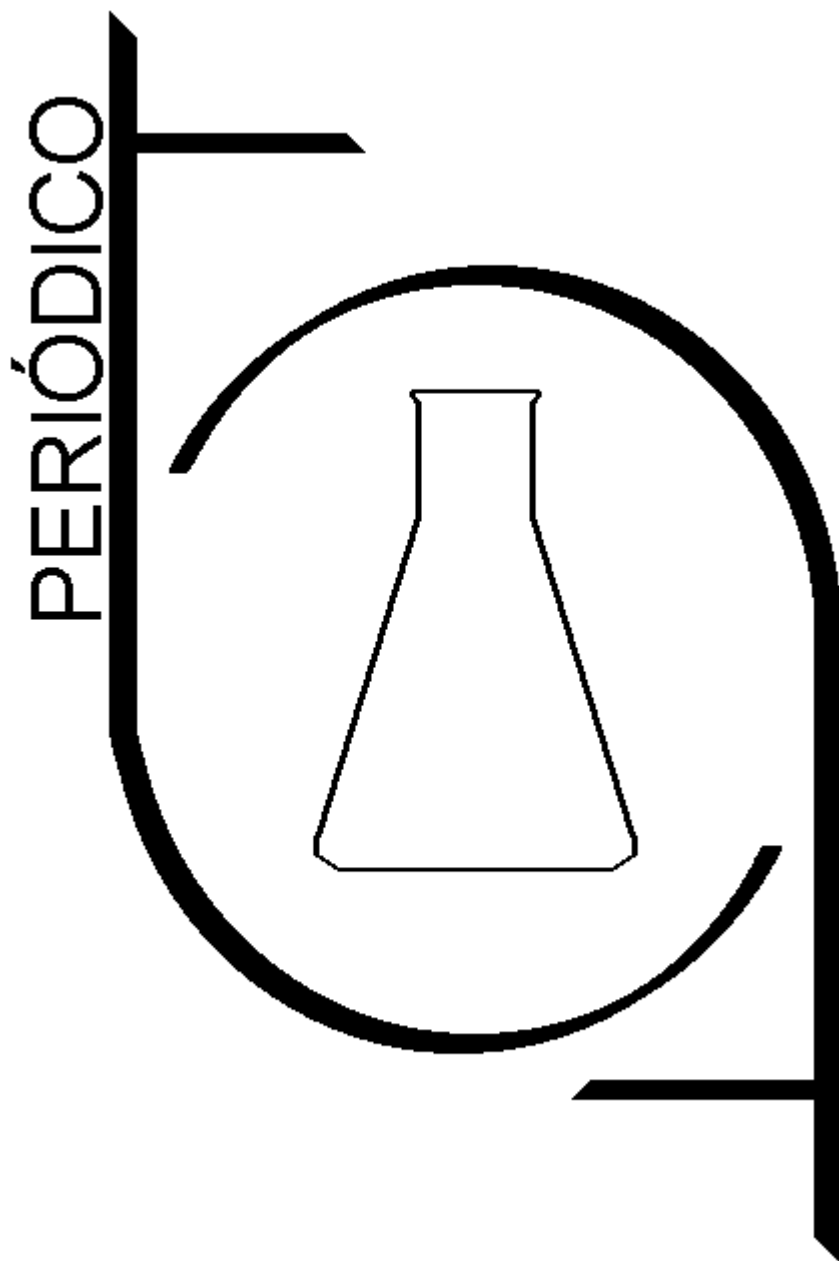


PERIÓDICO TCHÊ QUÍMICA

SOUTHERN BRAZILIAN JOURNAL OF CHEMISTRY



Volume 15

-

Número 30

-

2018 ISSN 2179-0302

Órgão de divulgação científica e informativa

www.periodico.tchequimica.com

PERIÓDICO TCHÊ QUÍMICA

SOUTHERN BRAZILIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

ISSN - 1806-0374 (Impresso) - ISSN - 1806-9827 (CD-ROM) - ISSN - 2179-0302 (Online)

Volume 15

Número 30 – 2018

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Periódico Tchê Química: órgão de divulgação científica e informativa [recurso eletrônico] / Grupo Tchê Química – Vol. 1, n. 1 (Jan. 2004)- . – Porto Alegre: Grupo Tchê Química, 2005 - Semestral.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

<<http://www.tchequimica.com>>

Descrição baseada em: Vol. 14, n. 28 (ago. 2017).

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

Bibliotecário Responsável

Ednei de Freitas Silveira

CRB 10/1262



PERIÓDICO TCHÊ QUÍMICA

SOUTHERN BRAZILIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Volume 15

Número 30 – 2018

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Comissão Editorial

Editores-chefe

- Dr. Luis Alcides Brandini De Boni,
deboni@tchequimica.com
- Dr. Eduardo Goldani,
goldani@tchequimica.com

Editores técnicos

- Ednei de Freitas Silveira
– *Bibliotecário Responsável*
- Dr. Francisco José Santos Lima,
lima@tchequimica.com, Brasil, UFRN.
- Dr. Carlos Eduardo Cardoso,
cardoso@tchequimica.com, Brasil, USS.
- Dr. Sérgio Machado Corrêa,
correa@tchequimica.com, Brasil, UERJ.

Corpo Editorial

Membros

- Teresa M. Roseiro Maria Estronca, Dr.,
roseiro@tchequimica.com, Portugal, UC.
- Monica Regina da Costa Marques, Dr.,
aguiar@tchequimica.com, Brasil, UERJ.
- Ketevan Kapatadze, Dr.,
kapatadze@tchequimica.com, Geórgia, ISU.
- Márcio von Mühlen, Dr.,
vonmuhlen@tchequimica.com, EUA, MIT.
- Élcio Jeronimo de Oliveira, Dr.,
elcio@tchequimica.com, Brasil, CTA.
- José Carlos Oliveira Santos, Dr.,
zecosufcg@tchequimica.com, Brasil, UFCG.

- Alcides Wagner Serpa Guarino, Dr.,
guarino@tchequimica.com, Brasil, UNIRIO.
- Roseli Fernandes Gennari, Dr.,
gennari@tchequimica.com, Brasil, USP.
- Rafael Rodrigues de Oliveira, Dr.,
oliveira@tchequimica.com, Brasil, Brava Biosciences.
- Lívio César Cunha Nunes, Dr.,
nunes@tchequimica.com, Brasil, UFPI.
- João Guilherme Casagrande Jr, Dr.,
casagrande@tchequimica.com, Brasil, EMBRAPA.
- Denise Alves Fungaro, Dr.,
fungaro@tchequimica.com, Brasil, IPEN.
- Murilo Sérgio da Silva Julião, Dr.,
juliao@tchequimica.com, Brasil, UVA.
- Amit Chaudhry, Dr.,
chaudhry@tchequimica.com, Índia, Panjab University.
- Hugo David Chirinos Collantes, Dr.,
chirinos@tchequimica.com, Peru, UNI.
- Carlos E. de Medeiros J., Dr.,
jeronimo@tchequimica.com, Brasil, PETROBRAS.
- Walter José Peláez, Dr.,
pelaez@tchequimica.com, Argentina, UNC.
- Rodrigo Brambilla, Dr.,
brambilla@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Joan Josep Solaz-Portolés, Dr.,
solaz@tchequimica.com, Espanha, UV.
- José Euzébio Simões Neto, Dr.,
simoese@tchequimica.com, Brasil, UFRP.
- Aline Maria dos Santos Teixeira, Me.,
santos@tchequimica.com, Brasil, UFRJ.
- César Luiz da Silva Guimarães, Me.,
guimaraes@tchequimica.com, Brasil, IBAMA.

- Daniel Ricardo Arsand, Dr., arsand@tchequimica.com, Brasil, IFSul.
- Paulo Sergio Souza, Dr., souza@tchequimica.com, Brasil, Fundação Osorio.
- Moisés Rômolos Cesário, Dr., romolos@tchequimica.com, França, ULCO.
- Vanessa Barbieri Xavier, Me., xavier@tchequimica.com, Brasil, PUCRS.
- Danyelle Medeiros de Araújo Moura, Me., moura@tchequimica.com, Brasil, UFRN.
- Gabriel Rubensam, Me., grubensam@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Masurquede de Azevedo Coimbra, Me., coimbra@tchequimica.com, Brasil, Sec. de Saúde do Estado - RS.
- Oana-Maria Popa, Me., popa@tchequimica.com, IPN, Romênia.
- Andrian Saputra, PhD., saputra@tchequimica.com, University of Lampung, Indonesia

* CAS (*Chemical Abstracts Service, a division of the American Chemical Society.*)

* OAIJ (*Open Academic Journals Index*)

Missão

O Periódico Tchê Química (PTQ) publica artigos de pesquisa originais, artigos de revisão, notas curtas (publicações científicas), revisões de livros, artigos de fórum, editoriais e entrevistas. Pesquisadores de todos os países são convidados a publicar nas páginas do PTQ.

A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.

Correspondências

Rua Anita Garibaldi, 359/603.

Bairro Mon't Serrat. CEP: 90450-001

Porto Alegre – RS. Brasil.

Skype: tchequimica

www.periodico.tchequimica.com

tchequimica@tchequimica.com

Periódico Tchê Química

ISSN - 1806-0374 (Print)

ISSN - 1806-9827 (CD-ROM)

ISSN - 2179-0302 (Online)

LCCN: 2010240735

Divulgação *on-line* em

<http://www.periodico.tchequimica.com>

<http://www.journal.tchequimica.com>

<http://www.tchequimica.com>

Esta revista é indexada e resumida pelo [CAS](#), [EBSCO](#), [Latindex](#), [Sumários](#), [Index Copernicus](#), [Scopus](#), [OAIJ](#), [CAB Abstracts](#), [Web of Science \(ESCI\)](#) e [Reaxys](#).

Índice

Artigo / Article

LEIROSE, Glauca Danielle; GRENIER-LOUSTALOT, Marie-Florence; OLIVEIRA, Arno Heeren

E. RES. INS. ON NAT. ING. (ERINI); UFMG, BRASIL.

ÁCIDO L(+)-TARTÁRICO: TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO, CRESCIMENTO ECONÔMICO E CONTROLE DE QUALIDADE

L-TARTARIC ACID: PRODUCTION TECHNOLOGY, ECONOMIC GROWTH AND QUALITY CONTROL

Página – 12

Artigo / Article

ROSA JUNIOR, L. DOS S.; ET AL.

UFPA, BRASIL.

ESTUDO SOBRE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE VAZÃO ECOLÓGICA PARA O GERENCIAMENTO DOS RECURSOS HÍDRICOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MARACAÇUMÉ

STUDY ON METHODS OF DETERMINATION OF AN ECOLOGICAL FLOW FOR THE MANAGEMENT OF WATER RESOURCES OF THE RIVER BASIN ON MARACAÇUMÉ RIVER

Página – 27

Artigo / Article

SIMÃO, L. A.; BÖGER, B.; DOMINGUES, M. J.; PERALTA-ZAMORA, G. P.; GOMES, C. E.; WAGNER, R.

UFPR - BRASIL

OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE PSICOATIVOS EM ÁGUA DE RIOS POR HPLC-DAD-FLD.

OPTIMIZATION AND VALIDATION OF SPE-HPLC-DAD-FLD METHOD FOR PSYCHOACTIVE DRUGS IN ENVIRONMENTAL MATRIX

Página – 48

Review / Revisão

ANDRADE JÚNIOR, F. P.; ALVES, T. W.e B.; LIRA, M. H. P. de; MENEZES, M. E. da S.; LIMA, I. O.

UFPB, UFCG, BRASIL.

Alternaria spp. EM ALIMENTOS: MICOTOXINAS, DANOS CELULARES E POSSÍVEIS RISCOS A SAÚDE

Alternaria spp. IN FOODS: MYCOTOXINS, CELLULAR DAMAGE AND POSSIBLE HEALTH RISK

Página – 19

Artigo / Article

JULIÃO, Murilo Sérgio da Silva; DA COSTA, Izabel Cristina Azevedo; BEZERRA, Ângela Cristina Sampaio

UEVA, BRASIL.

FATORES GERADORES DE MOTIVAÇÃO E DESMOTIVAÇÃO NOS LICENCIANDOS EM QUÍMICA DE UMA UNIVERSIDADE PÚBLICA NO NORDESTE BRASILEIRO

FACTORS GENERATORS OF MOTIVATION AND DEMOTIVATION IN THE UNDERGRADUATES OF CHEMISTRY OF A PUBLIC UNIVERSITY IN THE BRAZILIAN NORTHEAST

Página – 35

Artigo / Article

SALVO, Lígia Maria; SANTIAGO, Magda Regina; SILVA DE ASSIS, Helena Cristina

USP – BRASIL.

BIOMARCADORES COMO FERRAMENTA NA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL EM ECOSISTEMAS AQUÁTICOS SUSCETÍVEIS À CONTAMINAÇÃO POR PESTICIDAS

BIOMARKERS AS A TOOL TO EVALUATE ENVIRONMENTAL QUALITY OF AQUATIC ECOSYSTEMS SUSCEPTIBLE TO PESTICIDE CONTAMINATION

Página – 56

Artigo / Article

VIÉGAS, D. S. da S.; SILVA, L. M. S.; MARQUES, E. P. ;
MARQUES, A. L. B.

UFMA, BRASIL.

**OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE BIOGLICEROL:
PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA**

*BIOGLYCEROL ELECTROCHEMICAL OXIDATION:
TECHNOLOGICAL PROSPECTION*

Página - 65

Artigo / Article

ABRAMOVA, Irina E.; AGEYEVA, Nataliya A.; SHAPOVAL, Galina
N.; LYSENKO, Karina N.; SAMOFALOVA, Marina V.

ROSTOV STATE MEDICAL UNIVERSITY, RUSSIA.

**RÚSSIA-ÍNDIA: ADAPTAÇÃO DOS ESTUDANTES INDIANOS ÀS
UNIVERSIDADES RUSSAS NO CONTEXTO DO DIÁLOGO DE
CIVILIZAÇÕES E CULTURAS**

*RUSSIA-INDIA: INDIAN STUDENTS' ADAPTATION IN RUSSIAN
UNIVERSITIES IN THE CONTEXT OF THE DIALOGUE OF
CIVILIZATIONS AND CULTURES*

Página – 87

Revisão / Review

COSTA, E. P.; MELO, L. D. V.; SOARES, A. L. C.; PINTO, C. Cr.;
BARROSO, G. R.; SOUZA, G. A.; OLIVEIRA, J. C.; CARVALHO, D.
M.; OLIVEIRA, S. C.;

UFMG, BRASIL.

**EVOLUÇÃO TEMPORAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS NA SUB-
BACIA DA REPRESA DA PAMPULHA ENTRE 2006 E 2016**

*TEMPORAL EVOLUTION OF WATER QUALITY IN THE
PAMPULHA'S DAM WATERSHED BETWEEN 2006 AND 2016*

Página – 102

Artigo / Article

ROSA, M. S. L.; SILVA, IVES B.; C. L.; ARAÚJO, N. T. M.;
FIGUEIREDO, F. C.; SANTOS JUNIOR, J. R. DOS

UFPI, BRASIL.

**TRATAMENTO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO COM A
UTILIZAÇÃO DE SOLVENTES E MATERIAIS ADSORVENTES**

*TREATMENT OF LUBRICATING OIL USED WITH THE USE OF
SOLVENTS AND ADSORBENT MATERIALS*

Página – 127

Artigo / Article

PINTO, Carolina Cristiane; ALMEIDA, Katiane de Brito; OLIVEIRA,
Sílvia Corrêa;

IFSuL, BRASIL.

**AVALIAÇÃO ESPACIAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS DA
CALHA DO RIO DAS VELHAS, ESTADO DE MINAS GERAIS**

*SPATIAL EVALUATION OF THE WATER QUALITY FROM THE
VELHAS RIVER CHANNEL, IN THE STATE OF MINAS GERAIS*

Página – 75

Artigo / Article

PENIDO, D. L. A.; MARQUES, M. V. A.; MATOS, A. T.; COSTA, M.
T. M.; SILVÉRIO, Thiago H. R.;

UFMG, BRASIL

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DO
ESGOTO DOMÉSTICO BRUTO UTILIZADO NA
FERTIRRIGAÇÃO DE FORRAGEIRA**

*DOMESTIC SEWAGE EFFLUENT'S USED IN FERTIGATION OF
FORAGE PLANTINGCHEMICAL AND PHYSICAL
CHARACTERISTICS*

Página – 95

Artigo / Article

CAVALLARI, R. V.; DE LIMA, N. B.; SILVA, J. C. M.;
BERGAMASHI, V. S.; FERREIRA, J. C.

IPEN, BRASIL.

**PREPARAÇÃO DE SUPORTE DE CATALISADOR A PARTIR DE
BIOCARBONO**

PREPARATION OF CATALYST SUPPORT FROM BIO CARBON

Página – 115

Artigo / Article

WOODLAND, W. C.; SILVA, R. P.; FRANCISCO, W.;

UEOP. BRASIL.

**ELABORAÇÃO DE UM GUIA PARA RECUPERAÇÃO DE
COMPONENTES DE PILHAS USADAS: UM PROJETO COM
CONSCIÊNCIA AMBIENTAL E POSSIBILIDADE DE
EXPLORAÇÃO DE CONCEITOS CIENTÍFICOS NO ESTADO DO
TOCANTINS**

*ELABORATION OF A GUIDE FOR COMPONENTS' RECOVERY
OF USED BATTERIES: A PROJECT WITH ENVIRONMENTAL
CONSCIOUSNESS AND POSSIBILITY OF EXPLORATION OF
SCIENTIFIC CONCEPTS IN THE STATE OF TOCANTINS*

Página – 139

Artigo / Article

RUCHIN, Alexander B.

Mordovian State Nature Reserve, Russia.

OS EFEITOS DA ILUMINAÇÃO SOBRE O DESENVOLVIMENTO INICIAL DE ANFÍBIOS (AMPHIBIA: ANURA E CAUDATA)

THE EFFECTS OF ILLUMINATION ON THE EARLY DEVELOPMENT OF AMPHIBIANS (AMPHIBIA: ANURA AND CAUDATA)

Página – 152

Artigo / Article

STASZCZAK, I.; ROCHA, J. R. C.

UNESPAR, BRASIL.

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS MARÉS NOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PRESENTES NAS ÁGUAS DO RIO GUARAGUAÇU, PR

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF THE TIDES ON THE PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS PRESENT IN THE WATERS OF THE GUARAGUAÇU RIVER - PR

Página – 177

Artigo / Article

GULIYEVA, Esmira A.; SULEIMANOV, Gulmamed Z.

NAS of Azerbaijan , Azerbaijão.

SÍNTESE, ESTRUTURA E PROPRIEDADES TÉRMICAS DE CARBONILA DE RÊNIO CONTENDO DERIVADOS HETEROBIMETÁLICOS DE VANÁDIO (III)

SYNTHESIS, STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF RHENIUM CARBONYL CONTAINING HETEROBIMETALLIC DERIVATIVES OF VANADIUM (III)

Página – 193

Artigo / Article

PELAES, A. C. O.; BONFIM, S. A.; PALMIERI, H. E. L.; AULER, L. M. L. de A.; SILVA, M. J. de S. F.

CDTN/CNEN, BRASIL.

CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DE ÁGUAS DE NASCENTES URBANAS DO CÓRREGO TIJUCO, SUB-BACIA DO RIBEIRÃO DO ONÇA, REGIÃO CENTRO-NORTE DE BELO HORIZONTE

HYDROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF URBAN SPRING WATERS FROM TIJUCO STREAM, SUB-BASIN OF RIBEIRÃO DO ONÇA, CENTRAL-NORTH REGION OF BELO HORIZONTE

Página – 210

Artigo / Article

ESATELLES, J. L.; BEZERRA DA SILVA, H. E.; FARIAS, L. R.; PANERO, F. dos S.

UFRO, BRASIL.

AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO SOBRE O IGARAPÉ GRANDE EM BOA VISTA/RR

EVALUATION OF THE ENVIRONMENTAL IMPACTS OF THE DOMESTIC SEWAGE TREATMENT STATION ON THE GRANDE IGARAPÉ IN BOA VISTA /RR

Página – 160

Artigo / Article

PEREIRA, B. R.; DE CARVALHO, R. M. M.; CAETANO, S. T.

UNIVIÇOSA , BRASIL.

PRODUÇÃO DE COSMÉTICO A PARTIR DA GLICERINA DO BIODIESEL

COSMETIC PRODUCTION FROM GLYCERINE THE BIODIESEL

Página – 185

Artigo / Article

SILVA, Ana C. C. da; SOUZA, G. Luiz G. de; ROCHA, José R. Caetano da

UNESPAR, BRASIL.

AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DAS CONCENTRAÇÕES DO ÍON NITRATO EM RECURSOS HÍDRICOS DE PARANAGUÁ E PONTAL DO PARANÁ

SPECTROPHOTOMETRIC EVALUATION OF THE CONCENTRATIONS OF THE NITRATE ION IN WATER RESOURCES OF PARANAGUÁ AND PONTAL DO PARANÁ

Página – 201

Artigo / Article

CESARINO, E. C.; MULHOLLAND, D. S.; FRANCISCO, W.

UFTO, BRASIL.

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE BIOSORTIVA DA CASCA DE BARU (*Dipteryx alata*)

*DEVELOPMENT AND VALIDATION OF A SPECTROPHOTOMETRIC METHOD TO EVALUATE BIOSAFETY CAPACITY OF BARU (*Dipteryx alata*) PEELS*

Página – 221

Revisão / Review

DIAS, Kelly B.; BARREIROS, Ricardo M.

UNESP, BRASIL.**PRESERVANTES PARA MADEIRAS DE RÁPIDO
CRESCIMENTO – UMA REVISÃO***PRESERVATIVES FOR RAPID GROWTH TIMBER - A REVIEW***Página – 241****Artigo / Article**

H. H. Abdel-Razik, H. A. Almahyç Y. A. El-Badry

Damietta University, EGYPT**NOVAS TETRA (1,4-DITIIN)PORFIRAZINAS E SUAS
APLICAÇÕES COMO FOTOCATALISADORES PARA
PURIFICAÇÃO DE ÁGUAS: UMA ABORDAGEM PARA QUÍMICA
VERDE***NEW TETRA (1,4-DITHIN)PORPHYRAZINES AND THEIR
APPLICATION AS PHOTOCATALYSTS FOR PURIFYING
ENVIRONMENTAL WATERS: AN APPROACH TO GREEN
CHEMISTRY***Página - 259****Artigo / Article**

DIAS, Isabel Cristina Lopes

UFMA, BRASIL**PANORAMA DO GERENCIAMENTO DAS ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS NO ESTADO DO MARANHÃO***OVERVIEW OF GROUNDWATER MANAGEMENT IN THE STATE
OF MARANHÃO***Página - 277****Artigo / Article**KERBER, L.; MARIOTTI, P.; VOGNACH, L.; TASSINARY, J. A.;
STÜLP, S.**UNIVATES, BRASIL****AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA POR ALLIUM CEPA DE UM
EFLUENTE DE INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA SUBMETIDO A
TRATAMENTO POR MEMBRANA***ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION THROUGH ALLIUM CEPA
OF FOOD INDUSTRY EFFLUENT TREATED BY PROCESS
USING MEMBRANES***Página - 305****Artigo / Article**

TREVISAN, L.; FABRICIO, Daniel A. K.

IFRS, BRASIL.**AVALIAÇÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO NO ENSAIO DE
DUREZA BRINELL: GUM E MÉTODO DE MONTE CARLO***MEASUREMENT UNCERTAINTY EVALUATION OF BRINELL
HARDNESS TEST: GUM AND MONTE CARLO METHOD***Página – 252****Artigo / Article**

CAMPOS, A. F.; LUCENA, M. D. P. de

Universidade Federal Rural de Pernambuco, BRASIL**IDEIAS DOS ESTUDANTES SOBRE A NATUREZA ATOMÍSTICA
DA MATÉRIA***IDEAS OF STUDENTS ON THE ATOMISTIC NATURE OF
MATTER***Página – 268****Artigo / Article**MOURA, R. o R. d.; SILVA, I. S. da; SANTOS, J. C. C. dos;
MENEZES, M. Â. de B. C.; FERREIRA, C. A.**UFMF, UFSP, CNEN, BRASIL.****MONITORAMENTO DA QUALIDADE AMBIENTAL DAS ÁGUAS
SUPERFICIAIS DO RIO PINHEIROS, RMSP, BRASIL***MONITORING OF THE ENVIRONMENTAL QUALITY OF
SURFACE WATERS IN THE PINHEIROS RIVER, RMSP, BRAZIL***Página – 294****Revisão / Review**ANDRADE JÚNIOR, F. P. de; ALVES, T. W. B.; ROMANO, T. K. F.;
MEDEIROS, F. D..**UFCG, BRASIL****POTENCIAL ANTIBACTERIANO E ANTIFÚNGICO DE
EXTRATOS DE *Anacardium occidentale****ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL POTENTIAL OF EXTRACTS
OF *Anacardium occidentale****Página – 313**

Artigo / Article

SHINYSHEROVA, G. B.; YESSIMOV, B. K.; TULEUBAYEV, Z.; SEITBAYEV, K. Z.; SAGYNDUKOVA, S. Z.; DYUSSEKENOVA, A. B.

Kazakh N. P. U.. Republic of Kazakhstan

INFLUÊNCIA DO TREINAMENTO COGNITIVO - ATIVIDADE PRÁTICA DOS ESTUDANTES SOBRE A EFICIÊNCIA DA FORMAÇÃO PROFISSIONAL NO PROCESSO DE PRÁTICA DE CAMPO EDUCATIVO SOBRE BIOLOGIA

INFLUENCE OF TRAINING OF COGNITIVE - PRACTICAL ACTIVITY OF STUDENTS ON EFFICIENCY OF PROFESSIONAL TRAINING IN THE PROCESS OF EDUCATIONAL FIELD PRACTICE ON BIOLOGY

Página - 322

Artigo / Article

ALMEIDA, J. M. F.; SILVA, I. do N.; DAMASCENO JUNIOR, E.; FERNANDES, N. S.

UFRN, BRASIL.

MODIFICAÇÃO DA PERLITA EXPANDIDA COM ORTOFENANTROLINA PARA A FORMAÇÃO DE SÍTIOS ATIVOS PARA CORANTES ÁCIDOS: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

MODIFICATION OF EXPANDED PERLITE WITH ORTHOPHENANTHROLINE FOR FORMATION OF ACTIVE SITES FOR ACID DYES: PREPARATION AND CHARACTERIZATION

Página - 338

Artigo / Article

DA MAIA, B. I.; FUTAMI, A. H.; DE OLIVEIRA, M. A.

UNISOCIESC, BRASIL

REVESTIMENTO NANOCERÂMICO APLICADO EM TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

NANO CERAMIC COATING APPLIED IN SURFACE TREATMENTS

Página - 357

Artigo / Article

SEITOVA, S.; SMAGULOV, Y.; KHAIMULDANOV, Y.; ADILBAEVA, A.; TULYMSHAKOVA, G.; ADBYKARIMOVA, A.

Zhetysu State University - Republic of Kazakhstan.

REQUISITOS METODOLÓGICOS PARA A ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO INDEPENDENTE SOBRE TÉCNICAS DE PROGRAMAÇÃO NEURO-LINGÜÍSTICAS PARA DISCIPLINAS MATEMÁTICAS NA UNIVERSIDADE

METHODOLOGICAL REQUIREMENTS FOR THE ARRANGEMENT OF INDEPENDENT WORK ON NEURO-LINGUISTIC PROGRAMMING TECHNIQUES FOR MATHEMATICAL DISCIPLINES AT THE UNIVERSITY

Página - 330

Artigo / Article

DIAS, É. C.; SILVA, G. P. C. da; ALMEIDA, I. R.; FERNANDES, L. L.

UFPA, BRASIL.

PROPOSTA DE DIMENSIONAMENTO DE UM SISTEMA DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA PARA O BAIRRO DE ALGODOAL NO MUNICÍPIO DE ABAETETUBA - PARÁ

PROPOSAL FOR SIZING A WATER SUPPLY SYSTEM FOR ALGODOAL DISTRICT IN ABAETETUBA CITY - PARÁ

Página - 347

Revisão / Review

ANJOS, Q. Q. A.; SILVA, S. L. da C.; SILVA, D. C.; GUALBERTO, S. A.; SANTOS, F. R.; CARVALHO, M. G.; SOUSA, D. L.

UESBH, UFRRJ - BRASIL

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DA PARTE AÉREA DE CROTON TETRADENIUS (EUPHORBIACEAE) E A SUA BIOATIVIDADE SOBRE O AEDES AEGYPTI (DIPTERA: CULICIDAE), EM RELAÇÃO A DIFERENTES PERÍODOS DE COLETA

CHEMICAL COMPOSITION OF THE ESSENTIAL OIL OF THE CROTON TETRADENIUS (EUPHORBIACEAE) AERIAL PART AND BIOACTIVITY ON AEDES AEGYPTI (DIPTERA: CULICIDAE) IN RELATION TO DIFFERENT COLLECTION PERIODS

Página - 364

Artigo / Article

SAVINYKH Yu. V.; LANG L. D.

Tomsk P. U. RUSSIA. Vietsovetpetro, VIETNAM

NOVO POLÍMERO AQUOSO PARA RESERVATÓRIOS DE ALTA TEMPERATURA

NEW AQUEOUS POLYMER FOR HIGH-TEMPERATURE RESERVOIRS

Página - 380

Artigo / Article

TANIA, L.; SAPUTRA, A.

University of Lampung, INDONESIA

UTILIZANDO PLOTAGEM DE EQUAÇÃO BASEADA EM ANDROID COMO FERRAMENTAS PARA O ENSINO E APRENDIZAGEM DE ORBITAIS ATÔMICOS

USING ANDROID-BASED EQUATION PLOTTERS AS SUPPORTING TOOLS FOR TEACHING AND LEARNING ATOMIC ORBITALS

Página - 397

Artigo / Article

BRUNO-COLMENÁREZ, J.; ATENCIO R.; MORALES Z.

IVIC / Universidad del Zulia, VENEZUELA

CRYSTAL STRUCTURE AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF A ONE-DIMENSIONAL COORDINATION ORGANIC/INORGANIC HYBRID [(MoO₃)(biim)]_n

ANÁLISE DE ESTRUTURA CRISTALINA E SUPERFÍCIE HIRSHFELD DE UMA COORDENAÇÃO UNI-DIMENSIONAL HÍBRIDA ORGÂNICA/INORGÂNICA [(MoO₃)(biim)]_n

Página - 414

Artigo / Article

EVERTON, G. O.; TELES, A. M.; MOUCHREK, A. N.; MOUCHREK FILHO, V. E.

UFMA, BRASIL

EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E PONTENCIAL ANTIMICROBIANO DO ÓLEO ESSENCIAL DE LIMÃO TAHITI (*Citrus latifolia* Tanaka).

*EXTRACTION, CHEMICAL CHARACTERIZATION AND ANTIMICROBIAL POTENCY OF ESSENTIAL OIL OF TAHITI LEMON (*Citrus latifolia* Tanaka).*

Página - 428

Artigo / Article

SUPRAPTO, N.; ABIDAH, A.; DWININGSIH, K.; JAUHARIYAH, M. N R.; SAPUTRA; A.

U. N. S., INDONESIA

MINIMIZANDO O ERRO DE CONCEPÇÃO DA ENERGIA DE IONIZAÇÃO POR TESTE DE DIAGNÓSTICO DE TRÊS NÍVEIS

MINIMIZING MISCONCEPTION OF IONIZATION ENERGY THROUGH THREE-TIER DIAGNOSTIC TEST

Página - 387

Revisão / Review

NASCIMENTO, S. do; ANDRADE JÚNIOR, F. P. de; ALVES, T. W. B.; MENEZES, M. E. S.

UFCG, BRASIL

SEMENTES DE CHIA (*Salviahispanica* L.) COMO UM AGENTE NAPREVENÇÃO, TRATAMENTO E CONTROLE DE ALGUMAS DOENÇASCRÔNICAS: UMA REVISÃO

*SEEDS OF CHIA (*Salviahispanica* L.) AS AN AGENT IN PREVENTION, TREATMENT AND CONTROL OF SOME DISEASESCHRONICLES: A REVIEW*

Página - 402

Artigo / Article

SSKVORTSOV, A. A.; PSHONKIN, D. E.; LUK'YANOV, M. N.; RYBAKOVA, M. R.

Moscow Polytechnic University - RUSSIA.

DEFORMAÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO SOB INFLUÊNCIA DA CARGA ADICIONAL

DEFORMATIONS OF ALUMINUM ALLOYS UNDER THE INFLUENCE OF AN ADDITIONAL LOAD

Página - 421

Artigo / Article

SILVA, V. de C. B.; SIQUEIRA, E. P. de; ALVES, S. N., LIMA, L. A. R. dos S.

UFJF - BRASIL.

CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS E SEMIVOLÁTEIS DOS ÓLEOS DOS FRUTOS DE *Solanum lycocarpum* POR CROMATOGRAFIA GASOSA-ESPECTROMETRIA DE MASSAS

*CHARACTERISATION OF VOLATILE AND SEMI-VOLATILE COMPOUNDS OF OILS FROM *Solanum lycocarpum* FRUITS BY GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY*

Página - 438

Artigo / Article

SOUZA, M. C. de M.; SOUZA, L. Di.; CALDEIRA, V. P. da S.; SANTOS, A. G. D.; Beatriz, A.

UERN, UEMG, BRASIL.

ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS: EFEITOS DA INSATURAÇÃO E DA SÍNTESE COM AQUECIMENTO TÉRMICO, VIA ULTRASSOM E POR MICRO-ONDAS

FATTY ACID ESTERIFICATION: EFFECTS OF UNSATURATION AND SYNTHESIS WITH THERMAL HEATING VIA ULTRASON AND MICROWAVES.

Página - 447

Artigo / Article

YAMASHITA, O. M.; CARVALHO, R. V.; CARVALHO, M. A. C.; TIEPPO, R. C.; DALLACORT, R.

UEMG, BRASIL.

MOBILIDADE DE FLUMIOXAZIN EM ARGISSOLO DA AMAZÔNIA MERIDIONAL

MOBILITY OF FLUMIOXAZIN IN ARGISOL AT SOUTHERN AMAZON

Página - 473

Artigo / Article

SILVA, Julia Thais Bueno; ROCHA, Ketley Costa; CUBA, Renata Medici Frayne

PUCGO -, BRASIL

REMOÇÃO DE GLIFOSATO E TURBIDEZ EM MEIO AQUOSO POR MEIO DA CLARIFICAÇÃO COM TANFLOC

GLYPHOSATE AND TURBIDITY REMOVAL IN WATER CONDITIONS BY CLARIFICATION WITH TANFLOC

Página - 489

Artigo / Article

PONSANO, E. H. G.; PIRES, H. A.; OLIVEIRA, D. L.; GARCIA, A. F.

Unesp / UniSalesiano, BRASIL

TECNOLOGIA DE MEMBRANAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE PESCADO

MEMBRANE TECHNOLOGY FOR THE TREATMENT OF FISH INDUSTRY EFFLUENT

Página - 504

Artigo / Article

Yaser A. E.; Safaa N. A.

Taif University, SAUDI ARABIA. Ain Shams University, EGYPT

SÍNTESE DE NOVOS DERIVADOS DE BIOCIDAS N-ALQUILADOS DE QUINAZOLINA-4(3H)-ONA USANDO ATIVAÇÃO DE MICROONDAS

CONSTRUCTION OF SOME NOVEL BIOCIDAL N-ALKYLATED QUINAZOLINE-4(3H)-ONE DERIVATIVES USING MICROWAVE ACTIVATION

Página - 463

Artigo / Article

SILVA, L. M. S. da; VIÉGAS, D. S. da S.; MARQUES, E. P.; AZEVEDO, L. C. M. de; MARQUES, A. L. B.

UFMA, BRASIL.

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM GASOLINA APÓS PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO

ANALYTICAL PROCEDURES FOR DETERMINING METALS IN GASOLINE AFTER PRE-TREATMENT ACID

Página - 480

Artigo / Article

SANTOS, A. B.; DIAS, É. C.; SILVA, G. P. C.; RIBEIRO, R. P.; SILVA, A. M.

UFPA - BRASIL

VOLUME DE ÁGUA PERDIDO EM SAA, NA REGIÃO NORTE E CENTRO-OESTE

LOST WATER VOLUME IN WATER SUPPLY SYSTEM, IN NORTH AND CENTRAL WEST REGION

Página - 497

Artigo / Article

BUYANKIN, Viktor M.

Bauman Moscow State Technical University - Russia.

NEUROIDENTIFICAÇÃO COM AUTOCORREÇÃO NEURAL PARA GARANTIR A OPERAÇÃO DO CICLO ATUAL DO MOTOR ELÉTRICO COM AS CARACTERÍSTICAS ESTÁTICAS E DINÂMICAS DESEJADAS

NEUROIDENTIFICATION WITH NEURO-SELF TUNING TO ENSURE THE OPERATION OF THE CURRENT LOOP OF THE ELECTRIC DRIVE WITH THE DESIRED STATIC AND DYNAMIC CHARACTERISTICS

Página - 513

Artigo / Article

KONESEV, S. G.; KHLIUPIN, P. A.; GREB, A. V.; KONDRATIEV, E. Y.

Ufa State Petroleum Technological University, Russia

TECNOLOGIA DE INDUÇÃO NA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO DE ALTA VISCOSIDADE NO CAMPO DE TAZOVSKOYE

INDUCTION TECHNOLOGY IN HIGH-VISCOSITY OIL PRODUCTION AT TAZOVSKOYE FIELD

Página - 520

Artigo / Article

NOSOVA, Olga V.; KARMANOVSKAYA, Natalya V.; GALISHEVSKAYA, Victoria V.

State Industrial Institute, Russia

ESTUDO DOS FLUXOS DE ÁGUA DO CICLO TECNOLÓGICO DA ÁGUA E ÁGUAS RESIDUAIS DA PRODUÇÃO METALÚRGICA NO QUE SE REFERE AO CONTEÚDO DA POLUIÇÃO

THE STUDY OF WATER FLOWS OF TECHNOLOGICAL WATER CYCLE AND WASTEWATER OF METALLURGICAL PRODUCTION CONCERNING POLLUTION CONTENT

Página - 550

Artigo / Article

SYZRANTSEV, Vladimir N.; CHELOMBITKO, Sergey I.; GAMMER, Maxim D.

Tyumen Industrial University, Russia

O USO DE TRABALHOS DE LABORATÓRIO VIRTUAL NO ESTUDO DE DISCIPLINAS DE ENGENHARIA DE TREINAMENTO DE PETRÓLEO E GÁS

THE USE OF VIRTUAL LABORATORY WORKS IN THE STUDY OF ENGINEERING DISCIPLINES OF OIL AND GAS TRAINING

Página - 563

Artigo / Article

SIETKAZIEV, Adeubai S.; KULKAEVA, Laura A.; SHINYSHEROVA, Gaziza B.

Taraz State University, Republic of Kazakhstan

FUNDAMENTO PARA TECNOLOGIAS DE LAVAGEM DE SOLO DE ÁGUA PELO REGULAMENTO DE CRESCIMENTO

RATIONALE FOR WATER SOIL WASHING TECHNOLOGIES BY GROWTH REGULATION

Página - 578

Artigo / Article

DOSSA, A. B.; SILVA, Y. P.

UPF, BRASIL

FÁRMACOS ANTI-HIPERTENSIVOS: AÇÃO NO ORGANISMO E A CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

ANTI-HYPERTENSION DRUGS: ACTION IN THE ORGANISM AND ENVIRONMENTAL CONTAMINATION

Página - 527

Artigo / Article

PIROGOV, Sergey P.; CHERENTSOV, Dmitry A.

Tyumen Industrial University - Russia.

PESQUISA CIENTÍFICA USANDO O PACOTE DE SOFTWARE DE APLICAÇÃO MATLAB

SCIENTIFIC RESEARCH USING THE APPLICATION SOFTWARE PACKAGE MATLAB

Página - 556

Artigo / Article

IVANOVA, Izabella K.; DIAKONOV, Afanasii A.; SEMENOV, Matthew Egorovich; KORYAKINA, Vladilina V.

ANEFU, Russia

MORFOLOGIA E CINÉTICA DA DISSOLUÇÃO DE CERA DE PETRÓLEO EM SISTEMAS DE HIDROCARBONETOS

MORPHOLOGY AND KINETICS OF PETROLEUM WAX DISSOLUTION IN HYDROCARBON SYSTEMS

Página - 570

Artigo / Article

RABAT, O. Zh.; ABSAMETOV, D.; KUNELBAYEV, M. M.; HASANOV, E. L.; MYKHALEVSKIY, D. V.; ABDRAHITOVA, R. N.; SALNIKOVA, Y. I.

Kazakh State W. T. T. University, Republic of Kazakhstan.

CÁLCULO DE DESEMPENHO DA UNIDADE DE AQUECIMENTO DE ÁGUA SOLAR EM UM POSTO DE GASOLINA

PERFORMANCE CALCULATION OF SOLAR WATER HEATING UNIT AT A PETROL FILLING STATION

Página - 589

Artigo / Article

KHOKHLOV, A. L.; GLUSHCHENKO, A. A.2; SALAKHUTDINOV, I. R.; PROSHKIN, E. N.; MARIN, D. M.

Ulyanovsk State Agrarian University, Russia

JUSTIFICATIVA TEÓRICA DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DE UM HIDROCICLONE SOBRE O GRAU DE LIMPEZA DAS IMPUREZAS INSOLÚVEIS DOS ÓLEOS USADOS

THEORETICAL JUSTIFICATION OF INFLUENCE OF GEOMETRICAL PARAMETERS OF A HYDROCYCLONE UPON THE DEGREE OF CLEANING OF THE USED OILS FROM THE INSOLUBLE IMPURITIES

Página - 599

Artigo / Article

RABAT, Ondabek Zh.; SALMANOVA, Alina N.

Goncharov Kazakh Autom. Road Ac., Republic of Kazakhstan

PESQUISA EXPERIMENTAL DAS CARACTERÍSTICAS DE BRITADORES COM MECANISMO DE TRABALHO DE MOVIMENTAÇÃO CICLOIDAL

EXPERIMENTAL RESEARCH OF CHARACTERISTICS OF CRUSHERS WITH CYCLOIDAL MOTION OF WORKING BODIES

Página - 627

Artigo / Article

SANTOS, J. H. M.; SANTOS, P. C. M.; VIEIRA, F. T.; FABRIS, J. D.; REIS, A. B.; DA SILVEIRA, J. V W;

UFVJ, BRASIL

CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA CINÉTICA DE SEDIMENTAÇÃO DE REJEITO DA INDÚSTRIA DE MINÉRIO DE FERRO

CHARACTERIZATION AND STUDY OF THE KINETICS OF SEDIMENTATION OF REJECT OF THE IRON ORE INDUSTRY

Página - 647

Artigo / Article

ZHURAVLEVA, Olga V.; SUKHOVA, Maria G.; KARANIN, Andrey V.; MALKOV, Peter Yu.

Gorno-Altai - Russia

SUSTENTABILIDADE RELATIVA DOS ECOSISTEMAS TRANSFRONTEIROS DE ALTAIE

RELATIVE SUSTAINABILITY OF THE ALTAI TRANSBORDER ECOSYSTEMS

Página - 660

Artigo / Article

UNASPEKOV, B. A. ; BAZAROV, R.; AUELBEKOV, S. S.; IRGIBAEV, T. I.; SEITKAZINOV, O. D.; KYZYLBAEV, N. K.

K. N. R. T. Uni. of K.I. Satpayev, Republic of Kazakhstan

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NO REVESTIMENTO E OTIMIZAÇÃO DO TRABALHO TÉRMICO DA UNIDADE

NUMERICAL SIMULATION OF HEAT TRANSFER PROCESSES IN LINING AND OPTIMIZATION OF HEAT WORK OF THE UNIT

Página - 609

Artigo / Article

DIAS, Kelly Bossardi; BARREIROS, Ricardo Marques

UEP - BRASIL.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CRUDE TALL OIL

CHEMICAL CHARACTERIZATION OF TALL OIL

Página - 640

Artigo / Article

LIMA, Francisco José Santos; COSTA, Luiz Henrique Medeiros da; SILVA, Ademir Oliveira da

UFRN, BRASIL.

POLARIZABILIDADES ELETRÔNICAS DO ACETATO DE URANILA DIHIDRATADO UO₂(H₃CCOO)₂.2H₂O EM SOLUÇÃO AQUOSA

ELECTRONIC POLARIZABILITIES OF DIHYDRATED URANYL ACETATE UO₂(H₃CCOO)₂.2H₂O IN AQUEOUS SOLUTION

Página - 653

Artigo / Article

YAKUBOVSKAYA, Svetlana V.; KRASOVSKAYA, Nina I.; SILNITSKAIA, Nataly Y.

Tyumen Industrial University - Russia.

SIMULAÇÃO DO ESTADO DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA TUBOS FLEXÍVEIS LONGOS

SIMULATION OF THE STRESS-STRAIN STATE FOR LONG-LENGTH FLEXIBLE PIPES

Página - 670

Artigo / Article

GAVRYUSHIN, Sergey S.; SKVORTSOV, Pavel A.; SKVORTSOV, Arkady A.

Bauman Moscow State Technical University, Russia

OTIMIZAÇÃO DO TRANSDUTOR DE PRESSÃO DE SEMICONDUTORES COM ELEMENTO SENSÍVEL BASEADO NA ESTRUTURA DE "SILÍCIO SOBRE SAFIRA"

OPTIMIZATION OF SEMICONDUCTOR PRESSURE TRANSDUCER WITH SENSITIVE ELEMENT BASED ON "SILICON ON SAPPHIRE" STRUCTURE

Página - 678

Artigo / Article

CHIRINOS, Hugo D.*; BARRA, Julio A.; CRUZ, Denis D.; HUALLPAMAYTA, Giuseppe M.

Universidad Nacional de Ingeniería, Perú

MELHORA DOS PARÂMETROS DE TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO MISTURAS: ÓLEO DE PEIXE CRU E ÓLEOS RESIDUAIS

IMPROVEMENT OF THE TRANSESTERIFICATION PARAMETERS USING OIL BLENDS: CRUDE FISH OIL & FRYING OIL

Página - 696

Artigo / Article

KURCHAEVA, E. E.; MANZHEISOV, V. I.; MAKSIMOV, I. V.; PASHCHENKO, V. L.; CHURIKOVA, S. Y.; GLOTOVA, I. A.

University named after Emperor Peter the Great, Russia

ABORDAGENS BIOTECNOLÓGICAS NO PROCESSAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS SECUNDÁRIAS DA INDÚSTRIA DE CARNE

BIOTECHNOLOGICAL APPROACHES IN PROCESSING OF SECONDARY RAW MATERIALS OF MEAT INDUSTRY

Página - 717

Artigo / Article

CHIRINOS COLLANTES, H. D.; PEREZ ALARCON, R. J.

Universidad Nacional de Ingeniería, Peru

OTIMIZAÇÃO DOS PARAMETROS DE PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE UM CATALIZADOR DE DUAS VIAS La₂O₃/Cu/Al

OPTIMIZATION PROCESS PARAMETERS TO OBTAINED TWO-WAY CATALYST LA₂O₃/CU/AL

Página - 734

Artigo / Article

AFANASYEV, Sergey A.; AFANASYEV, Mikhail S.; FESHCHENKO, Valery S.; LVOV, Sergey A.; ZHUKOV, Alexander O.

Inst. of Astronomy of the Russian Academy of Sciences, Russia.

PROJETO DE TRANSDUTOR DE PRESSÃO DE SEMICONDUTOR DE DIAMANTE

DESIGN DIAMOND SEMICONDUCTOR PRESSURE TRANSDUCER

Página - 687

Artigo / Article

CAPARICA, R.; MACENA, J. C.; CAMARGO, L. E. A.

Bauman Moscow State Technical University - Russia.

NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS: SORO ALBUMINA BOVINA COMO ALTERNATIVA POLIMÉRICA.

ALBUMIN NANOPARTICLES: AN INTERESTING ALTERNATIVE FOR THE CONTROLLED RELEASE OF DRUGS

Página - 705

Artigo / Article

AKUPOV, R. F.; MUKHAMETSHIN, V. S.; TYNCHEROV, K. T.

Ufa State Petroleum Technological University, Russia

MODELO DE FILTRAGEM DE CONE DE ÓLEO EM UM RESERVATÓRIO DE ÁGUA INFERIOR

FILTRATION MODEL OF OIL CONING IN A BOTTOM WATER-DRIVE RESERVOIR

Página - 725

Instructions

Página - 740

Links

Página - 745



ÁCIDO L(+)-TARTÁRICO: TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO, CRESCIMENTO ECONÔMICO E CONTROLE DE QUALIDADE



L-TARTARIC ACID: PRODUCTION TECHNOLOGY, ECONOMIC GROWTH AND QUALITY CONTROL

LEIROSE, Glaucia Danielle^{1*}; GRENIER-LOUSTALOT, Marie-Florence²; OLIVEIRA, Arno Heeren¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Nuclear, Escola de Engenharia, Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, cep31270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil (fone: +55 313409 6684)

³European Research Institute on Natural Ingredients (ERINI) - 4, Traverse Dupont, Grasse, France

* Autorcorrespondente
e-mail: danileirose@gmail.com

Received 06 October 2017; accepted 02 November 2017

RESUMO

Substâncias naturais são a base de diversos tipos de indústrias e representam um mercado em crescimento. O estudo destes produtos e desenvolvimento de métodos analíticos devem acompanhar esse crescimento para assegurar a qualidade e procedência aos consumidores. Um exemplo a ser discutido é do ácido L(+)-tartárico, um composto orgânico de forma molecular $C_4H_6O_6$. Este ácido orgânico é amplamente aplicado na indústria do vinho, alimentícia e farmacêutica. Ele é obtido naturalmente através da fermentação de frutas, especialmente uva e tamarindo. Sinteticamente, existem duas formas de obter ácido L(+)-tartárico em escala industrial. Ele pode ser sintetizado pela reação do anidrido maleico com peróxido de hidrogênio, sendo este primeiro um produto derivado do petróleo. E por síntese biotecnológica, na qual o ácido cis-epóxissuccínico, também derivado do petróleo, é convertido em L(+)-ácido tartárico por meio de uma enzima. O mercado do ácido tartárico está em crescimento e é considerado promissor. Atualmente, há uma ausência de legislação e normas específicas que permitam diferenciar e qualificar o ácido tartárico de acordo com sua origem. Este vácuo legal impossibilita a garantia de qualidade para o consumidor. E como as aplicações do ácido tartárico chegam diretamente ao consumidor, seja por alimentos ou produtos de higiene, esta falta de segurança é motivo de grande preocupação.

Palavras-chave: *ácido orgânico, método de produção, produto natural, segurança alimentar*

ABSTRACT

Natural substances are the basis of many types of industries and represent a growing market. The study of these products and the development of analytical methods should accompany this growth to ensure quality and provenance to consumers. An example to be discussed is the L(+)-Tartaric acid, an organic compound of molecular formula $C_4H_6O_6$. This organic acid is widely applied in wine, food and pharmaceutical industry. It is obtained naturally through the fermentation of fruits, especially grape and tamarind. Synthetically, there are two ways of obtaining L(+)-tartaric acid on industrial scale. It can be synthesized by the reaction of maleic anhydride with hydrogen peroxide, which is derived from petroleum byproducts. And by biotechnological synthesis, in which cis-epoxysuccinic acid, also derived from petroleum, is converted into L(+)-tartaric acid by hydrolase enzyme. The market for tartaric acid is growing and is considered promising. Currently, there is a lack of legislation and specific rules that allow classification of tartaric acid according to its origin. This legal vacuum precludes quality assurance for the consumer. This lack of safety is a matter of great concern as applications of tartaric acid come directly to final consumer.

Keywords: *organic acid, production method, natural product, food safety*

INTRODUÇÃO

O ácido L(+)-tartárico é um ácido orgânico natural encontrado em polpas de fruta, principalmente uva e tamarindo. Ele é um importante ácido do vinho e muito utilizado na indústria alimentícia como acidulante e conservante. Este composto pode ser produzido naturalmente a partir da fermentação das frutas onde é encontrado ou através de síntese. Sua nomenclatura oficial é ácido 2,3-dihidroxitbutanodioico, sendo sua fórmula molecular $C_4H_6O_6$ (Kassaian, 2000). A estrutura deste ácido está representada na figura 1.

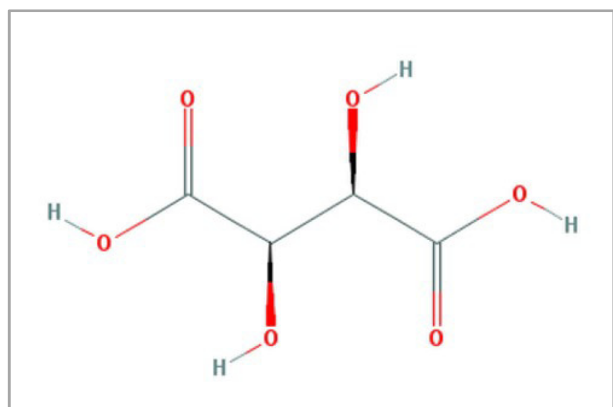


Figura 1. Estrutura do ácido L(+)-tartárico.

O ácido tartárico apresenta dois grupos de hidroxila (OH) e dois grupos carboxílicos (COOH). Este composto é estável e, quando isolado, é um sólido cristalino branco, inodoro e solúvel em água. Devido ao seu pH próximo a 1,6, este ácido apresenta forte paladar ácido (Kassaian, 2000; Blair, 2000).

Outra importante característica do ácido tartárico é a presença de dois centros quirais com os mesmos substituintes, assim, quatro estereoisômeros são possíveis para este composto. Os enantiômeros ácido L(+)-tartárico e ácido D(-)-tartárico desviam o plano de vibração da luz polarizada, ou seja, são opticamente ativos. Eles apresentam propriedades físico-químicas similares e mesmo valor de rotação específica, mas de sinais opostos. O ácido L(+)-tartárico tem rotação específica entre $+11,5^\circ$ e $+13,5^\circ$, em solução aquosa a $20^\circ C$ (Basaran, 2006; Solomons, 2012).

TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO

Existem basicamente três métodos de

obtenção do ácido tartárico: produção natural como um subproduto do vinho, síntese química e síntese biotecnológica.

2.1 Produção Natural

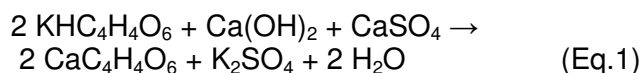
As substâncias de partida para a produção natural do ácido L(+)-tartárico provém de resíduos da vinificação. Normalmente, o ácido tartárico está presente como um sal, sendo o mais comum o bitartarato de potássio ($KHC_4H_4O_6$), seguido, em menor quantidade, do tartarato de cálcio ($CaC_4H_4O_6$) (Blair, 2000). Subprodutos do vinho são classificados de acordo com a sua formação e concentração de bitartarato de potássio, como descrito na tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos subprodutos do vinho.

Subproduto	Concentração de bitartarato de potássio	Formação
Tártaro bruto	80-90%	Parede dos recipientes de fermentação
Borra	19-38%	Fundo dos recipientes de fermentação
Borra seca	55-70%	Borra tratada
Bagaço de uva	-	Esmagamento da uva

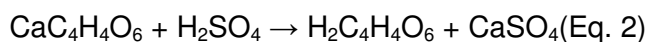
Fonte: Kassaian, J.-M. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.

A preparação do subproduto consiste basicamente em ebulição com água, filtração e cristalização do líquido destilado. Em seguida, é realizada uma etapa de secagem, na qual o material é aquecido até 160° por cerca de duas horas. Em seguida, a produção de ácido L(+)-tartárico inicia-se com a formação do tartarato de cálcio. Solução de hidróxido de cálcio e sulfato de cálcio são adicionados lentamente ao bitartarato de potássio bruto, Equação 1. O tartarato de cálcio formado apresenta baixa solubilidade em água ($0,525g.L^{-1}$, $20^\circ C$), possibilitando a precipitação do produto (Considine, 2005).



A separação do tartarato de cálcio da

solução é feita por centrifugação. Os cristais precipitados são retirados e a solução residual é tratada. Por fim, o tartarato de cálcio é convertido em ácido tartárico por tratamento com ácido sulfúrico 5% em excesso, Equação 2.



O sulfato de cálcio formado é insolúvel em água e é separado por filtração. A solução de ácido tartárico é concentrada e resfriada lentamente para cristalização e, em seguida, os cristais são secos. O produto obtido apresenta pureza de 99,9%, aproximadamente.

Outros sais do ácido tartárico de valor econômico e aplicabilidade são produzidos em escala industrial, sendo os principais o tartarato de sódio e potássio ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) e o bitartarato de potássio ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) (Blair, 2000). Na figura 2 o diagrama agrupa as etapas básicas da produção do ácido tartárico e seus principais sais.

2.2 Síntese química

Uma rota sintética para produção do ácido tartárico em grande escala para propósitos comerciais foi descrita por Church em 1951. Esta síntese é realizada a partir do ácido maleico, que é uma substância derivada do petróleo. Ela consiste na hidroxilação do ácido maleico com peróxido de hidrogênio, na presença do ácido tungstíco (H_2WO_4) como catalisador, (Church, 1951). O composto intermediário formado, ácido cis-epóxi succínico, é hidrolisado para a formação do ácido tartárico. A solução formada é concentrada e o produto é cristalizado em baixa temperatura, obtendo-se ácido L(+)-tartárico de alta pureza.

2.3 Síntese biotecnológica

Uma segunda forma de obtenção do ácido tartárico a partir do ácido cis-epóxi succínico é através da sua fermentação. Uma enzima capaz de hidrolisar o grupo epóxi do ácido epóxi succínico é adicionada neste processo. Ela pode ser proveniente de diversas espécies como *Nocardia*, *Acetobacter*, *Corynebacterium*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Rhizobium*, *Pseudomonas* e *Rhodococcus* (Rosenberg, 1999; Li, 2010; Wang, 2013). As vantagens desta forma de produção é seu baixo custo, abundância do ácido epóxi succínico e alta seletividade da biotransformação em ácido L(+)-

tartárico (Wang, 2014). Neste método um microrganismo é incubado em meio de cultura e adiciona-se uma solução de ácido cis-epóxi succínico. A enzima hidrolase ácido cis-epóxisuccínico catalisa a hidrólise do ácido cis-epóxisuccínico racêmico para a forma ácido L(+)-tartárico. Cloreto de cálcio ou outro sal de cálcio é adicionado à solução, caso ela já não contenha cálcio. Os cristais de tartarato de cálcio formados são separados por filtração. A recuperação do tartarato em ácido tartárico é realizada em uma resina de troca iônica (Kamatani, 1976).

APLICAÇÕES

O ácido L(+)-tartárico é uma substância amplamente utilizada na indústria. Os principais ramos da indústria que fazem uso deste composto são o alimentício e o farmacêutico. Ele é um importante controlador de acidez e colabora no controle de microrganismos (Blair, 2000).

A aplicação mais usual do ácido L(+)-tartárico é na produção de vinho. Dentre os ácidos orgânicos presentes no vinho, ele é o mais forte (Fernandes, 2006). Este ácido influencia diretamente no pH e características sensoriais do vinho. Mesmo estando presente naturalmente nas uvas em forma salificada, ele pode ser adicionado no processo de produção. Em grande quantidade, o ácido tartárico concede aspereza e adstringência ao vinho; já em concentrações adequadas, é responsável pela sua fineza ácida (Rizzon, 2001).

Continuando na indústria alimentícia, o ácido L(+)-tartárico e seus sais são usados como intensificadores de sabor, especialmente em sabores de uva. Na panificação, ele é utilizado como fermento. O ácido reage com o bicarbonato de sódio e libera dióxido de carbono gasoso, provocando o crescimento de massas e misturas, sem a necessidade de adição de culturas de leveduras (United States Department of Agriculture, 2011). Já em bebidas carbonatadas, ele é utilizado como regulador de acidez. Ademais, o ácido tartárico pode ser usado como conservante, estabilizador, antiaglomerante e espessante. Os produtos nos quais se pode encontrá-lo são os mais diversos, por exemplo: sobremesas, sucos artificiais, balas, geleias, frutas e vegetais em conserva, goma de mascar e chocolate em pó (Perumalla, 2011).

Outra área industrial que utiliza a

combinação de produtos tartáricos e bicarbonato de sódio é a farmacêutica; eles são adicionados em produtos efervescentes (Shirsand, 2010). Em produtos de higiene o ácido tartárico é encontrado em shampoos e hidratantes corporais (Yalcin, 2008). Em menor escala, ele é usado na fabricação de cimento, gesso e produtos têxteis (Bishop, 2006). Na síntese orgânica, este ácido é utilizado em separações enantiosseletivas e em formações de complexos com metais (Yeung, 2014; Zappoli, 1996).

ASPECTOS ECONOMICOS

O mercado do ácido L(+)-tartárico é considerado em crescimento e promissor. A produção de vinhos representa a maior parte da aplicação desta substância, seguido do uso como emulsificantes e produtos farmacêuticos. A Europa é o maior mercado consumidor do ácido tartárico, seguido do Estados Unidos em segundo e Ásia em terceiro (IHS, 2010). Sendo a Europa a região com os maiores produtores de vinho, esse amplo consumo era esperado. Não foram encontrados dados de produção e/ou consumo de ácido tartárico no Brasil.

No início dos anos 2000 a estimativa de produção mundial deste ácido era de 58.000 toneladas. Já a do seu sal, bitartarato de potássio, era de 20.000 toneladas. A demanda mundial deste produto, somente em bebidas e alimentos, foi de cerca de 28.000 toneladas em 2010. Enquanto na América Latina foi esperado um consumo acima de 10.000 toneladas no mesmo ano. A expectativa de crescimento do mercado global do ácido tartárico foi de aproximadamente 2,25%, no período de 2001 a 2010. Novos índices apontam que, dos anos de 2009 a 2014, o consumo global do ácido tartárico e seus derivados cresce a uma taxa anual de 3,4%. Uma projeção ascendente do mercado global do ácido tartárico é esperada até 2020, com crescimento do mercado em todas as áreas industriais (IHS, 2010; Grand View Research, 2015).

Outro ponto importante do comércio do ácido tartárico é com relação a sua forma de produção. Atualmente, o ácido tartárico sintético está formando um mercado estável, especialmente na Europa. A China é um maciço fabricante deste produto, ela representa 35% da produção mundial. Sendo que cerca de 33% da produção da China é importada para a União Europeia. Mesmo com o crescimento de

consumo do ácido tartárico, produtores europeus têm visto sua porção no mercado da União Europeia diminuir, segundo dados de uma empresa francesa. Essa mudança no mercado resulta na modificação do preço. Ácido tartárico sintético custa menos que o obtido naturalmente, e a diferença nestes valores tem se acentuado com os anos. Existe uma tendência no aumento do preço do ácido tartárico europeu, geralmente obtido de forma natural comparado ao ácido de origem chinesa, de produção majoritariamente sintética. Ademais, o anidrido maleico, matéria prima do ácido tartárico, é uma substância subsidiada na China.

4.1 Regulamentação

Na Europa, o órgão *European Economic Community* (EEC) autoriza o uso de ácido tartárico nos alimentos quando produzido naturalmente. Neste caso, assume-se que esta substância é obtida a partir de plantas (889/2008 EEC, 2008). Critérios de pureza e qualidade do ácido tartárico foram definidos pela *Commission Directive 2008/84/EC* (2008).

Na tentativa de regulamentar as importações do ácido tartárico e reduzir a desigualdade de preço entre o ácido tartárico natural e sintético, medidas foram tomadas pelo Tribunal Geral da União Europeia. A imposição de taxas nos produtos tartáricos atingiu principalmente aqueles provenientes da China (Council of the European Union, 2012).

Nos Estados Unidos o órgão regulatório *US Food and Drug Administration* se refere ao ácido tartárico como uma substância não agrícola, permitida como ingrediente em produtos processados rotulados como “orgânicos” ou “feito com orgânicos”. Além disso, ele é descrito como “componente não sintético” se feito a partir de vinho de uvas; e como “substância sintética permitida” se produzido a partir do ácido maleico. Em 2006, este mesmo órgão concluiu que o ácido L(+)-tartárico produzido por conversão do anidrido maleico através de ação enzimática é semelhante ao produzido naturalmente, sendo permitido seu uso para as mesmas aplicações que o natural (U.S. Food and Drug Administration, 2006).

Em âmbito internacional, a *Codex Alimentarius* regulamenta o uso do ácido tartárico. Desenvolvida por uma comissão que envolve a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) da

Organização das Nações Unidas (ONU) e a Organização Mundial da Saúde (OMS), a *Codex Alimentarius Commission* estabelece uma série de padrões e códigos de conduta relativos a alimentos, sua produção e segurança alimentar (Food Chemical Codex, 1992) As funções por eles descritas para o ácido tartárico são: regulador de acidez, antioxidante, emulsificante, preservante, umectante, antiaglomerante e outros.

O *International Oenological Codex* descreve os produtos usadas na fabricação e conservação de vinhos, dentre eles está o ácido tartárico. É detalhado o limite de solubilidade, rotação específica, volatilidade, impurezas orgânicas e nível de metais traços, oxalatos e sulfatos para permissão do seu uso em vinhos (International Oenological Codex, 2007).

No Brasil, o ácido tartárico é um aditivo permitido pela Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), porém nenhum detalhe sobre sua produção e controle foi encontrado em regulamentações.

CONTROLE DE QUALIDADE

Métodos de controle de qualidade para o ácido L(+)-tartárico estão definidos na *Codex Alimentarius Commission*. Entretanto, esses métodos não são capazes de distinguir a origem deste produto, não garantindo a procedência natural/orgânica. Devido ao alto grau de pureza do ácido L(+)-tartárico, não importando sua origem, a diferenciação entre natural e sintético não é trivial. A busca por impurezas como indicativo da forma de produção é dificultada devido a sua concentração em nível de traços ou ultra-traços, ou até mesmo ausência (Serra, 2005).

Análise de multi-isótopos por espectrometria de massas de razões isotópicas (IRMS) é bem conhecida e definida para controle de adulteração de diversos alimentos, como vinho, carne bovina, queijo, leite, café, chá e suco de laranja (Cordella, 2002). O uso desta técnica para estudo do ácido L(+)-tartárico é recente, porém vem mostrando resultados promissores. Serra, 2005 analisou a abundância isotópica de carbono e oxigênio em amostras de ácido tartárico, buscando identificar se eram naturais ou sintéticos e local de origem. Ele obteve boa separação entre os ácidos naturais e sintéticos, porém a separação geográfica por países contou com poucas amostras. Em 2007, Rojas estudou ácidos tartáricos produzidos a

partir de mosto de uva, tamarindo de diversos países e sintéticos. Foram medidos isótopos de carbono, oxigênio e hidrogênio. Somente os valores de carbono e oxigênio já foram suficientes para identificação da fonte do ácido tartárico. Com a adição dos dados de abundância isotópica do hidrogênio foi possível separar também as amostras sintéticas (Rojas, 2007). Assim, o uso da técnica de IRMS para identificação da origem geográfica e método de produção do ácido L(+)-tartárico apresenta-se como uma forma de controle de qualidade e possível rastreabilidade desta substância.

CONCLUSÕES:

O ácido tartárico é um produto em amplo crescimento em diversos setores industriais. Suas aplicações principais são alimentícias e farmacêuticas, portanto um firme e bem definido controle de qualidade desta substância deve ser adotado de forma a garantir a segurança dos seus consumidores. Parâmetros de qualidade para estes produtos já estão definidos, principalmente na Europa. Porém, no Brasil não foram encontradas diretrizes sobre o ácido tartárico. A carência de um controle de qualidade que distinga a procedência do ácido L(+)-tartárico e, conseqüentemente, produza uma regulamentação mais específica; é um dos pontos a ser suprido. Para isso, o estudo do ácido tartárico deve ser aprofundado. Trabalhos encontrados na literatura apontam um caminho promissor para a análise desta substância por meio de espectrometria de massas de razões isotópicas. No entanto, um maior número de amostras, de diferentes formas de produção e origem geográfica, deve ser analisado.

REFERÊNCIAS:

1. Kassaian, J.-M. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.
2. Blair, G. T.; DeFraties, J. J. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: 2000.
3. Basaran, T. Y. Tese de Doutorado, Middle East Technical University, Turquia, 2006.
4. Solomons, G. T. W.; Fryhle, C. B. *Química Orgânica*; 10 ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2012.
5. Considine, G. D. In *Van Nostrand's*

- Scientific Encyclopedia*; John Wiley & Sons, Inc.: 2005.
6. Church, J. M.; Blumberg, R. *Ind. Eng. Chem.* **1951**, 43, 1780.
 7. Rosenberg, M.; Mikova, H.; Kristofikova, L. *Biotechnol. Lett.* **1999**, 21, 491.
 8. Li, X.; Xu, T.; Lu, H.; Ma, X.; Kai, L.; Guo, K.; Zhao, Y. *Protein Expression Purif.* **2010**, 69, 16.
 9. Wang, Z.; Wang, Y.; Su, Z. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2013**, 97, 2433.
 10. Wang, Z.; Wang, Y.; Shi, H.; Su, Z. *Appl Biochem Biotechnol* **2014**, 172, 3989.
 11. Kamatani, O. Y.; Hisayoshi, K. O.; Imai, O. K.; Fujita, O. N.; Yamazaki, O. Y.; Ogino, O. K.; US pat, Ed.; Takeda Chemical Industries, Ltd., Japan 1976; Vol. C12D 1/02.
 12. Fernandes, E. N.; Reis, B. F. *Anal. Chim. Acta* **2006**, 557, 380.
 13. Rizzon, L. A.; Miele, A. *Cienc. Rural.* **2001**, 31, 893.
 14. United States Department of Agriculture. *Tartaric Acid*, Agricultural Marketing Service, 2011.
 15. Perumalla, A. V. S.; Hettiarachchy, N. S. *Food Res. Int.* **2011**, 44, 827.
 16. Shirsand, S. B.; Suresh, S.; Jodhana, L. S.; Swamy, P. V. *Indian J. Pharm. Sci.* **2010**, 72, 431.
 17. Yalcin, D.; Ozcalik, O.; Altiok, E.; Bayraktar, O. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 94, 767.
 18. Bishop, M.; Barron, A. R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 7042.
 19. Yeung, H. H. M.; Cheetham, A. K. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 95.
 20. Zappoli, S.; Morselli, L.; Osti, F. *J. Chromatogr. A* **1996**, 721, 269.
 21. IHS In *Chemical Economics Handbook* 2010.
 22. Grand View Research. <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/tartaric-acid-market>, acessada em setembro 2017.
 23. Commission of the European Communities., Commission Directive 2008/84/EC. Official Journal of the European Union: 2008, 175.
 24. Council of the European Union. Council Implementing Regulation (EU) No 626/2012 of 26 June 2012 amending Implementing Regulation (EU) No 349/2012, 2012.
 25. U.S. Food and Drug Administration. Agency Response Letter GRAS Notice No. GRN 000187D, 2006.
 26. Food Chemical Codex.; National Academy of Sciences, National Research Council, 1992.
 27. International Oenological Codex. COEI-1-LTARAC., 2007.
 28. Serra, F.; Reniero, F.; Guillou, C. G.; Moreno, J. M.; Marinas, J. M.; Vanhaecke, F. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2005**, 19, 1227.
 29. Cordella, C.; Moussa, I.; Martel, A.-C.; Sbirrazzuoli, N.; Lizzani-Cuvelier, L. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 1751.
 30. Rojas, J. M. M.; Cosofret, S.; Reniero, F.; Guillou, C.; Serra, F. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2007**, 21, 2447.

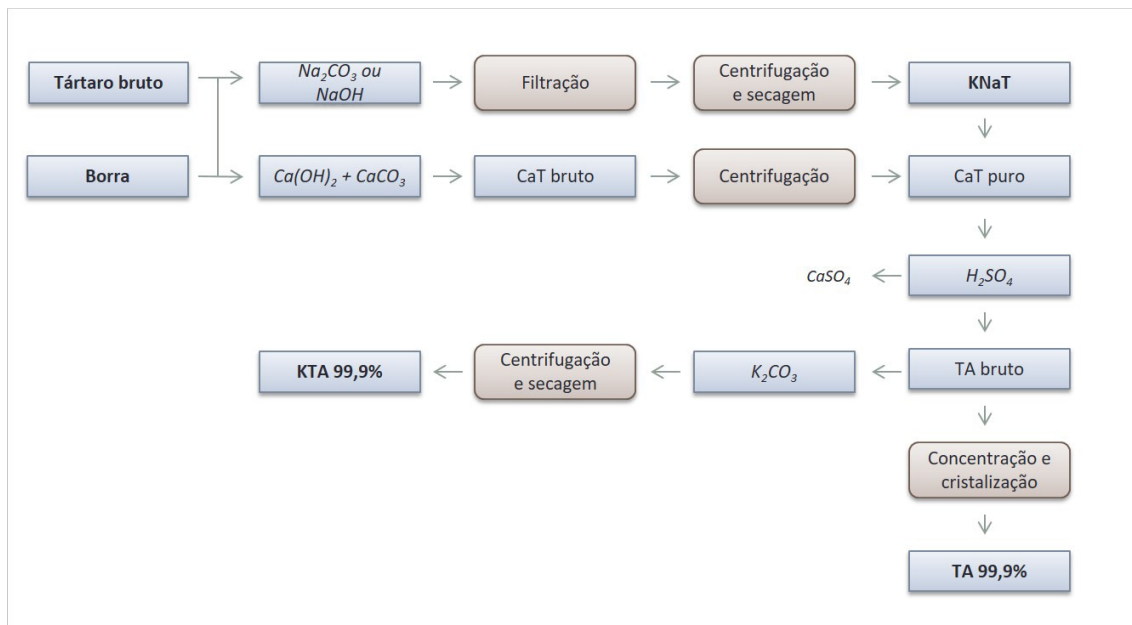
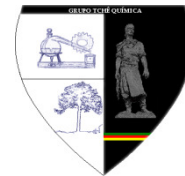


Figura 2. Processo de produção do ácido tartárico (TA) e seus principais sais, tartarato de cálcio (CaT), tartarato de sódio e potássio (KNaT) e tartarato de potássio (KTA).

Fonte: Blair, G. T. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **2000**. Modificado.



***Alternaria* spp. EM ALIMENTOS: MICOTOXINAS, DANOS CELULARES E POSSÍVEIS RISCOS A SAÚDE**



***Alternaria* spp. IN FOODS: MYCOTOXINS, CELLULAR DAMAGE AND POSSIBLE HEALTH RISK**

ANDRADE JÚNIOR, Francisco Patricio de^{1*}; ALVES, Thiago Willame Barbosa¹; LIRA, Maria Helena Pereira de¹; MENEZES, Maria Emília da Silva; LIMA, Igara Oliveira¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, Departamento de Farmácia, Olho D'água da Bica S/N, cep 58175-000, Cuité – PB, Brasil
(fone: +55 84 8135-4272)

* Autor correspondente
e-mail: juniorfarmacia.ufcg@outlook.com

Received 14 November 2017; accepted 23 January 2018

RESUMO

O gênero *Alternaria* é composto por espécies fúngicas filamentosas, demáceas, saprófitas e patogênicas, podendo afetar homens, animais e plantas uma vez que produzem metabólitos tóxicos. O presente estudo teve como objetivo fazer um levantamento bibliográfico sobre os principais alimentos contaminados por *Alternaria* spp. assim como discutir sobre os possíveis perigos a saúde advindo de danos celulares causados por suas micotoxinas. Trata-se de uma revisão da literatura do tipo narrativa, realizada nas bases de dados *Medline/Pubmed*, *Lilacs*, *SciELO* e *Science Direct*, utilizando documentos publicados entre os anos de 2000 à 2017 que abordavam sobre a contaminação de alimentos por *Alternaria* spp. Uma grande diversidade de alimentos contaminados por espécies do gênero *Alternaria* foram encontrados na literatura, havendo maior destaque para cereais, frutas e hortaliças. Essa possível contaminação pode propiciar o desenvolvimento de micotoxinas que em sua grande maioria apresentam ação genotóxica, mutagênica, carcinogênica, citotóxica e teratogênica. Contudo, devido à grande variedade de alimentos contaminados vê-se a necessidade da adequação da legislação brasileira acerca de parâmetros que imponham limites a quantidade de micotoxinas produzidas por *Alternaria* spp. uma vez que a legislação nacional não engloba limites para todos os tipos de toxinas que este gênero é capaz de produzir.

Palavras-chave: *Microbiologia dos Alimentos, Micologia, Fungo Filamentoso, Gênero Alternaria, Saúde Pública.*

ABSTRACT

The genus *Alternaria* is composed of filamentous, dematiaceous, saprophytic and pathogenic fungal species, being responsible for great economic losses during the harvest and food storage. The present study aimed to do a bibliographical survey about the main foods contaminated by *Alternaria* spp. as well as discuss possible health risks arising from cell damage caused by mycotoxins. It is a literature narrative type review, carried out using *Medline/Pubmed*, *Lilacs*, *SciELO* and *Science Direct* databases, utilizing documents published between years 2000 and 2017 approaching food contamination by *Alternaria* spp. A wide diversity of foods contaminated by species of the genus *Alternaria* was found in literature, with a greater emphasis on cereals, fruits and vegetables. This possible contamination may favor the development of mycotoxins that in their great majority present genotoxic, mutagenic, carcinogenic, cytotoxic and teratogenic action. However, due to a large variety of contaminated foods, that is a necessity to adapt Brazilian legislation regarding parameters that impose limits on the amount of mycotoxins produced by *Alternaria* spp. since the national legislation does not encompass limits for all types of toxins that this genus is capable of producing.

Keywords: *Food Microbiology, Mycology, Filamentous Fungus, Alternaria Genus, Public Health.*

INTRODUÇÃO

O gênero *Alternaria* é composto por espécies fúngicas filamentosas, demáceas, saprófitas e patogênicas sendo responsáveis por grandes perdas econômicas durante as colheitas e armazenamento de alimentos. Ademais é sabido que este gênero pode afetar homens, animais e plantas uma vez que produzem metabólitos capazes de causar ação genotóxica, mutagênica, carcinogênica e citotóxica (MORENO *et al.*, 2012).

Contando com mais de 60 espécies, o gênero *Alternaria* é responsável pela contaminação principalmente de hortaliças e frutas, tendo a *Alternaria alternata* como principal espécie responsável (MORENO; LACARRA; SANTOS, 2008).

Ao entrar em contato com um determinado alimento, a partir de condições que sejam ideais para cada espécie fúngica, estes eucariontes podem ter a capacidade de se multiplicar e de produzir toxinas que possam contribuir para a instabilidade da saúde humana.

Muito se discute acerca dos problemas de saúde pública causados pelas micotoxinas, contudo a *Alternaria* é esquecida por ser considerado um gênero fúngico que produz algumas micotoxinas ainda emergentes (RYCHLIK *et al.*, 2016).

As micotoxinas tratam-se de um grupo de metabólitos secundários produzidos por fungos filamentosos e que são quimicamente diversos em sua constituição química, podendo estar contidos no interior dos esporos, micélios, ou então serem liberados em alimentos (BORGES *et al.*, 2002).

Dentre as mais importantes micotoxinas que o gênero *Alternaria* é capaz de produzir, pode-se destacar: alternariol, alternariol metil éter, citrinina, ocratoxina A e patulina (DAMBROS, 2013; FREIRE *et al.*, 2007).

As micotoxinas podem causar intoxicações alimentares que podem ser nomeadas de micotoxicoses tendo sintomas bastante variáveis que vão desde náuseas e vômitos até a falta de coordenação dos movimentos (ataxia) e morte (BORGES *et al.*, 2002).

Deste modo, o presente estudo teve como objetivo fazer um levantamento bibliográfico sobre os principais alimentos

contaminados por *Alternaria* assim como discutir sobre os possíveis perigos a saúde advindo de danos celulares causados por suas micotoxinas.

MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Delineamento do Estudo

O presente estudo tratou-se de uma revisão bibliográfica do tipo narrativa. Houve a utilização de artigos, monografias, dissertações e teses publicadas em língua portuguesa e inglesa, utilizando-se os delimitadores e palavras-chaves: 1) *Alternaria* spp.; 2) Contaminação de Alimentos; 3) Micotoxinas; 4) Alternariol; 5) Alternariol metil éter; 6) Citrinina; 7) Ocratoxina A; 8) Patulina; 9) Food contamination; 10) Mycotoxins; 11) Alternariol methyl ether; 12) Citrinin; 13) Ochratoxin; 14) Patulin; utilizados isolados e associados em várias combinações.

2.2. Critérios de inclusão e exclusão

Foram incluídos estudos que em seu conteúdo trouxessem informações relevantes acerca da contaminação de alimentos por fungos do gênero *Alternaria*, conceitos, micotoxinas, danos celulares *in vitro* e em modelos animais, assim como a toxicidade em seres humanos que as micotoxinas deste gênero podem produzir, de artigos publicados durante os anos de 2000 à 2017.

Estudos que não atenderam o tempo cronológico delimitado, realizados com outros gêneros fúngicos e que trouxessem informações sobre outras micotoxinas, foram excluídos.

2.3. Fontes de informação

Os artigos foram recuperados a partir das bases de dados: Lilacs (Centro América Latina e Caribe em Ciências da Saúde), Scielo (Scientific Electronic Library Online), *PubMed*, *ScienceDirect* e Bancos de Teses e Dissertações de Universidades Públicas. A última atualização ocorreu em 15/11/2017.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A contaminação de um alimento não se dá devido um fator isolado, uma vez que, dependerá tanto das características inerentes ao alimento (fatores intrínsecos), assim como as

características externas do ambiente onde o alimento está inserido, como temperatura ambiental, umidade relativa e a composição gasosa (fatores extrínsecos).

Na Tabela 1 é possível observar que há uma diversidade considerável de alimentos contaminados por fungos do gênero *Alternaria*, o que trata-se de uma informação preocupante, uma vez que, o público que consome estes alimentos não se limita apenas a adultos, mas também a crianças e idosos que por não possuírem suas funções orgânicas totalmente plenas podem desenvolver quadros clínicos graves de intoxicação por meio da possível ingestão de micotoxinas.

As micotoxinas se caracterizam por serem metabólitos secundários produzidos por fungos filamentosos que podem contaminar alimentos e bebidas acarretando em perdas de produtos agrícolas, redução do valor nutricional de alimentos, causar patologias em animais, danos à saúde humana e ainda, comprometer as relações comerciais entre países (DAMBRÓS, 2013).

Como essas toxinas são estáveis, mesmo quando submetidas a altas temperaturas, podem difundir-se das partes podres para as partes saudáveis dos alimentos, havendo grande probabilidade de estarem presentes em alimentos processados (DAMBRÓS, 2013).

Borges *et al.*, (2002) destacam que a intoxicação por micotoxinas é chamada de micotoxicose. A micotoxicose pode causar ao organismo do animal e/ou do ser humano danos no crescimento, afetando funções do organismo e desenvolvendo tumores, podendo, inclusive, ser letal. Os órgãos mais frequentemente afetados são o fígado, os rins, o cérebro, os músculos e o sistema nervoso.

Deste modo, o controle dos níveis de fungos nos alimentos torna-se necessário não só devido à deterioração que os mesmos podem causar nos alimentos, mas principalmente pela produção de micotoxinas. Assim, considera-se de extrema importância a readequação de padrões legais com relação à avaliação da incidência de bolores e leveduras nos produtos alimentícios (BORGES *et al.*, 2002).

Fungos do gênero *Alternaria*, são capazes de produzir diversas micotoxinas, dentre elas é possível destacar: alternariol (AOH), alternariol metil éter (AME), citrinina (CIT), ocratoxina A (OTA) e patulina (PAT) (DAMBRÓS, 2013; FREIRE *et al.*, 2007).

Poucos estudos ainda são registrados na

literatura acerca das condições ideais sobre o crescimento deste gênero fúngico, sendo estes dados imprescindíveis para a possível determinação das condições necessárias para a produção de micotoxinas.

Contudo, algumas características próprias deste gênero já foram identificadas: para ótimo crescimento é necessário que a temperatura varie entre 22 a 28 °C, porém crescimentos já foram relatados a -3 °C; em relação ao pH, idealmente deve estar na faixa de 4 a 5,4 e para a atividade de água (aw), crescimentos foram registrados a partir de aw= 0,86, levando em consideração 25 °C (PATRIARCA; VAAMONDE; PINTO, 2014).

Estes dados, podem contribuir para nortear pesquisas, que tenham como foco centralizador as condições de armazenamento de alimentos, devendo-se sempre levar em consideração questões relacionadas a espécie fúngica e ao alimento na qual o fungo estará inserido (substrato).

A micotoxina AOH é a maior das micotoxinas deste gênero e é um membro do grupo dibenzo-alfa-pirona, se caracterizando por ser um contaminante produzido principalmente pela espécie *Alternaria alternata*, estando associado a frutas, cereais e vegetais, inclusive em baixas temperaturas, sendo considerado um metabólico secundário fúngico perigoso já que acredita-se que possa estar associado ao câncer de esôfago (BRUGGER *et al.*, 2006; FERNANDEZ-BLANCO *et al.*, 2016).

Testes *in vitro*, indicam que o AOH é mutagênico e possui também potencial cancerígeno (SCOTT *et al.*, 2012). Além disso, observou-se que o AOH induziu o bloqueio do ciclo celular, apoptose e/ou necrose, indicando possível potencial de ser perigoso a curto e longo prazo em seres humanos, merecendo uma atenção especial (FERNANDEZ-BLANCO *et al.*, 2016).

Esta micotoxina ainda pode interferir no sistema endócrino de diversas maneiras, tais quais: inferindo na sinalização de receptores, alterando a produção de hormônios esteroides e na expressão de algumas enzimas esteroidogênicas (FERNANDEZ-BLANCO *et al.*, 2016).

Contudo, em relação ao consumo de alimentos contendo essa micotoxina, o limiar de preocupação toxicológica é de 2,5 ng/kg de peso corporal/dia para o alternariol (LOPEZ *et al.*, 2016).

Quimicamente o AME se trata de um análogo do dibenzo-alfa-pirona (LOU *et al.*,

2016). Estudos demonstram que o AOH e AME podem eventualmente afetar a reprodução, interferindo no desenvolvimento folicular em suínos e possivelmente outras espécies de mamíferos. Deste modo, a alimentação deve ser cuidadosamente controlada para o conteúdo que possam conter toxinas de *Alternaria* (TIEMANN *et al.*, 2009).

Observou-se que quando comparado a outros compostos produzidos pela *Alternaria*, tanto AOH como AME apresentam taxas superiores de quebra de ligações de cadeias de DNA, sendo AOH considerada a toxina mais potente, havendo portanto potencial carcinogênico (FEHR *et al.*, 2009).

A PAT, por sua vez, trata-se de uma micotoxina tóxica para diversos sistemas biológicos dentre eles as bactérias, células de mamíferos, plantas superiores e animais (BIANCHINI; BULLERMAN, 2014).

Esta toxina é preocupante para a saúde pública, devida sua potencialidade como agente promotor do câncer e por ser encontrado principalmente em sucos comerciais de maçã e pera (BIANCHINI; BULLERMAN, 2014).

Quimicamente possui em sua estrutura a presença de lactona, sendo produzidas não somente por espécies do gênero *Alternaria*, mas como também dos gêneros *Penicillium* e *Aspergillus*, sendo comumente associada ao apodrecimento e contaminação de maçãs e derivados (BIANCHINI; BULLERMAN, 2014).

Mesmo não sendo elucidado o papel da PAT no desenvolvimento de doenças humanas, tem-se descrito que são toxinas carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas, induzindo ainda a feridas intestinais por meio da degradação de células epiteliais, podendo ocasionar em processos inflamatórios, ulcerações e possíveis hemorragias (BIANCHINI; BULLERMAN, 2014).

Efeitos negativos da PAT podem ser observados em estudos utilizando modelos animais. Em intestino de porcos, foi notado que a presença desta toxina causa a diminuição das células caliciformes intestinais e aumento da apoptose celular (MAIDANA *et al.*, 2016). Em camundongos, ao realizarem estudos acerca do efeito da PAT, no fígado e medula óssea, foi observado lesões hepáticas, aumento de micronúcleo (indicando exposição a substâncias carcinogênicas) e aberrações cromossômicas presentes em células da medula óssea, indicando capacidade hepatotóxica e genotóxica (SONG *et al.*, 2014).

Contudo, estudos *in vitro* também são realizados para aferir a citotoxicidade desta

micotoxina. Ao observar a ação da PAT em uma monocamada de células epiteliais e células imunes, notou-se a redução da viabilidade e integridade celular, havendo forte inibição acentuada na proliferação de linfócitos T demonstrando que as células da mucosa intestinal e imunológicas podem ser tidas como possíveis alvos para esta micotoxina (ASSUNÇÃO *et al.*, 2016).

Uma característica importante é que esta toxina parece ser instável em alguns alimentos que possuem sulfidril em sua composição, uma vez que, ao reagir com esta substância a PAT torna-se não tóxica. Este processo pode ocorrer em grãos, carnes cruas e queijo (BIANCHINI; BULLERMAN, 2014).

Outra micotoxina encontrada em fungos do gênero *Alternaria* é a OTA que trata-se de uma micotoxina nefrotóxica, hepatotóxica, genotóxica, teratogênica, imunossupressora e carcinogênica, sendo possível causadora de cânceres no trato urinário e responsável pelo desenvolvimento de cânceres em animais de laboratório e suínos (IAMANAKA; OLIVEIRA; TANIWAKI, 2010; PFOHL-LESZKOWICZ e MANDERVILLE, 2007).

Quimicamente pode ser caracterizada por possuir uma estrutura molecular que consiste basicamente de uma β -fenilalanina ligada a uma isocumarina, por meio de uma ligação amida (BOZZA, 2010), se apresentando como uma molécula bastante instável, sendo capaz de resistir as etapas de processamento de alimentos (MURILLO-ARBIZU *et al.*, 2010).

A exposição da OTA em modelos animais indica que há a indução do desenvolvimento anormal do embrião, sendo confirmado por danos no DNA de células advindas do cordão umbilical de cães (RUTIGLIANO *et al.*, 2015).

Além disso, a OTA demonstrou ser teratogênica em diversos modelos animais, resultando em defeitos congênitos no feto dos mesmos, tendo ainda a capacidade de atravessar a barreira placentária e alterar a qualidade do esperma, sendo, portanto, necessária evitar a sua presença principalmente para mulheres grávidas (MALIR *et al.*, 2013).

Ao induzir o contato dessa toxina em ratas grávidas Wistar foi observado que os fetos foram seriamente afetados apresentando hidrocefalia interna, microftalmia, aumento da pelve renal e defeitos na formação de diversos ossos, como das vértebras, crânios e costelas (PATIL; DWIVEDI; SHARMA, 2006).

A micotoxina CIT, por sua vez, pode ser citotóxica e genotóxica para animais e seres

humanos, tendo uma dose letal variando de 10 a 100 mg/kg em camundongos, podendo estar presente em diversos grãos, principalmente o arroz (SCOARIZE; FLACIONI, 2013; ANNINOU *et al.*, 2014).

Em células embrionárias de ratos, CIT causa a produção de espécies livres de oxigênio reativo, causando a perda do potencial de membrana mitocondrial, liberação de citocromo C e ativação de capases 3 e 9, permitindo assim a apoptose celular (CHAN; 2007; CHAN, 2008).

Em ratas grávidas, foi observado que o consumo de CIT causou mortalidade fetal e más formações esqueléticas e viscerais em seus fetos (SINGH *et al.*, 2007), devendo-se, portanto, impedir o consumo de alimentos contendo esta micotoxina por grávidas, já que em seres humanos sua ação ainda não é bem elucidada.

Dentre as micotoxinas que a *Alternaria* pode produzir, a legislação brasileira apresenta limites de ingestão para alguns alimentos somente referentes aos metabólitos OTA e PAT (BRASIL, 2011), enquanto que AOH, AME e CIT, mesmo sendo consideradas citotóxicas ainda não estão presentes na legislação brasileira.

A ausência de AOH, AME e CIT na legislação vigente, pode ser justificada por serem consideradas micotoxinas emergentes e, portanto, não tem características tão bem elucidadas como a OTA e PAT, uma vez que estas são produzidas também por outros gêneros fúngicos responsáveis por mais casos de intoxicação.

Contudo, é necessário que o Brasil comece a se adequar as estas toxinas emergentes, uma vez que, pode tornar-se um futuro problema de saúde pública, sendo ainda imprescindível o desenvolvimento de metodologias analíticas que possam detectar com maior precisão a presença desse tipo de micotoxinas em alimentos.

CONCLUSÕES

O gênero *Alternaria* produz micotoxinas extremamente tóxicas, devendo-se portanto haver maiores pesquisas acerca das características de crescimento destes fungos nos mais diversos alimentos, objetivando impedir o desenvolvimento de micotoxinas e conseqüentemente impedir o surgimento de micotoxicoses.

Devido à grande variedade de alimentos contaminados vê-se a necessidade da

adequação da legislação brasileira acerca de parâmetros que imponham limites a quantidade de micotoxinas produzidas por *Alternaria* spp. uma vez que a legislação nacional vigente não engloba limites para todos os tipos de toxinas que este gênero é capaz de produzir, podendo fazer com que estas tornem-se um futuro problema de saúde pública.

REFERÊNCIAS

1. Aguiar, R. H., Fantinatti, J. B., Groth, D., Usberti, R. *Revista Brasileira de Semente*, **2001**, *23*, 139
2. Almeida, I., Torrado, E., Marques, M. F., Martins, H. M. *Rev Portuguesa de Zootecnia*, **2007**, *1*, 51.
3. Anninou, K., Chatzaki, E., Papachristou, F., Pitiakoudis, M., Simopoulos, C. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **2014**, *11*, 1872.
4. Assunção, R., Alvito, P., Kleiveland, C. R., Lea, T. E. *Toxicology Letters*, **2016**, *250-251*, 56.
5. Atayde, D. D. **Sistemas de rotação de culturas e infecção de grãos de milho por *Fusarium verticillioides* em regiões produtoras no estado de São Paulo.** Tese (Doutorado em Microbiologia) - Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, SP, 2013.
6. Baquião, A. C. **Fungos e micotoxinas em castanhas-do-Brasil, da colheita ao armazenamento.** Tese (Doutorado em Microbiologia) - Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, SP, 2012.
7. Bianchini, A., Bullerman, L. B. *Encyclopedia of Food Microbiology*, **2014**, *2*, 861.
8. Borges, L. R., Pimentel, I. C., Beux, M. R., Talamini, A. *CEPPA*, **2002**, *20*, 110.
9. Bozza, A. **Detecção e quantificação de ocratoxina A produzida por espécies de *Aspergillus* isolados de grãos de café.** Dissertação (Mestrado em Microbiologia, Parasitologia e Patologia) - Universidade Federal do Paraná (UFPR). Curitiba, PR, 2010.
10. Brasil. Resolução de Diretoria Colegiada nº 07, de 18 de fevereiro de 2011. Limites máximos tolerados (LMT) para micotoxinas em alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 fev. 2011, Seção 1, n. 37,

- p. 72.
11. Brugger, E. M., Wagner, J., Schumacher, D. M., Koch, K., Podlech, J., Manfred, M., Lehmann, L. *Toxicology Letters*, **2006**, *164*, 230.
 12. Calvet, R. M., Pereira, M. M. G., Costa, A. P. R., Fialho, C. J., Muratori, M. C. S. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, **2012**, *71*, 644.
 13. Chan, W. H. *Internatinal Union of Biochemistry and Molecular Biology Life*, **2008**, *60*, 179.
 14. Chan, W. H. *The Biochemical Journal*, **2007**, *404*, 326.
 15. Costa, L. L. F., Scussel, V. M. *Brazilian Journal of Microbiology*, **2002**, *33*, 144.
 16. Dambrós, F. P. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para a determinação de micotoxinas em vinhos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Santa Maria, RS, 2013.
 17. Domijan, A. M., Peraica, M., Ziender, V., Cvjetkovic, B., Jurlevic, Z., Topolovec-Pintaric, S., Ivic, D. *Food and Chemical Toxicology*, **2005**, *43*, 432.
 18. Farias, C. R. J., Afonso, A. P. S., Brancão, M. F., Pierobom, C. R. *Revista Brasileira de Agrociência*, **2007**, *13*, 490.
 19. Fehr, M., Pahike, G., Fritz, J., Christensen, M. O., Boege, F., Altemöller, M., Podlech, J., Marko, D. *Molecular Nutrition & Food Research*, **2009**, *53*, 451.
 20. Fernández-Blanco, C., Juan-García, A., Juan, C., Font, G., Ruiz, M. J. A. *Food and Chemical Toxicology*, **2016**, *88*, 39.
 21. Fontenele, L. M. S., Azevedo, M. L. X., Cardoso Filho, F. C., Muratori, M. C. S., Sá, L. R. S., Pereira, M. M. G. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, **2015**, *74*, 425.
 22. Freire, F. C. ., Vieira, I. G. P., Guedes, M. I. F., Mendes, F. N. P. **Micotoxinas: importância na alimentação e na saúde humana e animal**, 1ª. Edição. Fortaleza: Embrapa, 2007.
 23. Freitas-Silva, O., Soares, A. G., Roza, J. H. I., Silva, A. F. *Embrapa Agroindústria de Alimentos*, **2000**, *6*.
 24. Frizell, C., Ndossi, D., Kalayou, S., Eriksen, G. S., Verhaegen, S., Sorlie, M., Elliott, C. T., Ropstad, E., Connolly, L. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **2013**, *271*, 71.
 25. Gayathri, L., Dhivya, R., Dhanasekaran, D., Periasamy, V. S., Alshatwi, A. A., Akbarsha, M. A. *Food and Chemical Toxicology*, **2015**, *83*, 163.
 26. Halateno, W. S. **Contaminação fúngica de sementes de linhaça comercializadas no município de Campo Mourão**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Campo Mourão, PR, 2016.
 27. Hasan, H. A. H. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, **2000**, *16*, 612.
 28. Iamanaka, B. T., Oliveira, I. S., Taniwaki, M. H. *Anais da academia pernambucana de ciência agrônoma*, **2010**, *7*, 161.
 29. Lang, R. M. **Ocorrência de fungos toxigênicos e micotoxinas em erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil. Var. *paraguariensis*) comercializada em Santa Catarina**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, SC, 2005.
 30. Leal, M. A. A. *Horticultura Brasileira*, **2001**, *19*, 5.
 31. Lemos, J. A., Costa, M., Lemos, A. A., Silva, M. R. R. *Revista de Patologia Tropical*, **2001**, *30*, 36.
 32. López, P., Venema, D., Mol, H., Spanjer, M., Stoppelaar, J., Pfeifer, E., Nijs, M. *Food Control*, **2016**, *69*, 159.
 33. Lou, J., Yu, R., Wang, X., Mao, Z., Fu, I., Liu, Y.; Zhou, L. *Brazilian Journal of Microbiology*, **2016**, *47*, 101.
 34. Maidana, L., Gerez, J. R., Khoury, R. E., Pinho, F., Puel, P., Oswald, p., Bracarense, A. P. F. R. L. *Food and Chemical Toxicology*, **2016**, *98*, 194.
 35. Malir, F., Ostry, V., Ffohl-Leszkwicz, A., Novotna, E. *Birth Defects Research*, **2013**, *98*, 502.
 36. Moreno, M. A. P., Alonso, I. G., Santos, R. M., Lacarra, T. G. *Nutrición Hospitalaria*, **2012**, *27*, 1781.
 37. Moreno, M. A. P., Lacarra, T. G., Santos, R. M. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*, **2008**, *2*, 113.
 38. Mostafa, A. T.; Kazem, S. S. *Annals of Biological Research*, **2011**, *2*, 688.
 39. Murillo-Arbizu, M. T., Susana, A., Gonzalez-Peñas, E., Cerain, A. L. *Toxins*, **2010**, *2*, 1064.
 40. Nóbrega, F. V. A., Suassuna, N. D. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*, **2004**, *4*.

41. Nunes, E. O. **População de fungos filamentosos e sua relação com micotoxinas presentes na uva e no vinho de Santa Catarina.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, SC, 2008.
42. Nunes, L. P. S., Cardoso Filho, F. C., Costa, A. P. R., Muratori, M. C. S. *Acta Veterinaria Brasílica*, **2015**, 9, 204.
43. Oliveira, A. P., Arruda, G. L., Pedro, F. G. G., Oliveira, J. C., Hahn, R., Takahara, D. *Brazilian Journal of Food Research*, **2016**, 7, 160.
44. Oliveira, T. R. **Caracterização físico-química, fúngica e micotoxológica de milho crioulo cultivado na região dos Campos Gerais do Paraná.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Ponta Grossa, PR, 2009.
45. Patil, R. D., Dwivedi, P., Sharma, A. K. *Reproductive Toxicology*, **2006**, 22, 687.
46. Patriarca, A., Vaamonde, G., Pinto, V. F. *Encyclopedia of Food Microbiology*, **2014**, 1, 44.
47. Pereira, J. R., Tamanini, R., Rios, E. A., Oliveira, V. H. S., Yamamura, A. A. M., Beloti, V. *Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*, 2013, 68, 31.
48. Pfohl-Leskowicz, A., Manderville, R. A. *Molecular Nutrition & Food Research*, **2007**, 51, 99.
49. Piacentini, K. C. **Fungos e micotoxinas em grãos de cevada (*Hordeum vulgare* L.) cervejeira, descontaminação pelo gás ozônio e segurança de cervejas artesanais.** Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, SC, 2015.
50. Riogé, M. B., Aranguren, S. M., Riccio, M. B., Pereyra, S., Soraci, A. L., Tapia, M. O. *Revista Iberoamericana de Micología*, **2009**, 26, 237.
51. Rutigliano, L., Valentini, L., Martino, N. A., Pizzi, F., Zanghi, A., Dell'aquila, M. E., Minervini, F. *Reproductive Toxicology*, **2015**, 57, 129.
52. Rychlik, M., Lepper, H., Weidner, C., Asam, S. *Food Control*, **2016**, 68, 185.
53. Santos, G. G. **Qualidade físico-química, microbiológica e ocorrência de micotoxinas de *Alternaria alternata* em derivados de tomate.** Tese (Doutorado em Nutrição Humana) - Universidade de Brasília (UnB). Brasília, DF, 2014.
54. Scoarize, M. M. R., Falcioni, R. *Arquivos de MUDI*, **2013**, 17, 337.
55. Scott, P. M., Zhao, W., Feng, S., Lau, B. P. Y. *Mycotoxin Research*, **2012**, 28, 266.
56. Shimshoni, J. A., Cuneah, O., Sulyok, M., Krska, R., Gaoln, N., Sharir, B., Shlosberg, A. *Food Additives & Contaminants*, **2013**, 30, 1625.
57. Silva, J. V., Horta, M. F., Prince, P. M. A., Gonçalves, M. R., Oliveira, P. M. C. *Tecnologia e Ciência Agropecuária*, **2015**, 9, 5.
58. Singh, N. D., Sharma, A. K., Dwivedi, P., Patil, R. D., Kumar, M. *Journal of Applied Toxicology*, **2007**, 27, 151.
59. Song, E., Xia, X., Su, C., Dong, W., Xian, Y., Wang, W., Song, Y. *Food and Chemical Toxicology*, **2014**, 71, 127.
60. Tiemann, U., Tomek, W., Schneider, F., Müller, M., Pöhland, r.; Vanselow, J. *Toxicology Letters*, **2009**, 186, 145.
61. Tralamazza, S. M. **Diversidade fúngica, análise polifásica do gênero *Fusarium* e determinação de desoxinivalenol e zearalenona em grãos de trigo de diferentes regiões do Brasil.** Tese (Doutorado em Microbiologia) - Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, SP, 2015.
62. Vecchia, A. D., Castilhos-Fortes, R. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **2007**, 27, 327.
63. Zorzete, P. **Fungos, micotoxinas e fitoalexina em variedades de amendoim do plantio ao armazenamento.** Tese (Doutorado em Microbiologia) - Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, SP, 2010.

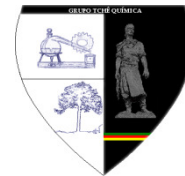
Tabela 1. Alimentos passíveis a contaminação por espécies fúngicas do gênero *Alternaria*.

Alimentos Contaminados	Fonte
Alho	Fontenele <i>et al.</i> (2015).
Amendoim	Zorzete (2010).
Camarão	Calvet <i>et al.</i> (2012).
Castanha-do-Brasil	Baquião (2012).
Cebola	Leal (2001).
Erva-mate	Lang (2005).
Farinha de Mandioca	Lemos <i>et al.</i> , (2001).
Farinha de Trigo	Lemos <i>et al.</i> , (2001).
Feijão	Domijan <i>et al.</i> , (2005); Costa e Scussel (2002).
Figo Seco	Lopez <i>et al.</i> , (2016)
Granola	Vecchia e Castilhos-Fortes (2007).
Grãos de cevada	Piacentini (2015).
Leite	Pereira <i>et al.</i> , (2013).
Maçãs	Hasan (2000).
Mamão	Freitas-Silva <i>et al.</i> , (2000).
Mel	Silva <i>et al.</i> , (2015).
Milho	Atayde (2013); Oliveira (2009); Almeida <i>et al.</i> , (2007); Shimshoni <i>et al.</i> , (2013).
Orégano	Oliveira <i>et al.</i> , (2016).
Peixes	Nunes <i>et al.</i> , (2015).
Semente de Girassol	Aguiar <i>et al.</i> , (2001); Lopez <i>et al.</i> , (2016).
Semente de Linhaça	Halateno (2016).
Sementes de Arroz	Farias <i>et al.</i> (2007).
Tomate	Santos (2014); Lopez <i>et al.</i> , (2016).
Trigo	Riogé <i>et al.</i> , (2009); Tralamazza (2015); Shimshoni <i>et al.</i> , (2013).
Uva	Nunes (2008).

Fonte: Autores, 2017.



ESTUDO SOBRE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE VAZÃO ECOLÓGICA PARA O GERENCIAMENTO DOS RECURSOS HÍDRICOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MARACAÇUMÉ



STUDY ON METHODS OF DETERMINATION OF AN ECOLOGICAL FLOW FOR THE MANAGEMENT OF WATER RESOURCES OF THE RIVER BASIN ON MARACAÇUMÉ RIVER

ROSA JUNIOR, Laércio dos Santos^{1*}; ALMEIDA, Hélio da Silva²; BRASIL, Sheyla Cristina Silva de Almeida³; DE MORAIS, Allan Bruce Paiva⁴; SARAIVA, Joniel Belo⁵; CORDEIRO, Soraia Brito⁶; ASSUNÇÃO, Fernanda Paula Costa⁷; PEREIRA, Lia Martins⁸

^{1,2,4,5,6,7,8} Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rua Augusto Corrêa, 1, cep 66075-110, Belém – PA, Brasil. (fone: +55 91 98244-0621)

³ Secretaria de Estado de Meio Ambiental e Sustentabilidade do Pará, Diretoria de Recursos Hídricos, Gerencia de Outorga, Tv Lomas Velentinas, 2717, cep 66093-677, Belém – PA, Brasil. (fone: +55 91 98888-7086)

* Autor correspondente
e-mail: eng.laercio.junior@gmail.com

Received 21 December 2017; received in revised form 08, 12, 15 January 2018; accepted 15 January 2018

RESUMO

A elaboração de um estudo sobre métodos de determinação de vazão ecológica para o gerenciamento dos recursos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Maracaçumé é de suma importância para a utilização adequada e conservação desses recursos na medida em que os usos da água, sobretudo os consultivos, tem alterado os regimes de vazões e a disponibilidade hídrica existente. Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo discutir a aplicabilidade de métodos hidrológicos que auxiliem no gerenciamento adequado e sustentável dos recursos hídricos. Dessa forma, foram aplicados o Método Q7,10; o Método Q90% e Q95%, além do Método de Tennant com vazão ecológica correspondente a 30% da vazão média anual. Os principais resultados obtidos foram a caracterização da Bacia Hidrográfica do Rio Maracaçumé e os valores de vazão calculados em cada método (0,541 m³/s, 1,075 m³/s, 0,459 m³/s e 19,50 m³/s para os Métodos Q7,10, Q90%, Q95% e Tennant (30%), respectivamente). O trabalho indica que, para o gerenciamento dos recursos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Maracaçumé, deve-se continuar adotando a vazão ecológica obtida através a metodologia Q90, avaliando-se a possibilidade de adequar às finalidades de uso os percentuais máximos de sua utilização.

Palavras-chave: *Métodos Hidrológicos, Vazão Outorgável, Avaliação Hídrica, Registros Históricos.*

ABSTRACT

The elaboration of a study on methods for the determination of ecological flow for the management of the water resources of the Maracaçumé River Basin is very important for the proposed use and conservation of these resources insofar as the uses of water, especially the advisory uses, have changed the flow regimes and the existing water availability. In this context, this work aims to discuss about the applicability of hydrological methods that help in the correct and sustainable management of the water resources. In this way, were applied the Q7,10 Method; the 90% and 95% Method, beyond the Tennant Method with ecological flow corresponding to 30% of the average annual flow. The main results obtained were the characterization of the Maracaçumé River Basin and the flow values obtained in each method (0.541 m³/s, 1.075 m³/s, 0.459 m³/s and 19.50 m³/s for the Q7,10; Q90%; Q95% and Tennant (30%) methods, respectively). The work indicates that for the management of water resources in the Maracaçumé river basin, the ecological flow obtained through the Q90 methodology should continue to be adopted, evaluating the possibility of adapting the maximum percentage of use.

Keywords: *Hydrological Methods, Granting Flow, Water Assessment, Historical Records.*

INTRODUÇÃO

As atividades humanas como a irrigação, o abastecimento público e industrial de água e a geração de energia elétrica têm causado profundas alterações nos regimes naturais de vazão dos rios. De acordo com Reis *et al.* (2011) esta vazão é considerada como o volume de água que passa por uma determinada seção transversal em um intervalo de tempo considerado.

Ao longo do tempo, percebeu-se que essas alterações de regimes têm causado profundos impactos sobre os ecossistemas associados ao rio e à área de inundação. Em diversos casos as alterações no regime fluvial contribuíram para a extinção de espécies nativas e para a invasão de espécies exóticas (CRAIG, 2000). Conhecer e avaliar o comportamento hidrológico dos diversos corpos d'água é de fundamental importância para o desenvolvimento socioambiental, manutenção da vida e preservação dos recursos naturais.

Sendo um dos grandes desafios da atualidade conciliar a demanda de água necessária para atender às crescentes populações humanas, manter e restaurar ecossistemas aquáticos de água doce, o governo criou ferramentas capazes de prover sistemas de gestão de recursos hídricos abrangentes e eficientes (POFF *et al.*, 2011).

Um dos instrumentos criados de fundamental importância para a gestão dos recursos hídricos é a outorga dos direitos de uso dos recursos hídricos que visa a garantia de qualidade e quantidade de água e como forma de disciplinamento dos seus usos, evitando ou equacionando situações de conflitos (SANTILLI, 2007).

Essa quantidade de água é entendida como a vazão mínima que devem ser mantidas no corpo hídrico nos períodos de estiagem e que devem suprir todos os usos à jusante do barramento (COLLISCHONN *et al.*, 2005) essa vazão pode ser calculada com base em dados históricos aplicados a modelos estatísticos – hidrológicos como Q7, 10, Q90 e Q95 (SANTOS; CUNHA, 2013).

No Brasil, a obrigatoriedade de manter uma vazão que permita a conservação e manutenção dos ecossistemas aquáticos está prevista na legislação (BRASIL, 1997), sendo os

a os métodos hidrológicos mais utilizados (BELICO *et al.*, 2013).

Na região Nordeste, especificadamente no estado do Maranhão, onde órgão gestor dos recursos hídricos é a Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Naturais (SEMA-MA), utiliza-se da Lei Nº 8.149/2004 (Lei que instituiu a política estadual de recursos hídricos) e o Decreto Nº 27.845/2011, que estabelece a vazão máxima outorgável, em cursos d'água superficiais, de 20% da Q90 e o limite máximo de vazões consideradas insignificantes de $0,20 \text{ L.s}^{-1}$.

Já nos demais estados da região, de acordo com dados levantados por Pinto *et al.* (2016) utilizam-se os seguintes métodos, de acordo com o percentual máximo de regularização adotado (Tabela 1):

Tabela 1. Percentuais máximos de vazão outorgados nos estados da região Nordeste

Estado	Vazão máxima outorgável
Alagoas	90% da Q90
Bahia	80% da Q90
Ceará	90% da Q90
Paraíba	90% da Q90
Pernambuco	80% da Q90
Piauí	80% da Q95
Rio Grande do Norte	90% da Q90
Sergipe	90% da Q90

Fonte: Pinto *et al.* (2016)

Segundo Silva (2010), o estabelecimento de um regime de vazões ecológicas é uma das questões mais relevantes para o adequado gerenciamento ambiental de um curso d'água, pois envolve o tratamento de demandas geralmente conflitantes e está associado a um contexto de causas e efeitos que envolvem praticamente todo o ecossistema da região.

Entende-se como vazão ecológica aquela necessária para garantir a manutenção e conservação dos ecossistemas aquáticos naturais, após as retiradas para atender aos múltiplos usos de recursos hídricos (BENETTI *et al.*, 2003).

No que se refere às regras de limitação das vazões ecológicas para outorgas de direito de uso da água, para o concomitante equilíbrio

entre o uso humano e ecológico, as decisões administrativas devem fundamentar-se no conhecimento das condições hidrológicas e ecológicas existentes nos trechos dos rios em que captações, lançamentos e alterações do regime hídrico são projetados (GRANZIERA, 2013).

Nesse sentido, após o surgimento de diversas reflexões acerca do tema, a determinação da vazão ecológica focada exclusivamente na vazão mínima passou a ser encarada como limitada e superficial, não se apresentando como ferramenta eficaz na manutenção da qualidade dos ecossistemas aquáticos (OLIVEIRA, 2013). As vazões ecológicas nos rios mostram-se, em sua maioria, inferiores às vazões necessárias à preservação das funções ecossistêmicas dos mesmos, fornecendo a falsa impressão de que os ecossistemas aquáticos estão de fato sendo preservados (GUEDES, 2013).

Para este trabalho foram utilizados métodos hidrológicos que utilizam séries fluviométricas para determinar o regime natural e recomendar novos regimes de fluxo visando a conservação da magnitude, frequência, duração, período de ocorrência e forma de eventos de cheia e estiagem (SOUZA, 2009). Dentre os métodos hidrológicos estão Método da Vazão Média Mínima de 7 dias consecutivos, com período de retorno de 10 anos (Q7, 10); Método da Vazão Ecológica correspondente a 90% e 95% e o Método de Tennant, entre outros. (THARME, 2003; PINTO *et al.*, 2013).

Tais métodos foram utilizados para a avaliação hídrica de um rio situado em uma bacia hidrográfica na região Nordeste.

MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

O presente estudo foi desenvolvido tendo como base dados de monitoramento da bacia hidrográfica do rio Maracaçumé (Figura 1) que, de acordo com dados levantados pela Universidade do Estado do Maranhão (UEMA), em 2009, possui uma área de 7.757,79 km² correspondendo a 2,34% da área total do estado do Maranhão, tendo o rio Maracaçumé como rio principal. Esse rio nasce na Serra do Tiracambu e deságua no Oceano Atlântico entre os municípios de Godofredo Viana e Cândido

Mendes, após percorrer uma extensão de aproximadamente 150 km. Os rios Duas Antas, Coqueiro, Macaxeira, Pacovel e Peixe são seus principais afluentes. A vazão média anual do rio Maracaçumé é de, aproximadamente, 65,00 m³/s.

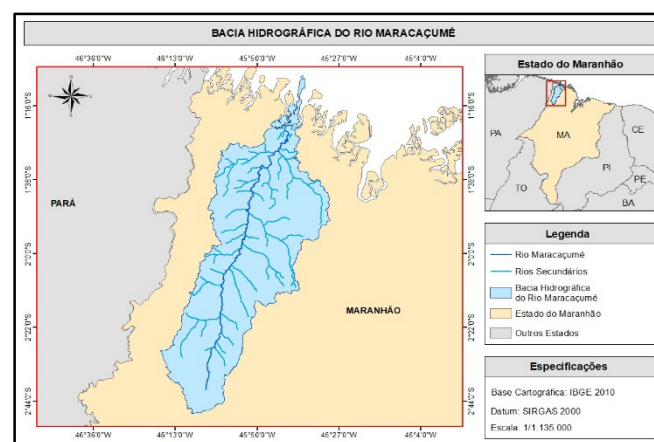


Figura 1. Bacia hidrográfica do rio Maracaçumé.

2.2. Estação Fluviométrica

Foram aplicados os métodos de determinação de vazão ecológica, através do software Microsoft Excel (planilha de cálculo e elaboração de gráficos) utilizando-se dados de vazão calculados a partir de uma estação fluviométrica cadastrada no Sistema de Informações Hidrológicas (Hidroweb), da Agência Nacional de Águas (ANA), sob o número 32740000.

Para a seleção da Estação Fluviométrica utilizou-se dois critérios: área de drenagem – pequenas e médias bacias (0 a 40 km² de área de drenagem) e disponibilidade de séries históricas. Foi escolhida uma estação com séries históricas superiores a 10 anos (a estação possui 45 anos – 1971 a 2016 – de séries históricas). A estação fluviométrica escolhida foi a Estação Maracaçumé.

Na Tabela 2, a seguir, estão sintetizados os principais dados referentes à estação fluviométrica Maracaçumé.

Tabela 2. Informações sobre a estação fluviométrica Maracaçumé.

Nome da estação	Maracaçumé
Código da Estação (Hidroweb)	32740000
Entidade operadora	CPRM
Unidade de federação	Maranhão
Município	Cândido Mendes
Bacia Hidrográfica	Atlântico, trecho Norte/Nordeste
Bacia DENAEE	Rios Gurupi, Turiaçu e outros
Área de drenagem (km ²)	2.200
Nome do rio	Maracaçumé
Tipo de coleta	Convencional
Em operação	Sim
Estação apta a	Cota média e 2 (duas) leituras
	Vazão média
	Descarga líquida
	Curva de descarga
Estação apta a	Perfil transversal
	Qualidade da água

Fonte: ANA, 2016

2.3. Métodos

2.3.1. Método da vazão média mínima de 7 dias consecutivos com período de retorno de 10 anos (Q7, 10)

Segundo Derísio (2012) a vazão Q7, 10 é a vazão média mínima de sete dias consecutivos e 10 anos de período de retorno. Esse cálculo estatístico somente pode ser feito a partir de uma série de dados diários de vários anos. Esse método compreende as seguintes etapas:

- 1) Para cada ano, acha-se a vazão média mínima de sete dias consecutivos, depois de calcular, ao longo de 365 dias do ano, as médias móveis de sete dias, isto é, a do 1º ao 7º dia, a do 2º ao 8º dia e assim por diante, até a do 359º ao 365º dia; na prática, pela observação de dados, basta cobrir o período mais agudo da estiagem;
- 2) Ordenam-se, então, as vazões mínimas anuais do menor (m = 1) para o maior (m = n), no período considerado;
- 3) Calcula-se, para cada ano, a posição da plotagem:

$$p = \left(\frac{m}{n+1} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

- 4) Sendo o período de retorno:

$$Tr = \frac{100}{p} \quad (\text{Eq. 2})$$

- 5) Por meio de interpolações e extrapolações gráficas obtêm-se o valor da Q7, 10, usando Tr = 10 anos.

2.3.2. Método da vazão ecológica correspondente a 90% e 95%

Esse método consiste em obter-se um valor de vazão de tal modo que 90% ou 95% dos valores de vazão da série histórica são maiores a ela (SPERLING, 2014).

De acordo com o referido autor, no cálculo dessas vazões deve ser utilizada toda a série histórica de dados, compreendendo todas as medições diárias (total de dados = N). Os dados são ordenados de forma decrescente, e atribuído um número de ordem para cada um, na sequência decrescente: m = 1 para o maior, m = 2 para o segundo maior, ..., m = N para o menor. Para cada par (m, Q_m), está associada à probabilidade de que haja uma vazão superior a ela. Esta probabilidade é dada por P = m/N. Assim, para a maior vazão da série (m = 1), a probabilidade de ocorrência de uma vazão superior é 1/N, para a segunda maior vazão é 2/N, e assim por diante, até ser a menor vazão, que tem associada a ela a probabilidade de excedência de N/N = 1.

Na coluna das probabilidades procura-se o valor mais próximo ou igual a 0,90 ou 0,95 (90% ou 95%).

2.3.3. Método de Tennant

Neste método, desenvolvido por Tennant (1996), a vazão ecológica recomendada é calculada com base na vazão média de longo termo (QMLT), calculada para o local do aproveitamento hidráulico, em que são utilizadas diferentes percentagens para o período seco e para o período chuvoso (BELICO *et al.*, 2013). As recomendações do método são baseadas em valores obtidos pelo seu autor (Tabela 3).

Além disso, vale ressaltar que o método Tennant tem sido modificado visando à adaptação às condições específicas de determinadas regiões, diferentes daquela onde foi desenvolvido.

Tabela 3. Regime de vazões recomendados pelo Método Tennant

Condições do rio	Vazão recomendada	
	Período seco	Período chuvoso
Lavagem ou máxima	200 % da vazão média anual	
Faixa ótima	60 – 100 % da vazão média anual	
Excepcional	40 %	60 %
Excelente	30 %	50 %
Boa	20 %	40 %
Regular ou em degradação	10 %	30 %
Má ou mínima	10 %	10 %
Degradação elevada	0 – 10 % da vazão média anual	

Fonte: Tennant (1996)

No estudo em questão, para esse método, definiu-se como vazão ecológica mínima aquela correspondente a 30 % da vazão média anual.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Resultados

3.1.1. Método da vazão média mínima de 7 dias consecutivos com período de retorno de 10 anos (Q7, 10)

Para o cálculo da vazão Q7, 10, foi elaborado um gráfico utilizando-se os valores de vazão calculados e seus respectivos tempos de retorno. O resultado é ilustrado na Figura 2.

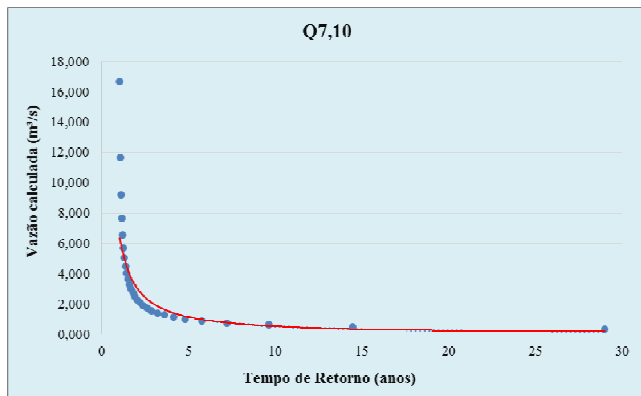


Figura 2. Vazões calculadas para cada tempo de retorno

Após plotagem gráfica, obteve-se a equação (potência) que estima o valor da Q7,10 para a série histórica em estudo:

$$y = 6,5991x^{-1,086} \text{ (Eq. 3)}$$

Substituindo-se y por 10,

$$y = 6,5991 \times 10^{-1,086}$$

$$y = 0,541 \text{ m}^3/\text{s}$$

3.1.2. Método da vazão ecológica correspondente a 90% e 95%

No cálculo da Q90% e da Q95% utilizou-se um total de 12.087 dados de vazão, logo N = 12.087.

Na coluna de probabilidades (P) obteve-se valores iguais a 0,90 e 0,95 nas ordens (m) de número 10.878 e 11.483, calculados da seguinte forma:

$$P = \frac{10.878}{12.087} = 0,90 \quad \text{(Eq. 4)}$$

$$P = \frac{11.483}{12.087} = 0,95 \quad \text{(Eq. 5)}$$

Referente a essas probabilidades, observou-se 1, 075 m³/s e 0, 459 m³/s para Q90% e Q95%, respectivamente.

3.1.3. Método da vazão ecológica correspondente a 90% e 95%

Valores superiores a 30% da vazão média anual são considerados satisfatórios no que tange a profundidade, largura e velocidade de escoamento, pelo Método de Tennant. Sendo a vazão média anual do rio Maracaçumé de, aproximadamente, 65,00 m³/s, a vazão ecológica correspondente a 30% da média é de 19,50 m³/s.

Os demais resultados, de acordo com cada período, estão apresentados no Tabela 4.

Tabela 4. Regime de vazões recomendados pelo Método Tennant

Condições do rio	Vazão recomendada	
	Período seco	Período chuvoso
Lavagem ou máxima	130,00 m ³ /s	
Faixa ótima	39,00 m ³ /s – 65,00 m ³ /s	
Excepcional	26,00 m ³ /s	39,00 m ³ /s
Excelente	19,50 m ³ /s	32,5 m ³ /s
Boa	13,00 m ³ /s	26,00 m ³ /s
Regular ou em degradação	6,50 m ³ /s	19,50 m ³ /s
Má ou mínima	6,50 m ³ /s	6,50 m ³ /s
Degradação elevada	0 – 6,50 m ³ /s	

Fonte: Autoria própria (2017)

O resumo dos resultados obtidos através de cada método está apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Vazões ecológicas obtidas por cada método (em m³/s)

Q 7,10	Q 90%	Q 95%	QTennant (30%)
0,541	1,075	0,459	19,50

Fonte: Autoria própria (2017)

3.2. Discussões

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 4, percebeu-se que os valores obtidos pelos métodos Tennant resultam em vazões maiores do que aquelas obtidas pelos métodos Q 7,10, Q 90% e Q 95%. Porém, a vazão obtida, para as condições mínimas recomendadas, de 19,50 m³/s foi calculada com base apenas na vazão média e pode não representar as condições hidráulicas habituais do rio Maracaçumé, já que esse método apresenta, originalmente, grande especificidade quanto ao local e espécies da região no qual foi desenvolvido. Assim, uma das suas principais limitações consiste no fato de que sua aplicação é mais eficaz quando tratar-se de cursos d'água morfológicamente semelhantes àqueles a partir do qual foi elaborado.

O decreto Nº 27.845/2011, da SEMA-MA, estabelece a vazão máxima outorgável, em cursos d'água superficiais, como sendo 20% da

Q90. Isto significa que, de acordo com os dados levantados nesse estudo, essa vazão outorgável seria de 0,215 m³/s e seria equivalente a, aproximadamente, 40% da Q7, 10, 47% da Q95 e 1,1 % da QTennant.

De outra forma, obtendo-se valores correspondentes ao máximo de 20% da vazão também para Q 7,10 e Q 90 teria-se a seguinte configuração:

Tabela 6. Vazões obtidas considerando o máximo de 20% de Q 7,10; Q 90 e Q 95 (em m³/s)

Q 7,10	Q 90	Q 95%	QTennant (30%)
0,108	0,215	0,092	19,50

Fonte: Autoria própria (2017)

Os resultados obtidos representam vazões muito pequenas se comparadas ao potencial hídrico do rio Maracaçumé. Dessa forma, sabendo-se que a região em estudo está situada fora da área denominada Polígono das Secas (a qual abrange os estados de Alagoas, Bahia, Ceará, Minas Gerais, Paraíba, Pernambuco, Piauí, Rio Grande do Norte e Sergipe) e que a vazão máxima outorgada para o uso de corpos d'água superficiais na maioria dos estados da região Nordeste é 90% da Q90, pode-se demonstrar qual seria a vazão ecológica para o gerenciamento dos recursos hídricos do Maranhão utilizando-se esse mesmo percentual, seguindo cada metodologia, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7. Vazões ecológicas com base no percentual máximo de 90% (em m³/s)

Q 7,10	Q 90%	Q 95%
0,487	0,968	0,413

Fonte: Autoria própria (2017)

CONCLUSÕES

Através deste estudo pode-se concluir que, embora o método Tennant tenha fornecido o maior valor de vazão para o gerenciamento dos recursos hídricos nas condições mais desfavoráveis, sua utilização ainda precisaria ser adaptada, considerando-se não só o histórico de vazões médias anuais, mas também as estações climáticas no Maranhão e as condições dos habitats na bacia hidrográfica do rio

Maracaçumé.

Assim, este trabalho recomenda que continue sendo adotada a metodologia Q90 para o gerenciamento dos recursos hídricos. Porém, pode ser estudada a possibilidade de adequar às finalidades de uso os percentuais máximos de utilização dessa vazão. Na medida em que foi verificado que a outorga de até 90% da Q90 pode ser concedida, depois de considerados o potencial hídrico do rio Maracaçumé e a não inclusão do mesmo na região do polígono das secas.

Por fim, entende-se que os métodos hidrológicos utilizados nesse estudo não analisam todos os aspectos ambientais relacionados à bacia hidrográfica, nem à utilização da água, o que mostra a necessidade de desenvolverem-se metodologias mais abrangentes que possam, inclusive, levar em consideração as demandas naturais das comunidades biológicas existentes no rio Maracaçumé e as interferências hídricas nos mesmo. Por outro lado, pode-se ressaltar dentre as principais vantagens dos métodos descritos a quantidade de informações necessárias para a sua aplicação (de modo geral apenas as séries históricas de vazões), o que viabiliza a praticidade das aplicações.

REFERÊNCIAS

1. ANA (2015). Agência Nacional de Águas. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br>>. Acesso em: Jun. **2017**.
2. BRASIL. Lei nº 9433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Brasília, DF, **1997**.
3. BELICO, J.C.B., LISBOA, L., GUEDES, H.S., SILVA, D.D. da. Comparação entre vazões mínimas de referência para o Rio Formoso – MG. 2013. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer – Goiânia, v. 9 , n. 17, p.718, set./ dez. **2013**.
4. BENETTI, A.D., LANNA A.E., COBALCHINI M.S. Metodologias para determinação de vazões ecológicas em rios. Revista Brasileira Recursos Hídricos, Rio Grande do Sul, v.8.n.2, p.149-160, abril. / jun. **2003**.
5. CRAIG, J. F. *Large dams and flashwater fish biodiversity. Contributing paper prepared for Thematic Review II.1: Dams, ecosystem functions and environmental restoration – World Commission on Dams*. 59 p. **2000**.
6. GRANZIERA, M. L. M. A fixação de vazões ecológicas adequadas como instrumento de segurança jurídica e sustentabilidade ambiental na concessão de outorgas de direito de uso de recursos hídricos. Revista de Direito Ambiental 18, 127 – 148. **2013**.
7. COLLISCHONN, W.; AGRA, S.G.; DE FREITAS, G.K.; PRIANTE, G.; TASSI, R.; SOUZA, C.F. Em busca do hidrograma ecológico. In : SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS,2005, João Pessoa. Anais...Universidade Federal da Paraíba.,**2005**.
8. DERÍSIO, J. C. Introdução ao Controle da Poluição Ambiental 4. ed. atual. São Paulo: Oficinas de Textos, **2012**. p. 100.
9. GUEDES, H. A. S. Modelagem hidrodinâmica do ecossistema aquático visando à determinação do hidrograma ecológico no rio Formoso – MG. 2013. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Ambientais). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, **2013**.
10. OLIVEIRA, I. C. Modelagem ecohidrológica uni e bidimensional do Rio Formoso – MG. 2013. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Ambientais). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, **2013**.
11. POFF N.L., RICHTER B., ARTHINGTON A.H., BUNN S., NAIMAN B., KENDY E., **2011**. *Ecological Limits of Hydrologic Alteration. Environmental Flows for Regional Water Management. The Nature Conservancy*.

12. PINTO V.G., Netto L.F., OLIVEIRA P.L.P. de, OLIVEIRA J.G. de, MORAES M.F. de, Ribeiro C.B. de M. Identificação de abordagem ecológica em metodologias para determinação de vazão ecohidrológica de rios. In: XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. 2013, Bento Gonçalves. Anais... Bento Gonçalves: FUNDAPARQUE, **2013**.
13. PINTO, V.G; RIBEIRO, C.B.; SILVA, D. D. Vazão ecológica e o arcabouço legal brasileiro. Revista Brasileira de Geografia Física. v. 09, n. 01, p. 91-109, Fev. **2016**.
14. REIS, J.F; SOUZA , W.L.C; FILHO, S.L.O.J. Medição da vazão da usina hidrelétrica de roncador. 2011. 92f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Industrial Elétrica) , Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, **2011**.
15. SANTILLI, J. Aspectos Jurídicos da Política Nacional de Recursos Hídricos. 2007, 19p. Série Grandes Eventos- Meio Ambiente. Esc. Sup. do Min. Público da União. Disponível em:< https://www.researchgate.net/publication/267682872aspectosjuridicosdapoliticacionalderecursoshidricosaspectosjuridicosdapolitica_nacionalderecursoshidricos>. Acesso em: 07 jan.**2018**.
16. SANTOS P.V.C.J., CUNHA, A.C. da. Outorga de recursos hídricos e vazão ambiental no Brasil: perspectivas metodológicas frente ao desenvolvimento do setor hidrelétrico na Amazônia. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, Rio Grande do Sul, v.18.n.3,p.81-95,jul./set.**2013**.
17. SILVA, E. R. Abordagem multicriterial difusa como apoio ao processo decisório para a identificação de um regime de vazões ecológicas no baixo curso do Rio São Francisco. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana). Universidade Federal da Bahia. Salvador, BA, **2010**.
18. SOUZA C.F. Vazões ambientais em hidrelétricas: Belo Monte e Manso. 2009. 148 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2009**.
19. SPERLING, M. Von. Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 2. ed. rev. Belo Horizonte: FCO, **2014**. p. 177.
20. THARME R.E. A global perspective on environmental flow assessment: emerging trends in the development and application of environmental flow methodologies for rivers. River Research Applications.v. 19, p. 397–441.**2003**.
21. TENNANT, D. L.; *Instream Flow Regimes for Fish, Wildlife, Recreation and Related Environmental Resources. Fisheries* 1, p. 6-10. **1976**.



FATORES GERADORES DE MOTIVAÇÃO E DESMOTIVAÇÃO NOS LICENCIANDOS EM QUÍMICA DE UMA UNIVERSIDADE PÚBLICA NO NORDESTE BRASILEIRO



FACTORS GENERATORS OF MOTIVATION AND DEMOTIVATION IN THE UNDERGRADUATES OF CHEMISTRY OF A PUBLIC UNIVERSITY IN THE BRAZILIAN NORTHEAST

JULIÃO, Murilo Sérgio da Silva^{1*}; DA COSTA, Izabel Cristina Azevedo¹; BEZERRA,
Ângela Cristina Sampaio¹

¹ Universidade Estadual Vale do Acaraú, Coordenação de Química, Centro de Ciências Exatas e
Tecnologia, Avenida Dr. Guarany, 317, CEP 62042-030, Sobral – CE, Brasil
(fone: +55 88 3611 6342; fax: +55 88 3611 6342)

* Autor correspondente
e-mail: murilo-sergio@uol.com.br

Received 28 August 2017; accepted 26 January 2018

RESUMO

O estudo da motivação e da desmotivação no campo educacional tem contribuído de forma sobremaneira no processo de ensino aprendizagem, identificando os pontos que requerem atenção e estudo por parte da família, escolas, professores e alunos. Uma das abordagens que estuda esse *continuum* é a Teoria da Autodeterminação que juntamente com a Escala de Motivação Acadêmica fazem compreender que os homens são movidos pela satisfação de necessidades básicas. A importância deste tema gerou o interesse em desenvolver este trabalho que tem como objetivo identificar e analisar os fatores que motivam e desmotivam os estudantes durante a graduação e mensurar o grau de motivação e desmotivação. A pesquisa foi realizada por meio de um questionário aplicado para 165 (50%) dos alunos matriculados no curso de Química, no primeiro semestre de 2017. A partir das respostas dos estudantes percebe-se que estes são motivados principalmente pela gratuidade do ensino e conquista de um diploma. Os fatores desmotivacionais mais citados foram: precarização dos meios de deslocamento até a universidade e as influências da auto cobrança e pressão familiar. Diante dos resultados é possível afirmar que apesar dos pontos negativos os estudantes consideram-se motivados em buscar aperfeiçoamento e melhorias para sua vida profissional e pessoal.

Palavras-chave: *Ensino superior, motivação acadêmica, Teoria da Autodeterminação.*

ABSTRACT

The study of motivation and demotivation in the educational field has contributed greatly in the process of teaching and learning, identifying the points that require attention and study by the family, schools, teachers and students. An approach that studies this *continuum* is the Theory of Self-Determination, which together with the Academic Motivation Scale understands that men are moved by the satisfaction of basic needs. The importance of this issue has generated interest in developing this work that aims to identify and analyze the factors that motivate and demotivate students during graduation and measure the degree of motivation and demotivation. The survey was conducted through a questionnaire administered to 165 (50%) of the students enrolled in the Bachelor's Degree in Chemistry in the first half of 2017. From the analysis of students' responses, they feel motivated especially by free education and achievement of a diploma. The most cited demotivation factors are: precariousness of the transportation means to the university, influences of self-charging and family pressure. With the results we can say that despite the negatives, students consider themselves motivated to seek development and improvements to their professional and personal life.

Keywords: *Higher education, academic motivation, Theory of self-determination.*

INTRODUÇÃO

O ensino de Química foi marcado por significativas transformações no último século, porém, há problemas que veem desde a sua origem e são merecedores de atenção, tais como repetência, evasão e desmotivação para o estudo. Inúmeras discussões concentram-se em torno destes problemas tentando analisá-los e compreendê-los, porém este trabalho concentrará seus estudos nos fatores que influenciam no processo de desmotivação e motivação.

A problemática da desmotivação no âmbito educacional requer reflexão e estudo, para que se possam conhecer as causas da falta de motivação dos alunos, procurando alternativas que possibilitem a superação ou diminuição do problema. Considera-se a motivação um fator importante para o ensino-aprendizagem, originando-se do desejo de satisfazer uma necessidade, na falta desse desejo não haverá motivação, culminando-se a desmotivação, tais fatores podem aparecer em qualquer nível de ensino.

O ensino fundamental e médio exerce grande influência no processo de motivação e desmotivação do aluno, pois a motivação ou desmotivação pelo ensino de Química pode ser desenvolvida de acordo com as metodologias adotadas pelo professor, assim como a dificuldade do próprio aluno na compreensão dos conteúdos que envolvem cálculos e falta de abordagem química laboratorial também interferem nesse processo.

O aluno é considerado a figura principal no processo de motivação, mas existem variáveis externas e internas que podem interferir nesse processo, como por exemplo, a relação professor-aluno, pois o professor deve atuar como facilitador no processo de ensino-aprendizagem, estabelecendo relações com os alunos que estimulem o seu desempenho; a Universidade em conjunto com o curso também é variável que faz parte desse processo de forma positiva ou negativa.

O estudante necessita de motivação para se apropriar das experiências oportunizadas pelo ensino superior, sem motivação a formação fica incompleta e o graduando não se sente suficientemente preparado para exercer sua profissão. Quando apresenta um quadro de motivação adequado, o estudante tem melhores possibilidades de crescimento e pode alcançar mais sucesso na profissão (Almeida, 2012).

Os fatores motivacionais e desmotivacionais podem aparecer em qualquer período do curso e por diversos fatores, podendo ser de origem interna ou externa. Para análise desses fatores foi utilizada a Teoria da Autodeterminação (TAD) (Deci, 1972) e relatos da Escala Motivacional Educacional (EMA) (Souza, 2008). Por meio desta teoria é possível identificar, analisar e conhecer o grau de motivação e desmotivação dos alunos, dessa forma se torna possível estudar e compreender tais fatores procurando solucioná-los.

A escolha do tema para o desenvolvimento deste trabalho surgiu de observações e questionamentos em rodas de conversas dos alunos, nas quais relatavam suas insatisfações pessoais e profissionais, o porquê de estarem e permanecerem no curso, o deslocamento diário e a pressão familiar.

A curiosidade em conhecer a visão geral dos estudantes de licenciatura em Química da UVA/CE sobre os pontos relatados foi determinante para a elaboração deste trabalho. O interesse e o desinteresse dos alunos no decorrer do curso de graduação, ou seja, a identificação e análise dos fatores que os motivam e desmotivam foi o foco principal desta pesquisa, além da mensuração dos graus de motivação e desmotivação.

1.1. Ingresso e Permanência nos Cursos de Licenciatura: Motivação e Desmotivação

No momento da escolha de qual curso de graduação seguir, geralmente, a primeira opção é escolher áreas mais valorizadas ou que estejam em evidência, que deem um suporte maior ao futuro profissional, em seguida vem às áreas que os alunos têm maior afinidade com as matérias relacionadas, e por último as licenciaturas, que são os cursos menos concorridos. Além de serem pouco concorridos apresentam um alto índice de evasão, pois a maioria dos estudantes ingressa nesses cursos com o intuito de migrar para outra modalidade de curso da Universidade, porém deve-se ressaltar que bons alunos também optam pelas licenciaturas.

Com tantas opções oferecidas pelo governo federal na tentativa de viabilizar o ingresso na Universidade, os cursos de licenciatura tiveram uma diminuição no número de matrículas. Numa pesquisa realizada em 2010, pelas Fundações Carlos Chagas e Victor Civita, foi revelado que apenas 2% de 1500 alunos do 3º ano do ensino médio participantes,

pretendiam cursar pedagogia ou alguma licenciatura (Ribeiro, 2011), com isso há uma conseqüente redução de formandos e de futuros professores, o que gera preocupação.

Ao escolher um curso superior, a maioria dos estudantes opta por Instituições de Ensino Superior (IES) públicas em razão da gratuidade do ensino e por cursos noturnos, pois “precisam trabalhar para manterem os recursos necessários ao custeio de seus estudos” (Almeida, 2012). Em busca, muitas vezes, apenas de um diploma, os discentes acabam por não interagir com a instituição formadora, não considerando questões curriculares e acadêmicas (matriz curricular, qualificação do corpo docente, produção científica, etc.) em suas escolhas.

Segundo Camargo (2014), motivação é o motivo pelo qual um indivíduo tende a realizar tal atividade ou põe em ação algum plano para sua vida. O ser humano precisa estar motivado para dar continuidade a ações pré-determinadas em sua vida, caso contrário, ele não obterá êxito em suas perspectivas. Portanto, proporcionar ao ser humano subsídios que estejam relacionados com as áreas de atuação futuras resulta por evidenciar os benefícios da motivação; em se tratando de um ambiente escolar, o aluno fica na condição de receptor de tais subsídios.

É importante que nesse processo de motivação a escola busque apresentar os fundamentos presentes em cada área profissional, pois a escolha começa quando o indivíduo se torna consciente de qual profissão pode satisfazer suas necessidades. Costa (1998) diz que a escolha da profissão provoca nos jovens, conflitos de cunhos social, econômico e fisiológico, além da influência dos pais, amigos e financeira. É necessário que o aluno seja conhecedor da sua futura profissão, pois a desinformação ou a escolha de um curso “errado” pode gerar uma desmotivação que o acompanhará por toda a graduação.

Lens *et al.* (2008) afirmam que:

[...] a motivação dos discentes é considerada como uma energia dinamizadora do processo ensino-aprendizagem que atinge todos os níveis de ensino, tanto em relação à quantidade de tempo que eles gastam estudando, como no desempenho escolar e nas realizações acadêmicas, quanto causa importante de satisfação imediata em suas vidas: bem-estar

versus mal-estar.

É de suma importância o estudo da motivação e desmotivação no campo educacional, pois o processo de motivação é um campo rico e notável que atingiu grande progresso em sua história, de acordo com as várias pesquisas existentes, dentre elas a análise de Graham e Weiner (1996) sobre motivação cognitivista, a qual se baseia na opinião do professor, uma vez que o grau de motivação apresentado pelos alunos depende diretamente do grau de dificuldade das atividades que o professor apresenta em suas aulas. A motivação do estudante é principalmente de natureza cognitiva, envolvendo concentração, absorção das informações, seguido do raciocínio para a resolução de problemas (Boruchovitch e Bzuneck, 2009).

A profissão docente no Brasil, e em outros países, é bastante desvalorizada, implicando em infortúnio aos professores e à sociedade. É necessário haver uma modificação em escala nacional quanto à percepção e visão da sociedade para com o magistério, pois esta é a profissão que garante fundamental saber para as demais (Julião *et al.*, 2016).

A licenciatura é uma das modalidades com maior índice de evasão, principalmente nos cursos da área de Ciências Exatas, na qual está a Química, isso pode estar atribuída a falta de estímulo desde a formação básica, aos baixos salários, a qualidade da educação, a desvalorização da figura do professor, pois numa pesquisa realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Anibal (2013) relata que 40% dos alunos que iniciaram alguma licenciatura não concluíram, os alunos das Ciências Exatas afirmam que os cursos são muito difíceis, que seria um esforço muito grande para uma remuneração pequena. Os estágios, segundo eles, interferem no processo de desmotivação, pois nesse período sentem a desvalorização que os professores sofrem nas redes de ensino, a grande maioria só tem esse contato na metade do curso, com isso muitos concluem a licenciatura, mas não pretendem ensinar, iniciando muitas vezes outra graduação.

Dentre as teorias motivacionais que ajudam a compreender algumas características motivacionais e desmotivacionais, pode-se destacar a Teoria da Autodeterminação (TAD) (Deci, 1972), pois abrange um grau de motivação menor e mais determinada pelo indivíduo (Vierling *et al.*, 2007), passando pela motivação intrínseca e extrínseca até à desmotivação.

1.2. Teoria da Autodeterminação (TAD)

A Teoria da Autodeterminação (TAD) é uma teoria que coloca o ser humano como sendo o grande mentor de seu crescimento e desenvolvimento saudável, capaz de desenvolver sua autonomia e competência (Reeve *et al.*, 2004).

Os primeiros sinais da TAD surgiram na década de 1960, de acordo com Bzuneck e Guimarães (2010), Hunt foi um dos primeiros autores a utilizar o termo motivação intrínseca em seus trabalhos destacando em sua análise a necessidade do exercício do controle pessoal como um importante motivador natural, a partir daí muitas outras pesquisas surgiram com o objetivo de aprofundarem esse assunto. Os pesquisadores concentraram-se em realizar a diferenciação entre os dois tipos de motivação, a extrínseca, que se baseia na recompensa por algo realizado e a intrínseca, caracterizada pela escolha, satisfação e prazer pessoal. Os objetivos desses estudos focavam as relações e os efeitos entre as motivações intrínseca e extrínseca na vida do ser humano (Camargo, 2014).

De acordo com Camargo (2014), a real criação da TAD, tem início com Deci (1972) por meio de experiências que concluíram que a motivação intrínseca para a realização de uma atividade diminuía quando a ação envolvia o pagamento em dinheiro e/ou uso de ameaças para baixos desempenhos. Nesse mesmo período, foram realizadas outras investigações envolvendo pessoas de diferentes faixas etárias, níveis de escolaridade, empregando diversos procedimentos em locais variados, chegando-se a resultados semelhantes. Observou-se com tais experiências que houve uma redução da motivação intrínseca após o recebimento de algo que pudesse ser caracterizado como uma recompensa, dessa forma o desempenho, a criatividade e a qualidade ficaram comprometidas de modo negativo sempre que se ofertavam recompensas e/ou alguma forma de suborno (Lepper e Henderlong, 1999).

A motivação extrínseca pode ser caracterizada pela mensuração com que o indivíduo internaliza regras ou valores externos, impostos, muitas vezes, pelo ambiente em que vive, sofrendo uma interferência cultural de cada região (Camargo, 2014) tendo como um fator motivador extrínseco a forma com a qual ele é utilizado. A motivação extrínseca pode ser subdividida em quatro tipos de regulação, sendo

elas: motivação extrínseca por regulação externa, motivação extrínseca por regulação introjetada, motivação extrínseca por regulação identificada e finalmente, a motivação extrínseca por regulação integrada (Ryan e Deci, 2004).

Guimarães e Bzuneck (2008), assim descreveram os tipos de motivação extrínseca contidos no *continuum* da TAD:

a) *regulação externa: é a forma menos autônoma de motivação, pois, nesse caso, a pessoa age para obter recompensas ou evitar punições. Para exemplificar, “Um aluno pode estar (até mesmo altamente) motivado para estudar na sexta-feira à noite, porque dessa forma sua mãe permitirá que ele vá a uma festa no sábado à noite (motivação extrínseca e regulamento externo)”* (Lens *et al.*, 2008); b) *regulação introjetada: a pessoa administra as consequências externas mediante o resultado de pressões internas como culpa e ansiedade. Exemplificando, “um aluno pode dar o melhor de si na escola, porque seus pais assim o exigem e não quer desobedecer-lhes, porque senão teria sentimentos de culpa. Dessa forma, ele estuda, porque não quer se sentir culpado”* (Lens *et al.*, 2008); c) *regulação identificada: é mais autônoma do que as anteriores, pois, nesse caso, já há alguma interiorização, mesmo que a razão para fazer alguma coisa seja de origem externa. Por exemplo: “Um aluno pode se esforçar ao máximo na escola, porque quer ir para a faculdade e se tornar um arquiteto. Ele se percebe como um futuro arquiteto. Essa motivação do aluno é instrumental, conseqüentemente, extrínseca, mas se identifica com a razão para estudar”* (Lens *et al.*, 2008) e d) *regulação integrada: há coerência entre o comportamento, os objetivos e valores da pessoa. É a forma de motivação extrínseca mais autônoma, embora o foco ainda esteja “nos benefícios pessoais advindos da realização da atividade”.*

A desmotivação compreende a completa falta de vontade de agir em determinada situação, não havendo demonstração de

interesse pela realização de atividades. Esse estado tem origem no sentimento de incompetência que a pessoa tem para conseguir algo ou a falta de valorização da atividade em questão (Ryan e Deci, 2004)

Neste contexto surge um *continuum* que demonstra a TAD de uma forma mais clara (Gagné e Deci, 2005). De acordo com Penna (2001) a TAD foi desenvolvida baseada em teorias derivadas de quatro movimentos principais: behaviorista, cognitivista, humanista e psicanalítico.

Objetivando-se avaliar a motivação acadêmica, alguns estudos se propuseram a elaborar e validar escalas ou questionários, neste contexto Leal (2011) cita em seu trabalho que:

Vallerand et al. (1989) desenvolveram e validaram as propriedades psicométricas de um instrumento denominado Echelle de Motivation en Education (EME), cujo objetivo era medir a motivação para a educação. Esta foi traduzida para o português, que passou a se chamar Escala de Motivação Acadêmica (EMA).

Vários autores utilizaram a Escala de Motivação Acadêmica (EMA) para abordar pontos distintos, dentre eles: Souza (2008), que avaliou as metas futuras autoestipuladas por estudantes do curso de Pedagogia de uma Universidade pública do norte do Paraná; Engelmänn (2010) fez uma relação à percepção das necessidades básicas pertinentes ao aprendizado, observando que três delas (pertencimento, competência, autonomia) relacionam-se diretamente com a motivação intrínseca dos alunos; enquanto que Oliveira *et al* (2010) realizaram uma pesquisa para identificar, com base na Teoria de Autodeterminação (TAD), o nível de motivação de estudantes de um curso de graduação em Ciências Contábeis.

1.3. O Papel do Professor no Processo de Motivação e Desmotivação

De acordo com o dicionário de Ferreira (2000), professor é aquele que ensina uma ciência, uma arte ou uma técnica. O papel do professor é de grande valor no comportamento e envolvimento dos discentes. Lima (2000) menciona que o professor tem a tarefa de proporcionar situações favoráveis para que o aluno aprenda. Também quanto a esse aspecto

Fita (2003) evidencia que:

[...] a própria pessoa do professor pode ser uma fonte de motivação importantíssima. O tipo de relação que estabelecemos com os alunos pode gerar uma confiança e um aumento da atenção que são condições indispensáveis para a aprendizagem.

Segundo Carvalho e Gil-Pérez (2011)

[...] embora a preocupação com o professor como um dos fatores essenciais no processo ensino/aprendizagem seja antiga, até recentemente os estudos centravam-se nas características do bom professor ou nas “diferenças entre bons e maus professores”, ao passo que hoje a questão que se coloca são os conhecimentos que nós, professores, precisamos adquirir.

Sendo o professor a figura favorecedora do processo de ensino-aprendizagem, para um aluno motivar-se a aprender algo é preciso que esse organize e promova o ambiente de forma que desperte o desejo e o interesse, a necessidade e a vontade do aluno em atingir seu objetivo, atuando assim como “agente ativo” e propiciador de metodologias diversas no âmbito da sala de aula (Lima, 2000).

Barreiros (2008) ressalta em seu trabalho a importância da figura do professor, porém não se pode colocar sobre o professor toda a responsabilidade no processo de motivação e desmotivação do aluno, pois para que o professor consiga motivar sua sala de aula é preciso que esteja motivado, caso contrário repassará aos alunos seu sentimento de desânimo, descrença, Patto (2000), afirma que dentre os fatores que colaboram para o fracasso escolar está a alta insatisfação dos professores em relação às suas condições de trabalho. Mas não se pode generalizar, pois existem profissionais dedicados que não levam para as salas de aula problemas pessoais ou políticos.

1.4. A Importância do Aluno no Processo de Motivação e Desmotivação na Vida Acadêmica

Sabe-se que o aluno é figura de grande valor do processo de motivação, uma vez que é o portador e o maior interessado em aprender

algo. Segundo, Rollo e Pereira (2003) *apud* Castro (2006):

O aluno é a peça principal no processo de ensino-aprendizagem, pois é ele que conduz o ensino, indicando suas necessidades e possibilidades. Os alunos possuem características e necessidades diversas, como qualidades intelectuais, inteligência, facilidade de raciocínio e velocidade de aprendizagem. Estas variáveis devem ser conhecidas e analisadas cuidadosamente tanto pelas instituições universitárias quanto pelos professores que nelas atuam.

É interessante que o aluno perceba que o seu bom desempenho poderá influenciar seu futuro, que ele conheça o objetivo da atividade proposta, desenvolva motivação para o domínio dos conteúdos e o crescimento intelectual e não apenas para “passar” nas disciplinas (Boruchovitch e Bzuneck, 2009).

Estudar a motivação ou desmotivação no âmbito escolar envolve um complexo sistema de fatores que se inter-relacionam, envolvendo professores e pais (Tapia, 2003). Para Fita (2003), a família exerce importante papel na criação de valores que os alunos atribuem aos estudos, com o passar dos anos os pais vão se desligando da vida escolar dos filhos por inúmeros fatores que vão desde a falta de tempo devido ao trabalho, ou até mesmo pelo baixo valor que atribuem aos estudos (Carvalho e Gil-Peréz, 2011), mas claro que existem as exceções, há os que se fazem presentes em todas as etapas da vida escolar, desde a escolha do curso de graduação até o momento da formatura, preocupando-se com o desempenho nas disciplinas e com as dificuldades enfrentadas pelos filhos durante o curso.

O método de ensino também influencia no processo de motivação e desmotivação do aprendiz, pois este se encontra insatisfeito com o modelo tradicional de ensino, pois segundo Porlán e Rivero (1998): “a formação inicial não provoca nos estudantes um questionamento de suas concepções prévias, carregadas de estereótipos e de evidências de senso comum sobre o ensino”.

Os conhecimentos prévios dos discentes são de suma importância para o docente porque é a partir deles que o professor elabora a metodologia que melhor se adequa à

aprendizagem dos alunos, contribuindo assim para a eficácia do ensino.

É interessante que o aluno perceba que o seu bom desempenho na escola poderá influenciar seu futuro, procurando dessa forma obter melhores resultados, no entanto ao perceber que algo negativo pode atingi-lo, como por exemplo, uma reprovação, este se torna desmotivado (Locatelli *et al.*, 2007).

O desinteresse discente é um problema comum em todos os níveis de ensino na disciplina de Química, a falta de conhecimentos prévios nos alunos compromete a prática docente, o professor deve buscar um contato proveitoso para que se possa obter resultados positivos na relação professor-aluno e aluno-aluno, é importante que independente do grau de conhecimento ele esteja motivado, pois sem motivação não há aprendizagem.

O professor do ensino fundamental e médio tem um convívio maior e mais duradouro com o aluno, dessa forma deve incentivá-lo a procurar melhorias para sua vida e família, pois exerce no aprendiz importante influência quanto à carreira profissional. O professor na graduação tende a continuar com esse processo de motivação, ambos são acometidos da mesma preocupação, preparar uma atividade que ele presume que prenderá a atenção de seus alunos, que os levará adiante, que os farão buscarem as informações necessárias, porém, quando o professor não consegue aplicá-la da forma como desejava, isso refletirá na motivação do aluno, estando diretamente relacionada com o trabalho mental situado no contexto específico das salas de aula (Boruchovitch e Bzuneck, 2009).

Na graduação, por mais que haja essa preocupação, as aulas são repassadas de uma forma mecânica, alguns utilizando recursos multimídia, outros fazendo uso do quadro branco, e poucas vezes se observa ou assiste uma aula dinâmica ou que saia um pouco da monotonia diária. Com isso o aluno não busca na maioria das vezes uma interação com o professor, nem com o próprio curso, pois ele não se sente motivado a continuar no curso e às vezes continua porque já cursou boa parte da carga horária e acha mais prático terminar algo que já está na reta final do que prestar outro vestibular e ter que começar tudo novamente.

METODOLOGIA

Esta pesquisa classifica-se como

descritiva, pois se preocupa em observar os fatos, registrá-los, analisá-los, classificá-los e interpretá-los sem a interferência do pesquisador. Quanto aos meios, se caracteriza como uma pesquisa de campo a partir da coleta de dados (Gil, 2008).

O desenvolvimento deste trabalho foi realizado com os alunos do 1º ao 8º semestre do curso de Licenciatura em Química da UVA, totalizando 165 graduandos, 50% dos alunos regularmente matriculados.

Os instrumentos para obtenção dos dados utilizados foram: documental, bibliográfica e questionários (pesquisa de campo). A pesquisa documental, segundo Gil (2008), "(...) baseia-se em materiais que ainda não receberam um tratamento analítico ou que podem ser reelaborados de acordo com os objetivos da pesquisa". Já a pesquisa bibliográfica é a investigação baseada em fontes secundárias e compreende métodos e técnicas que facilitam o estudo (Gil, 2008).

Para a obtenção dos dados da pesquisa de campo foi utilizada a técnica do questionário misto, onde há perguntas fechadas e abertas, pois segundo Gil (2008) "é uma técnica de investigação composta por um número mais ou menos elevado de questões apresentadas por escrito às pessoas, tendo como objetivo conhecer suas opiniões, crenças, sentimentos, interesses, expectativas, situações vivenciadas". Gil (2008) define questionário como sendo um instrumento de coleta de dados que atinge um maior número de pessoas simultaneamente, garante o anonimato e objetiva obter respostas às mesmas perguntas, o que permite quantificar e comparar os resultados obtidos.

No questionário aplicado havia vinte questões objetivas e uma subjetiva. A opção por um número maior de questões fechadas deve-se às dificuldades de tabular os dados quando comparadas às questões abertas. Na elaboração das perguntas foram observadas situações como o tipo, o grupo de perguntas e sua formulação, obedecendo à seguinte ordem: identificação, escolaridade, atuação profissional, sobre o curso de Química da UVA/CE. A aplicação do questionário foi realizada buscando não influenciar as respostas dos estudantes.

Para melhor compreensão e visualização dos resultados obtidos, os dados foram apresentados sob a forma de gráficos, traduzindo e interpretando as informações obtidas. O método utilizado para analisar os dados foi o indutivo, que se caracteriza pela utilização de dados particulares, suficientemente constatados,

para afirmar uma verdade geral ou universal, partindo da premissa de que se os dados examinados apontam para uma verdade, essa provavelmente será confirmada (Cruz, 2003).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1. Perfil Sócio-econômico dos Licenciandos em Química da UVA, Sobral/CE

Os dados coletados nas primeiras perguntas indicam que a idade média dos alunos é de 22 anos, oscilando entre 17 e 37 anos; aproximadamente 55% dos alunos são do sexo feminino e 45% do sexo masculino. Quanto à renda mensal, foi observado que aproximadamente 63% possuem renda familiar de até 1 salário mínimo brasileiro. Com esta renda e somada à crise financeira que assola o país é nítido observar que a maioria desses estudantes não apresenta situação financeira confortável, logo deveria haver uma grande demanda de estudantes solicitando bolsas de estudos, entretanto não é isso que acontece, pois sobram bolsas, principalmente no subprojeto de Licenciatura em Química do PIBID/UVA.

Ao serem questionados com quem residem aproximadamente 67% dos entrevistados responderam que moram com os pais. De acordo com o pensamento de Fita (2003) a participação dos pais no processo de motivação do aluno é de suma importância, mas também poderá influenciar no processo de desmotivação.

A partir da análise dos questionários foi observado que 80% dos alunos moram em cidades circunvizinhas à Sobral, tendo que viajar diariamente de 38 km a 284 km (ida e volta), sofrendo desgaste físico e mental, o que na maioria das vezes prejudica o desempenho acadêmico deste aluno. Apenas 20% residem na sede, entretanto, alguns são de cidades distantes de até 215 km não havendo condições de ir e vir diariamente. Sendo que a metade dos 80% paga alguma taxa de uso desse transporte.

3.2. Escolaridade

Ao serem questionados onde cursaram a maior parte do ensino fundamental e médio, constata-se que a grande maioria (85%) dos estudantes do curso de Química da UVA/CE é oriunda de escola pública, o que pode ter influenciado a escolha dessa modalidade de curso, muito provavelmente, foi a identificação com a matéria ou influência de algum professor.

Quando questionados se já haviam cursado outra graduação anteriormente, 95% afirmaram que não, apenas 3% disseram possuir uma graduação nas áreas de Pedagogia ou Gestão Empresarial, os outros 2% relataram ter cursado algum curso técnico. Observa-se que esta minoria de estudantes é consciente de que para atender as exigências de alunos cada vez mais questionadores, o futuro professor de Química necessita estar mais qualificado.

3.3. Atuação Profissional

Em relação à atuação profissional, 30% afirmaram que nunca trabalharam na área de ensino, reforçando a ideia de que esses futuros profissionais devem ter uma formação adequada, pois ao saírem da Universidade, muitos vão se deparar com o primeiro emprego, requerendo uma boa orientação para a sua futura atuação em sala de aula. Isso é válido também para a formação em atividades práticas de laboratório, pois além de atuarem em sala de aula os licenciados também podem atuar em aulas de laboratório. Para os que atuam ou atuaram no magistério o tempo médio foi de 2 anos.

3.4. O Curso de Química da UVA/CE

Foi solicitado aos alunos que opinassem sobre o curso de Química da UVA/CE, analisando situações acadêmicas e físico-estruturais. Inicialmente foram questionados quanto ao semestre que estavam cursando, gerando dúvidas por parte dos alunos, mas que foram sanadas no momento da aplicação do questionário, pois grande parte dos discentes cursa disciplinas de semestres anteriores ou posteriores, no entanto foi esclarecido que deveria constar na resposta o semestre no qual estava regularmente matriculado, neste caso nota-se que 7% dos alunos já ultrapassaram o tempo mínimo (4 anos) de conclusão de curso de licenciatura na Química.

Os alunos que se encontram fora do período justificaram tal situação devido à mudança na matriz curricular ocorrida no primeiro semestre de 2011, pois houve uma série de problemas quanto às disciplinas ainda não cursadas e equivalências das cursadas.

Quanto à estrutura física do curso, aos licenciandos foi solicitado que atribuíssem um adjetivo para as salas de aula e laboratórios podendo ser ruim, regular, bom e ótimo, (Figura 1).

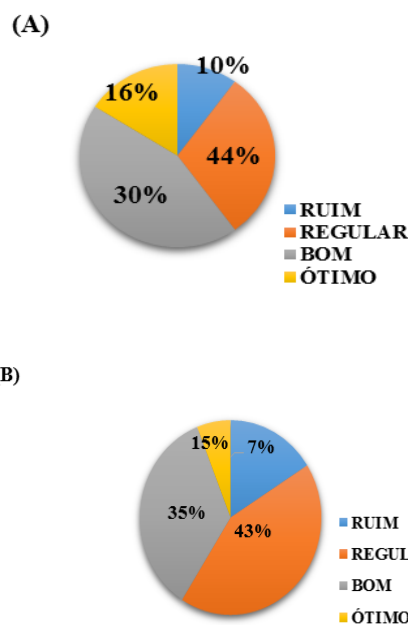


Figura 1. Avaliação da estrutura física das salas de aulas (A) e dos laboratórios (B)

Em uma análise geral observa-se que os estudantes encontram-se insatisfeitos com a estrutura dos laboratórios utilizados para as aulas práticas, pois neste caso, apenas dois laboratórios estão sendo usados para as aulas e os demais são utilizados para a pesquisa. Também se observa a carência de reagentes; em alguns casos, o professor precisa fazer uso de materiais alternativos e de baixo custo, para que os alunos consigam realizar a aula proposta, pois a universidade não dispõe de tal recurso ou não há material disponível para todos; equipamentos e vidrarias quebradas; às vezes é necessário dividir a turma.

As salas de aulas, na visão dos alunos, estão adequadas ao processo de ensino-aprendizagem, oferecendo as devidas condições para o bom aprendizado, vale ressaltar que o ambiente de estudo interfere de forma significativa no processo de motivação ou desmotivação do discente.

A figura do professor é considerada de grande valor no processo de motivação e desmotivação dos alunos e serve inclusive de inspiração para a maioria destes. Acerca dos professores, foi perguntado aos estudantes como era a assiduidade, o relacionamento professor-aluno e as metodologias de ensino utilizadas nas aulas (Figura 2).

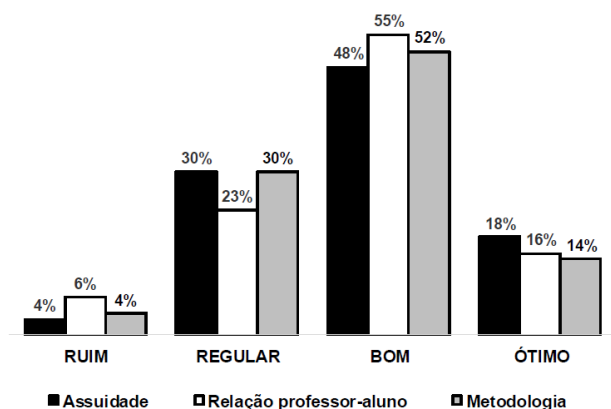


Figura 2. Avaliação dos docentes sob a óptica dos alunos

Um ponto de grande relevância no processo de aprendizagem dos alunos é a assiduidade, pois um professor presente, ativo e participativo tende a ser mais próximo do aluno, já aquele que falta constantemente e que não demonstra interesse pela atividade, dificilmente terá uma boa aproximação com os alunos.

Barreiros (2008) faz referência à importância do professor no processo de aprendizagem e de motivação do aluno “a relação professor-aluno é um fator importante no contexto escolar, quando há uma boa relação entre ambos, tanto o professor quanto o aluno demonstram mais interesse para ensinar e aprender”. Assim como deve haver uma boa relação professor-aluno é interessante também que as metodologias utilizadas pelos docentes em suas aulas sejam atrativas, que instiguem o aluno a participar, pois um terço dos entrevistados demonstraram estar insatisfeitos com as metodologias utilizadas pelos professores (Figura 2).

3.5. O Papel do Licenciado em Química

É muito importante que o licenciado em Química saiba qual é o seu papel na sociedade, entretanto ao ser questionado quanto a sua área de atuação, poucas respostas (3%) citaram todas as competências de um licenciado em Química segundo o Conselho Regional de Química (CRQ), as quais abrangem desde a atividade de docência em instituições de ensino fundamental e médio, podendo também atuar em cursos superiores em disciplinas específicas da área da Química até o desenvolvimento de projetos.

O licenciado em Química também está capacitado a dirigir, supervisionar, programar, coordenar, orientar e ter responsabilidade técnica

no âmbito das atribuições relacionadas ao Químico, além de assistir, assessorar, dar consultoria, elaborar orçamentos, divulgar e comercializar, no âmbito das atribuições respectivas à Resolução Normativa do CFQ N° 36 de 25/04/74 (CRQ, 2005).

As respostas foram justificadas e agrupadas para melhor compreensão, pois apesar de serem diferentes, apresentam o mesmo sentido (Figura 3).

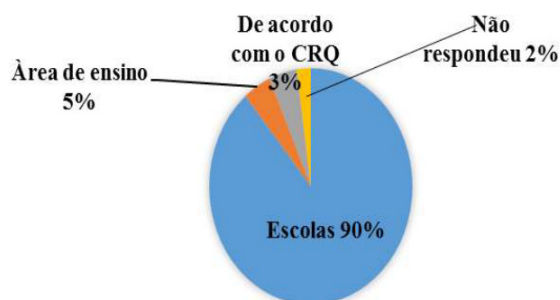


Figura 3. Campo de atuação dos licenciados em Química, de acordo com os alunos

A maioria dos alunos (90%) afirma que a área de atuação do licenciando é em escolas, podendo ser professor, coordenador, secretário, diretor, mas nos questionários o enfoque dado pelas respostas foi “dar aulas”, sendo esta a sua principal função. Quanto à área de ensino, descrevem que podem dar aulas onde a escola estiver necessitando, ou seja, ainda é recorrente licenciados de outras áreas ou afins ministrarem aulas que não são de sua competência, podendo prejudicar na formação desses alunos.

3.6. Opção pelo Curso de Licenciatura em Química

Saber qual o motivo que levou o aluno a optar pelo curso de Química foi uma das perguntas do questionário, pois é necessário compreender o que os levou a escolher este curso para poder identificar o grau de motivação e desmotivação do estudante. As opções mais citadas estão mostradas na Figura 4.

Nessa questão os estudantes podiam marcar mais de uma opção, observa-se que os pontos que mais se destacam são: “identificação” com a área e por “ser noturno”, seguidos da “vocação” para ser professor.

Pode-se creditar a opção pela modalidade noturna, à grande quantidade de estudantes que

trabalha e deseja contribuir para aumentar a renda familiar, evidenciando a grande necessidade desses estudantes em se inserirem no mercado de trabalho, principalmente no ensino de Ciências Exatas, onde há uma enorme carência.

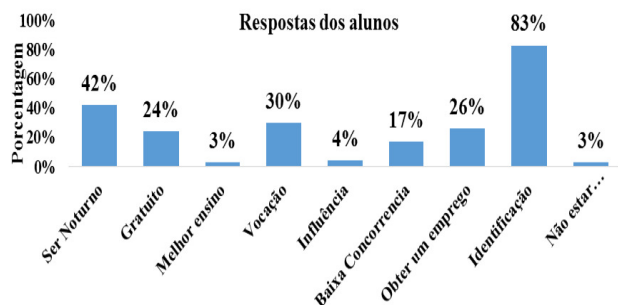


Figura 4. Motivo pela opção em cursar Licenciatura em Química

3.7. Fatores que Mais Motivam e Desmotivam os Estudantes do Curso de Química

Para que se possa conhecer o grau de motivação e desmotivação dos estudantes no curso, utilizou-se uma adaptação da EMA, nove fatores foram dispostos para serem analisados pelos alunos. Foi solicitado que enumerassem os fatores em ordem de prioridade, variando de zero a cinco, onde os números mais próximos de cinco, são os mais motivadores no decorrer do curso, quanto mais positivo o autoconceito acadêmico, maior seria o escore na avaliação da motivação, dessa forma valores menores representaria a desmotivação.

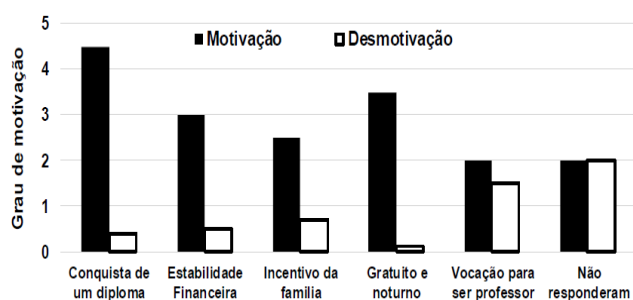


Figura 5. Fatores que mais motivam os alunos durante a graduação

Após a análise dos dados e de acordo com os graus enumerados, os pontos analisados foram divididos em dois grupos, os mais motivacionais e os mais desmotivacionais segundo os alunos. Na Figura 5 é possível

observar de forma clara os graus de motivação que cada categoria atingiu.

É possível destacar na Figura 5 dois fatores geradores de motivação para os estudantes, a motivação extrínseca, quando o aluno faz a ação porque ele será recompensado de alguma forma, como, por exemplo, a estabilidade financeira, a intrínseca quando ele desenvolve a ação por prazer, para se sentir bem, como a vocação para o magistério. No entanto, pode-se observar também que a desmotivação para ser professor tem valor bem próximo a motivação, observando-se dessa forma que os alunos estão cada vez mais insatisfeitos com a qualidade de trabalho que os professores estão expostos, como por exemplo, baixos salários, salas de aulas desestruturadas, dentre outros.

A Figura 6 apresenta os fatores que mais desmotivam os alunos durante a graduação em Química na UVA/CE.

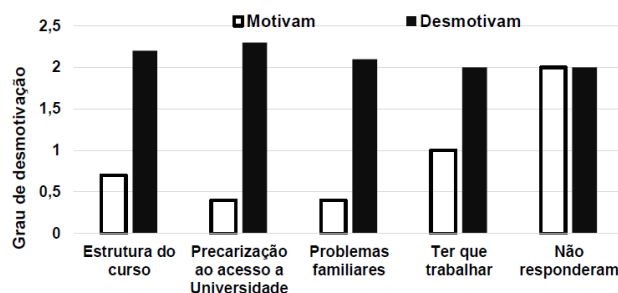
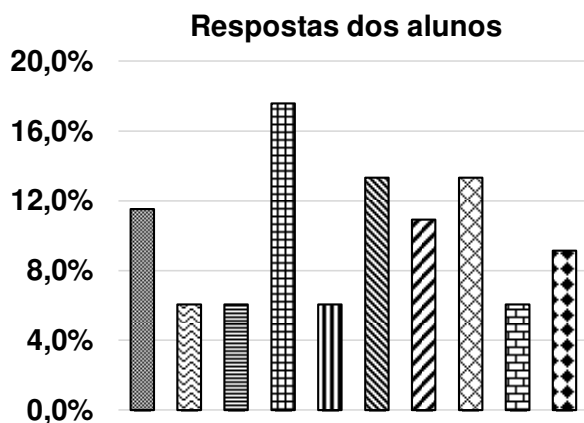


Figura 6. Fatores que mais desmotivam os alunos durante a graduação

Segundo os estudantes a “precarização dos meios de acesso à Universidade”: transporte, estradas, é o que mais desmotiva, pois como já reportado, é bem significativo (80%) a quantidade de estudantes dependentes do transporte escolar intermunicipal, uma vez que enfrentam diariamente estradas esburacadas e ônibus lotados, tendo algumas vezes que irem e/ou virem em pé.

Questionados se estão tendo uma formação adequada para o magistério, 54% afirmaram sim, 22% não, 13% não justificaram sua resposta e 11% não responderam (Figura 7). Nas respostas justificadas ressalvas foram feitas, principalmente quanto à: insuficiência de bolsas de estudo, estrutura física do curso, metodologia utilizada pelos professores, inadequação de algumas disciplinas à formação do licenciado.



Legenda:

- Algumas disciplinas não preparam para o exercício do magistério.
- ▨ Não penso exercer o magistério.
- ▩ Alguns professores do curso dificultam os conteúdos.
- ▧ Professores do curso são capacitados.
- ▦ Disciplinas pedagógicas deixam a desejar.
- ▤ Curso fornece uma boa formação para o magistério.
- ▣ Tenho paixão pela educação.
- ▢ Quantidade de bolsas é insuficiente.
- Estrutura do curso deixa a desejar.
- Disciplinas pedagógicas são boas.

Figura 7. Justificativa dos alunos quanto à formação do licenciado em Química

A justificativa mais destacada foi a de que o curso tem bons professores (18%), que segundo Lima (2000), é de grande importância a figura do professor no processo de formação, pois ele pode atuar como um agente ativo no processo de motivação.

Um ponto que chamou a atenção foram as ressalvas feitas pelos alunos quanto às disciplinas pedagógicas, apesar destas terem importante papel na formação do futuro professor, algumas têm deixado a desejar (6%), assim como as metodologias utilizadas por alguns professores (6%). Isto pode ser observado a partir das falas dos alunos (X): “Os estágios não ajudam muito para a formação dos alunos, pois na maioria das vezes o(a) professor(a) não ministra as aulas e nem orienta adequadamente para a formar um bom profissional da educação” e (Y): “Não, as metodologias de ensino não são compatíveis com a formação do licenciando, tendo em vista que a maioria dos professores da licenciatura não é licenciada em Química”.

O ensino de Química encontra-se

desvalorizado, assim como o magistério de forma geral, por isso é necessário que a opinião dos alunos seja considerada e repensada, pois o número de licenciados em Química formados atualmente é inexpressivo, comparado às outras licenciaturas, o que gera preocupação.

3.8. Fatores Motivacionais dos Licenciandos em Química Segundo a TAD

Frases representando os diferentes tipos de motivação extrínseca e intrínseca e desmotivação foram apresentadas a fim de se analisar em qual tipo de motivação ou desmotivação os alunos se encaixam. Essas frases relacionadas ao porquê dos alunos estarem em um curso superior, foram denominadas pelas letras: (A) desmotivação; (B) motivação extrínseca por regulamento externo; (C) motivação extrínseca introjetada; (D) motivação extrínseca identificada; (E) motivação extrínseca integrada e (F) motivação intrínseca.

De acordo com as respostas dos alunos, 29% afirmaram estudar para conquistarem uma profissão e se sentirem mais felizes pessoalmente, “frase F” (Figura 8).

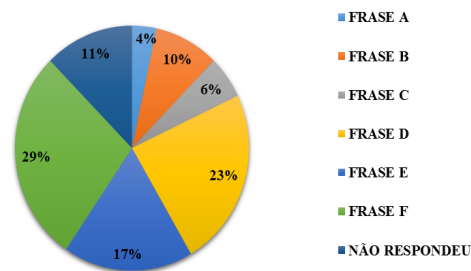


Figura 8. Fatores motivacionais citados pelos estudantes segundo a TAD

A “frase F” que contemplava a motivação intrínseca foi a resposta mais comum, porém, esperava-se que a “frase A” (desmotivação) também fosse bem citada, pois nas rodas de conversa, os alunos se diziam desmotivados. O que contrasta com a motivação intrínseca, onde a pessoa tem interesse e prazer na realização da tarefa, sendo a atividade vista como um fim em si mesmo (Camargo, 2014), consiste no nível mais desejável de comportamento autônomo, sendo uma ação espontânea, partindo do interesse pessoal, gerando satisfação.

CONCLUSÕES:

Após a análise das respostas dos licenciandos em Química da UVA/CE constata-se que estes apresentam grau de motivação superior ao desmotivacional. Observa-se, entre os entrevistados, que a maior motivação é a obtenção do diploma, seguido da gratuidade do curso e o que mais os desmotiva é a precarização dos meios de deslocamento até a universidade, pois viajam diariamente distâncias que variam de 50 a 240 km.

Pode-se considerar que os processos de motivação e desmotivação podem ser originados por meio de fatores internos e externos que impactam o cotidiano escolar dos estudantes de modo negativo e positivo. Os fatores negativos destacados pelos graduandos devem ser estudados e trabalhados a fim de que a atual situação possa ser modificada para melhorar a vida acadêmica dos próximos licenciandos em Química dessa universidade.

De acordo com a Teoria de Autodeterminação (TAD), os licenciandos em Química da UVA/CE se sentem motivados de forma intrínseca, apesar dos problemas citados nesta pesquisa.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à CAPES pela concessão da bolsa do PIBID para a licenciada em Química Isabel Cristina Azevedo da Costa e à Universidade Estadual Vale do Acaraú por oportunizar a realização dessa pesquisa.

REFERÊNCIAS:

1. Almeida, D. M. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Brasil, 2012.
2. Aníbal, F.; *Jornal Gazeta do Povo*, Curitiba, Brasil, 2013, acessada em 2017.
3. Barreiros, J. L.; Trabalho de Conclusão de Curso, Centro Universitário de Brasília, Brasil, 2008.
4. Boruchovitch, E.; Bzuneck, J. A., eds.; *A motivação do aluno: contribuições da psicologia contemporânea*. 4. ed., Vozes: Petrópolis, 2009, p. 9-36.
5. Bzuneck, J. A.; Guimarães, S. E. R.; *A promoção da autonomia como estratégia motivacional*. In: *Motivação para aprender: aplicações no contexto educativo*. Boruchovitch, E.; Bzuneck, J. A.; Guimarães, S. E. R., eds.; Vozes: Petrópolis, 2010, p 13-70.

6. CRQ – Conselho Regional de Química, IV Região, 2. ed., São Paulo, 2005, p. 27.
7. Camargo, P. M. P.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Brasil, 2014.
8. Carvalho, A. M. P.; Gil-Pérez, D.; *Formação de professores de ciências: tendências e inovações*. 10. ed., Cortez: São Paulo, 2011.
9. Castro, E. L.; Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2006.
10. Costa, A. C. S.; *O Jovem e o futuro profissional*. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Recife, Brasil, 1998.
11. Cruz, M. A.; Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual de Montes Claros, Brasil, 2003.
12. Deci, E. L.; *J. Pers. Soc. Psychol.*, 1972, 22, 113.
13. Duarte, S. V.; Furtado, M. S. V.; *Manual de elaboração de monografias e projetos de pesquisa*. 2. ed., Unimontes: Montes Claros, Brasil, 2002.
14. Engelmann, E.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Brasil, 2010.
15. Ferreira, A. B. H.; *Novo Aurélio Dicionário Eletrônico Século XXI*. Nova Fronteira: São Paulo, 2000.
16. Fita, E. C.; *O professor e a motivação dos alunos*. In: *Tapia, L. A.; Fita, E. C. (Org.). A motivação em sala de aula: o que é, como se faz*. 4. ed., Loyola: São Paulo, 1999, p. 65.
17. Gagné, M.; Deci, E. L.; *J. Organiz. Behav.*, 2005, 26, 331.
18. Gil, A. C.; *Métodos e técnicas de pesquisa social*. 6. ed., Atlas: São Paulo, 2008.
19. Graham, S.; Weiner, B.; *Theories and principles of motivation*. In: *Handbook of Educational Psychology*. Berlinder, D. C.; Calfee, R. C., eds.; Simon & Schuster Macmillan: New York, 1996, p. 63.
20. Guimarães, S. E. R.; Bzuneck, J. A.; *Cien. Cog.*, 2008, 13, 101.
21. Julião, M. S. S.; Pereira, S. S.; Fontenelle, R. O. S.; *Redequim*, 2016, 2, 1.
22. Leal, E. A.; Miranda, G. J.; Carmo, C. R. S.; *Rev. Cont. Financ.*, 2013, 24, 162.
23. Lens, W.; Matos, L.; Vansteenkiste, M.; *Educação*, 2008, 31, 1, 17.
24. Lepper, M. R.; Henderlong, J.; *Turning “play” into “work” and “work” into “play”: 25 years of research on intrinsic versus*

- extrinsic motivation. In: *Intrinsic and extrinsic motivation: the search for optimal motivation and performance* (Educational Psychology). Sansone, C.; Harackiewicz, J. M., eds.; Academic Press: Califórnia, 2000, p. 257.
25. Lima, L. M. S.; *Motivação em sala de aula: a mola propulsora da aprendizagem*. In: *Leituras de psicologia para formação de professores*. Sisto, F. F.; Oliveira, G. C.; Fini, L. D. T., eds.; Vozes: Petrópolis, 2000, p. 148.
26. Oliveira, P. A.; Theóphilo, C. R.; Batista, I. V. C.; Soares, S. M.; <http://www.congressosp.fipecafi.org/web/artigos102010/402.pdf>, acessada em julho 2017.
27. Patto, M. H. S.; *A produção do fracasso escolar: histórias de submissão e rebeldia*. Casa do Psicólogo: São Paulo, 2000.
28. Penna, A. G.; *Introdução à motivação e à emoção*. Imago: Rio de Janeiro, 2001.
29. Porlan, R.; Rivero, A.; *El Conocimiento de los profesores: una propuesta formativa en el area de ciencias*. Diada Editora: Sevilla, 1998.
30. Reeve, J., Deci, E. L. Ryan, R. M.; *Self-determination theory: a dialectical framework for understanding sociocultural influences on student motivation*. In: *Big theories revisited*. McInerney, D. M.; Van Etten, S., eds.; Information Age Publishing: Greenwich, 2004, 4, 31.
31. Ribeiro, M.; *O Globo. Educação*, <https://oglobo.globo.com/sociedade/educacao/pesquisa-mostra-que-apenas-2-dos-jovens-querem-ser-professores-3234641>. Acessada em julho 2017.
32. Ryan, R. M.; Deci, E. L.; *Overview of self-determination theory: an organismic dialectical perspective*. In: *Handbook of self-determination research*. Ryan, R. M.; Deci, E. L., eds.; University of Rochester Press: New York, 2004, p. 4.
33. Souza, I. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Londrina, Brasil, 2008.
34. Tapia, J. A.; *Motivação e aprendizagem no ensino médio*. In: *Psicologia da aprendizagem no ensino médio*. Coll, C., ed.; Artmed: Porto Alegre, 2003, p. 103.
35. Vierling, K. K.; Standage, M.; Treasure, D. C.; *Psychol. Sport Exerc.*, 2007, 8, 795.



OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE PSICOATIVOS EM ÁGUA DE RIOS POR HPLC-DAD-FLD.



OPTIMIZATION AND VALIDATION OF SPE-HPLC-DAD-FLD METHOD FOR PSYCHOACTIVE DRUGS IN ENVIRONMENTAL MATRIX

SIMÃO, L. André¹; BÖGER, Beatriz^{1*}; DOMINGUES, M. Jéssica¹; PERALTA-ZAMORA, G. Patrício²; GOMES, C. Eliane¹; WAGNER, Ricardo¹.

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Paraná (UFPR). Av. Prof. Lothário Meissner, 632 - Jardim Botânico, Curitiba-PR, Brasil. (fone: +55 41 3360-4098)

² Pós-Graduação em Química, Departamento Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR). Rua Coronel Francisco Heráclito dos Santos, s/nº - Prédio da Engenharia Química - Jardim das Américas, Curitiba-PR, Brasil. (fone: +55 41 3361-3006)

* Autor correspondente
e-mail: beatrizbogger@gmail.com

Received 23 January 2018; received in revised form 24 January 2018; accepted 30 January 2018

ABSTRACT

Recently scientific community has turned its attention to the organic micropollutants such as pharmaceuticals and hormones, because the ecotoxicological effects of chronic exposure are uncertain. These substances are neither completely degraded nor monitored in sewage treatment, which makes the aquatic environment the main disseminant, due to the usual discharge of domestic and industrial sewage. Therefore, the current work aims to develop quantitative method using HPLC-UV-DAD-FLD detection in order to determine the psychoactive drugs fluoxetine and haloperidol, potential environmental contaminants in surface water. The solid phase extraction was performed to preconcentrate of the analytes of interest in aqueous matrices, in which it was evaluated univariate for reconstitution volume and pH, and via factorial planning 2³ for the other variables. The best conditions were obtained by conditioning with 5 mL of acetonitrile and 5 mL of water pH 4.0, 100 mL of sample (pH 4.0), eluting with 5 mL of acetonitrile and reconstitution with 1 mL of water. The recovery rate was 73.7% and 87.2% for haloperidol and fluoxetine, respectively. The method was developed in real samples fortified with standards and real samples from three different points of the Belém river in Curitiba-PR.

Palavras-chave: *fluoxetine, haloperidol, validation, water.*

RESUMO

Recentemente a comunidade científica voltou sua atenção para os micropoluentes orgânicos, como produtos farmacêuticos e hormônios, pois os efeitos ecotoxicológicos da exposição crônica são incertos. Essas substâncias não são completamente degradadas e nem monitoradas no tratamento de esgoto, o que torna o meio aquático o principal disseminador, devido à descarga usual de esgotos domésticos e industriais. Portanto, o trabalho atual visa desenvolver um método quantitativo usando a detecção HPLC-UV-DAD-FLD para determinar os fármacos psicoativos de fluoxetina e haloperidol, potenciais contaminantes ambientais nas águas superficiais. Foi realizada extração em fase sólida para pré-concentrar os analitos de interesse em matrizes aquosas, na qual foi avaliada univariadamente para volume de reconstituição e pH, e via planejamento fatorial 2³ para as demais variáveis. As melhores condições foram obtidas por condicionamento com 5 mL de acetonitrila e 5 mL de água pH 4,0; 100 mL de amostra (pH 4,0), eluindo com 5 mL de acetonitrila e reconstituição com 1 mL de água. A taxa de recuperação foi de 73,7% e 87,2% para haloperidol e fluoxetina, respectivamente. Este método foi aplicado em amostras reais fortificadas com padrões e amostras reais provenientes de três pontos diferentes do rio Belém em Curitiba-PR.

Keywords: *fluoxetina; haloperidol; validação; água.*

INTRODUCTION

Some years ago the contamination of water reached only two forms of contamination: microbiological and industrial waste. Today, industrialized nations are facing another type of pollution - the contamination of the water with pharmaceuticals, cosmetics and personal hygiene which are called emerging contaminants. In Brazil, the pharmaceutical industry had its expansion in 1940 somewhat; however the big environmental concern is not necessarily the volume of production of a drug, but its persistence in the environment. Biological activity such as high toxicity and high potential for effects on biological functions like reproduction, and existing data on their biodegradation and destination in the environment are still insufficient. The pollution of water by drugs is being recognized as an environmental concern, because the pollution caused by them is a complex phenomenon. The consumption of drugs is substantial. In most developed countries, the production and use of drugs are increasing annually. It is interesting to note that the consumption of the drugs used is sometimes as high as that of pesticides and other organic compounds (Kot-Wasik et al., 2007).

These contaminants have been in the environment for a long time, but their importance and presence are now being elucidated. The increasing interest in the determination of these contaminants is due to the fact that they are not part of legislation that regulates water quality and therefore may be candidates for future legislation depending on the research on their toxicity and potential effects on the environment and health (Suchara et al., 2007).

After administration, the drugs are absorbed, distributed, partially biotransformed and finally excreted in its original form either as dissolved metabolites in feces or urine. This process occurs both in humans and in animals in which veterinary drugs are used. Other forms of drug contamination are through waste from the pharmaceutical industry, aquaculture, the disposal of unused or overdue drugs and hospitals (Kot-Wasik et al. 2007; Tambosi et al. 2010).

Drugs are not degraded at sewage treatment plants (STP) and are released into water places resulting in contamination of rivers, lakes, estuaries and rarely into groundwater. The sludge generated in the purification process is launched into agricultural fields and can cause

soil contamination, surface water and percolation to groundwater. The same can occur with substances of veterinary use. In addition, veterinary drugs can enter aquatic systems through the application of organic fertilizer in fields and subsequent leachate or also by direct application in aquaculture (Ruhoy and Daughton, 2008; Glassmeyer, 2009).

It is known that the analytical techniques for quantification of drugs are well established and registered in government agencies, for example, ANVISA. The official methodologies are used both to control the quality of the raw material and to control the finished product in the market (Brasil, 2003). However, quantification of drugs in aqueous environment at trace levels (in order to get environmental water samples) is a newer field.

Fluoxetine, an antidepressant, has already been detected in sewage and surface waters in many countries at concentrations ranging from 0.013 to 5.85 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Metcalfe et al., 2003; Deblonde et al., 2011). Studies have also shown that this drug has ecotoxicological effects on fish and crustaceans, as well as being a potential endocrine disrupter (Borrely et al., 2012; Kimura et al., 2003). Haloperidol, an antipsychotic, is also prevalent in sewage treatment plants at relatively low concentrations, and the literature has noted that its waste is also toxic to aquatic organisms (Petkovska and Dimitrovska, 2008; Trautwein and Kummerer, 2012).

Based on what was discussed above, the main objective of this study was to develop and validate the analytical method for the determination of Fluoxetine (FX) and Haloperidol (HL) in water samples and to optimize solid phase extraction conditions in order to increase the sensitivity of the method.

MATERIALS AND METHODS

1 Reagents

The standards used were fluoxetine, 99.9% pure (USP) and haloperidol, 99.6% pure (USP). Solvents used were methanol and acetonitrile HPLC grade (99.99%, J.T. Baker, Philipsburg, NJ, USA) and ultra pure water (18.2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$, Millipore-Simplicity UV, Bedford, MA, USA). All solutions were prepared using previously calibrated and clean analytical glassware.

2 Equipment

Chromatographic determinations were performed on a high-performance liquid chromatography (Agilent 1260 Infinity) equipped with DAD (Diode Array Detector) and fluorescence detector, automatic injector, C18 XBridge column from Water-BEH (2.1 x 100 mm, with a particle size of 5 μm) and OpenLabEZChrom Elite software for data acquisition and processing. The mobile phases were degassed in an ultrasound Ultracleaner 1400 (Unique).

3 Solid phase extraction

The extraction of psychoactive drugs was performed using Phenomenex polymer cartridges (Strata X, 200 mg, 3 mL) using a Waters manifold system (WAT200608) with vacuum pump (Tecnal TE-0581). The parameters were evaluated (the sample pH, concentration and volume of sample elution solvent volume and reconstitution in water) to assess the best recovery samples. For pH evaluation, which was varied in 4.00, 6.50 and 8.00, triplicates were performed, conditioning the cartridges with 5.00 mL of methanol and 5.00 mL of water at the respective pHs, 200.0 mL of sample fortified with 1.15 $\mu\text{g L}^{-1}$ FX and 1.18 $\mu\text{g L}^{-1}$ HL. Elution was performed with 5.00 mL of methanol and the eluates were dried under heating at 40 $^{\circ}\text{C}$ and N_2 flow and then reconstituted with 1.00 mL of ultrapure water. The evaluation of the concentration, sample volume and elution solvent were performed via factorial design 2^3 with triplicate of the center point at optimized pH, equal to 4.00. The values of the planning levels were defined based on the literature (Amaral, 2014). All experiments were conducted SPE with a flow rate of 3.0 mL min^{-1} .

After optimization of pH, concentration, sample volume and elution solvent was evaluated univariate in duplicate the volume of reconstitution in ultra pure water, being evaluated 0.250, 0.50 and 1.00 mL. The reconstituted samples were analyzed in the respective chromatographic methods described in section 2.4.

4 Development and validation of the method

The optimization of the chromatographic conditions of analysis as well as the analytical curves were established based on information described in the literature (Brasil, 2010). From this information an isocratic elution mode was applied for the simultaneous determination of

Fluoxetine (FX) and Haloperidol (HL) with mobile phase consisting of an acetonitrile:phosphate buffer 0.01 mol L^{-1} pH 3.50 (75:25, v:v) mixture. Column temperature was maintained at 30 $^{\circ}\text{C}$. The wavelengths monitored were FX for fluorescence with excitation at 230 nm and emission at 290 nm and HL absorption at 254 nm DAD.

4.1 Preparation of the analytical curve and linearity

After determining the ideal chromatographic conditions for FX and HL analysis, the analytical curve was built. The concentration ranges for the construction of analytical curves using HPLC-DAD-FLD were evaluated in triplicate between 10.0 and 1500 $\mu\text{g L}^{-1}$ for FX and HL.

4.2 Limit of detection and quantification

The LOD and LOQ can be calculated in three different ways: visual method, signal to noise ratio method and the method based on parameters of the calibration curve (Ribani et al., 2004). In this study the limits for determination method were based on the parameters of the analytical curve.

4.3 Precision

It was evaluated through the repeatability and intermediate precision, where in the first the degree of agreement between the results of successive measurements within a short period of time was evaluated by the same analyst, same instrumentation and same method. The second is the agreement between the results from the same laboratory, but obtained on different days, with analysts or different equipment (Brasil, 2003; ICH, 2005). The determinations were performed in nine solutions of the sample in concentrations of three levels of concentrations (high, medium and low) found within the linear range used under the same working conditions. Relative standard deviation was considered acceptable, according to the ANVISA resolution (Brasil, 2003).

4.4 Accuracy

The accuracy of an analytical method is the proximity of the results obtained by the method under study to the true value, using an experimental procedure for the same sample for repeated times (Brasil, 2003). The determination of accuracy of the method was based on the

degree of recovery of FX and HL expressed as a percentage of fortified solutions at three concentration levels, considering the linear range of the calibration curve, if performing at least five determinations per concentration. ANVISA also recommends that the recovery percentage be close to 100% for drugs, however, it also allows for smaller values since the recovery is exact and accurate. For environmental samples there are no protocols that guide the recovery value, so the recovery values were oriented in the literature.

5 Real sample analysis

Samples of natural water were collected in the source, 5 Km from the source and at the outfall of the Belém River, in the city of Curitiba – PR (Figure 1), in 1.0 L amber bottles, previously conditioned with 1 mL of methanol in order to promote a previous disinfection and thus avoid possible biological degradation. These collections were carried out on four different dates. After collection, the samples were filtered (GF3 55 mm filter and 0.45 μm pore), fortified ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ with standard solution of the two analytes) and acidified with 2% hydrochloric acid 2mol L^{-1} to pH 4.

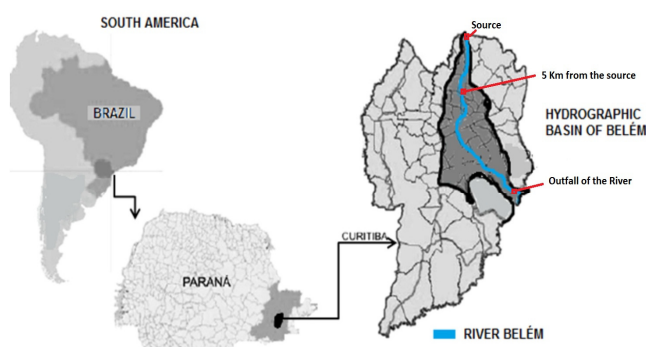


Figure 1. Location of the watershed of the river Belém.

The analysis were performed in triplicates as well as the control analysis (blank tests). Samples were then pre-concentrated using the solid phase extraction method, which was performed using Strata X polymer cartridges (200 mg, 3mL, Phenomenex) with the help of a Waters manifold vacuum pump system. The amount of the analytes in each real sample analyzed was estimated using the constructed analytical curve.

RESULTS AND DISCUSSION

1 Solid phase extraction

For the optimization of pH, its effect was evaluated in the recovery of all the analytes. For pH 6.5 and 8.0 it was not possible to observe elution bands for the analytes. Only in pH 4.00 it was possible to observe the elution of the analytes, with good recovery rates of 71.2% HL and 95.8% FX. The pH reduction in the extraction process, as well as in the chromatography, guarantees the prevalence of an analyte species in the environment, which should preferably be ionized, in order to improve the interaction of the analytes with the solid phase of the cartridges and thus raise the rate recovery. For optimization of the elution solvent, sample volume and analyte concentration variables a planning 2^3 was used as already mentioned. In order to evaluate which assay presented the best conditions for pre-concentration of the analytes and the influence of the factors studied in the response, the calculation of the effects of the planning was performed. As all third-order effects were found to be significant in the pre-concentration of the analytes studied, these factors cannot be evaluated.

Based on these considerations, the chosen working conditions were $1.15 \mu\text{g L}^{-1}$ FX concentration, and $1.18 \mu\text{g L}^{-1}$ HL, 100.0 mL sample volume and acetonitrile as the elution solvent, keeping the pH equal to 4.00 as previously optimized.

In the optimization of the reconstitution volume, the volumes of 1.00, 0.500 and 0.250 mL of ultrapure water were univariate evaluated. The recovery was more significant for reconstitution with 1.00 mL for all analytes, despite reducing the pre-concentration factor due to higher dilution, and it was 87.2% FX and 73.7% HL. Reconstitution with 0.500 mL and 0.250 mL provided lower recoveries for the two analytes (66.0% and 52.3% for FX and 42.0% and 28.0% for HL, respectively).

Therefore the best conditions for pre-concentration, considering the best recoveries for the analytes were obtained by conditioning with 5.00 mL of acetonitrile and 5.00 mL of water pH 4.00, flow 3 mL min^{-1} , 100 mL of sample at pH 4.00, elution with 5.00 mL of acetonitrile and reconstitution with 1.00 mL of water.

2 Optimization of analysis conditions by HPLC-DAD-FLD

In order to optimize the chromatographic separation, different volumes of injection, mobile phase and flow ratios were tested, reaching 15

μL , mobile acetonitrile phase: 0.01 mol L^{-1} phosphate buffer pH 3.50 (75:25, v:v) and 0.4 mL min^{-1} flow rate for the monitoring of FX and HL. All analyzes were performed at $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figure 2 shows the chromatograms obtained in the external standardization of FX and HL under the best monitoring conditions by FLD and UV-DAD, with fluorescence detection λ_{exc} at 230 nm and λ_{emi} at 290 nm and UV-DAD at 254 nm. There was a good separation of the chromatographic peaks FX and HL, and the retention times were 6.98 minutes for the HL by DAD at 254 nm and 24.98 minutes for the FX fluorescence at 230/290 nm which is in agreement with the literature (Brasil, 2010).

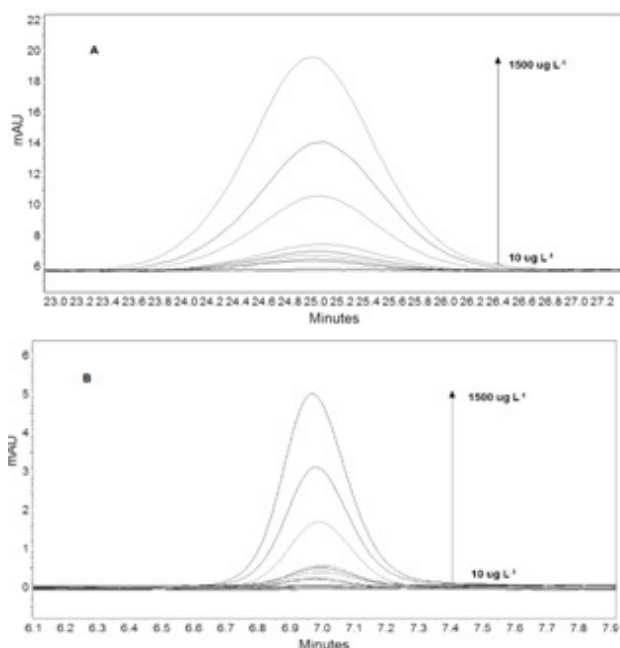


Figure 2. Chromatogram for FX (A) and HL (B) standard obtained by isocratic elution (acetonitrile: 0.01 mol L^{-1} phosphate buffer pH 3.5, 75:25, v:v) and detection by fluorescence at 230/290 nm and DAD at 254 nm.

The FX retention time was high because in the test with another drug (carbamazepine) these two analytes co-eluted in mobile phase compositions in which the acetonitrile ratio was greater than 25%, causing large distortions of the monitored fluoxetine elution band by fluorescence at 230/290 nm due to the interaction between these two drugs, taking into account that the CP presents no fluorescence.

3 Linearity of the analytical curve

Figure 3 is the evaluation of the linearity of the methods, from the analytical curves for each

component. Analyzing the merit parameters for the respective standard curves (Table 1) it is possible to realize a good linearity for all the compounds evaluated, they showed a correlation coefficient (R) exceeding 0.990 in the evaluated concentration ranges as recommended by ANVISA (Brazil, 2003; INMETRO, 2010).

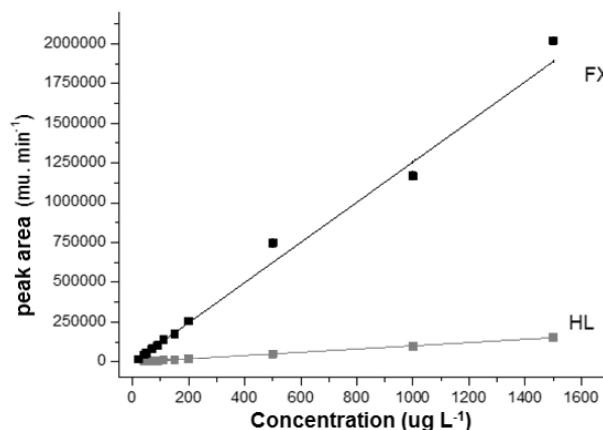


Figure 3. Analytical curves for FX and HL.

The sensitivity of the method was evaluated through the angular coefficients of the line equations obtained.

Table 1. Parameters of regression of the analytical curves obtained by HPLC for FX using 230/290 nm FLD and for HL using UV-DAD 254 nm and main parameters of merit.

Parameters	FX	HL
Linear Coefficient (a)	-7151.43	-1798.00
Angular Coefficient (b)	1263.77	102.19
Correlation Coefficient (R)	0.9974	0.9991
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.27	0.14
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.81	0.42

4 Limits of detection and quantification

According to ANVISA (Brasil, 2003) the limits of detection and quantification can be calculated based on parameters of the analytical curve, the ratio between the estimate of the standard deviation of the linear coefficient and the slope of the regression curve multiplied by 3, in the case of LOD and by 10 when LOQ.

Applying this criterion, LOD obtained was of 0.27 and 0.14; and LOQ 0.81 and 0.42 for FX and HL respectively. The values of LOD and LOQ obtained for the analytes are close to that described in the literature (Khetan et al., 2007, Pavlović et al., 2007).

INMETRO (2010) determines a maximum coefficient of variation of 20%. ANVISA

recommends that the coefficients of variation should not exceed 5% for the determination of drugs in medicines (BRASIL 2003). However, for the determination of these compounds in more complex matrices, such as serum, blood or plasma, a value of up to 15% is accepted. Thus, according to the determined values, the method used is accurate, since all compounds studied have a relative standard deviation of less than 14%.

5 Accuracy tests

In this work, the accuracy aimed to evaluate the SPE efficiency in water samples. In the recovery studies, water samples were fortified at three concentration levels (50, 500, 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$) in triplicate. After application of the solid phase extraction process, the samples were evaluated in the chromatographic method mentioned. The average of the lowest recovery rates obtained were $87.2\% \pm 9.3\%$ and 73.7% for FX $\pm 8.1\%$ for LH.

6 Robustness

The robustness parameters evaluated (flow, temperature, pH of the phosphate buffer solution and different batches of manufacturers) showed that the method can withstand small and deliberate variations without significant changes in residue recovery and chromatographic efficiency.

The values of the relative standard deviations of the areas found for both FX and HL in the working concentration are within the variation of the method itself. Therefore, it can be affirmed that the changes provoked did not interfere in the recovery of the method.

The variable that most interferes with the retention of analytes is the flow, but this variation is almost in the same proportion for all analytes, with no significant loss in chromatographic efficiency, with a small change in efficiency due to the change in the number of theoretical plates, by the change in retention time. The other variables (temperature, pH of the phosphate buffer solution and different batches of manufacturers) showed no significant changes in the chromatograms.

7 Recovery analysis in real sample

From the results obtained by pre-

concentration, followed by HPLC analysis in the methods, it was possible to evaluate recoveries of analytes in real samples fortified. After applying the extraction process in solid phase the quantity of analyte in each sample was estimated using real-chromatographic analytical curves. For the fortified and analyzed river water samples recovery rates and relative standard deviations were $86.50 \pm 14.2\%$ for FX and $55.25 \pm 4.59\%$ for HL.

8 Analysis of the Belém River - Curitiba \ PR

After the development of the methodology and validation of the method, a monitoring of the occurrence of these compounds was carried out in the river and in the previously mentioned sites in the city of Curitiba-PR. A total of 16 samples were analyzed, in each day of collection it was sampled three different aqueous matrices (headspring, 5Km from the source and). Samples were collected in the year 2015 in four different dates: the first on May 12, the second on June 1, the third on the 6th of July and the fourth on October 20. All samples were filtered after the collection, concentrated and analyzed according to the procedures described above. In no sample the analytes in question were present in concentrations measurable by the proposed method.

CONCLUSIONS

After analysis of obtained results the developed method presented a good linearity for the determination of the analytes ($R > 0.997$), and good limits of detection (LOD) and quantification (LOQ). In addition, solid phase extraction of the analytes of interest in aqueous matrices was feasible, obtaining good recoveries for most analytes, ranging from 73.7% to 87.2% for HL and FX. Currently it is growing concern about pollution, particularly that of water. With the increase of the consumption of controlled medicines, it is necessary to develop techniques that can quantify this type of pollution in the water. The determination of drug residues, which are widely used today in the therapy of diseases such as depression, anxiety, psychoses among others, these aqueous matrices show the importance of such monitoring and show the increasing concern about the quality of water that is treated before being returned to the rivers.

Taking into account that the Belém river is strictly urban and much waste is dumped in this river, it has not been observed presence of these

drugs in its waters yet, but due to the importance to the prevention and surveillance of health risks of these substances and from the ecotoxicological point of view, it is essential to verify their occurrences in surface aquatic systems, even if it is not yet contemplated in Brazilian environmental legislation. Further research is needed in this area and other future studies will contribute to the establishment of legal parameters of drug residues in aqueous matrices.

ACKNOWLEDGMENTS

We would gratefully like to thank the Federal University of Paraná (UFPR), and the financial support of Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Fundação Araucária and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for their support.

REFERENCES

1. AMARAL, B.; ARAUJO, J.A.; ZAMORA, P.G.P.; NAGATA, N. Simultaneous determination of atrazine and metabolites (dia and dea) in natural water by multivariate electronic spectroscopy. **Microchemical Journal**, Brazil, v. 117, p. 262-267, 2014.
2. BORRELY, S.I.; CAMINADA, S.M.L.; PONEZI, A.N.; SANTOS, D.R.; SILVA, V.H.O. Contaminação das águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. **O Mundo da Saúde**, São Paulo, v. 36, n. 4, p. 556-563, 2012.
3. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA (Brasil). Resolução nº 899, de 29 maio de 2003. Determina a publicação do Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos. **Diário Oficial da União** 02 fev. de 2003. <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33836/349509/Consolidado%2Bde%2Bnormas%2BCO%2BIO.pdf/3122249b-48cb-47aa-be78-76f3129a62ba>. Accessed 30 march 2017.
4. FARMACOPEIA BRASILEIRA (Brasil), volume 2 / Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: ANVISA, p. 546, 2010. http://www.anvisa.gov.br/hotsite/cd_farmacopeia/pdf/volume2.pdf. Accessed 30 march 2017.
5. DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, France, v. 214, p. 442-448, 2011.
6. GLASSMEYER, S. T.; HINCHEY, E. K.; BOEHME, S.; DAUGHTON, C. G.; RUHOY, I. S.; CONERLY, O.; DANIELS, R. L.; LAUER, L.; MCCARTHY, M.; NETTESHEIM, T. G.; SYKES, K.; THOMPSON, V. G. Disposal practices for unwanted residential medications in the United States. **Environment International**, United States, v. 35, n. 3, p. 566-72, 2009.
7. INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). DOQ-CGCRE-008. **Orientações sobre validação de métodos analíticos**, INMETRO. Rio de Janeiro. 2010. http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf. Accessed 30 march 2017.
8. INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION (ICH). **Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1)**. November 2005. https://www.ich.org/fileadmin/Public_Web_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2_R1/Step4/Q2_R1_Guideline.pdf. Accessed 30 march 2017.
9. KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. **Chemical Reviews**, Pennsylvania, v. 107, p. 2319-2364, 2007.
10. KIMURA, K.; AMY, G.; DREWES, J.; HEBERER, T.; KIM, T.; WATANABE, Y. Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 227, n. 1-2, p. 113-121, 2003.
11. KOT-WASIK, A.; DĘBSKA, J.; NAMIEŚNIK, J. Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products. **Trends in Analytical Chemistry**, Poland, v. 26, p. 557-568, 2007.
12. METCALFE, C. D.; MIAO, X-S.; KOENIG,

B. G.; STRUGER, J. Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower great lakes, Canada. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 22, n. 12, p. 2881-2889, 2003.

13. PAVLOVIĆ, D. M.; BABIĆ, S.; HORVAT, A. J.; KAŠTELAN-MACAN, M. Sample preparation in analysis of pharmaceuticals. **Trends in Analytical Chemistry**, Croatia, v. 26, p. 1062-1075, 2007.

14. PETKOVSKA, R.; DIMITROVSKA, A. Use of chemometrics for development and validation of an RP-HPLC method for simultaneous determination of haloperidol and related compounds. **Acta Pharmaceutica**, v. 58, p. 243–256, 2008.

15. RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I.; MELO, L. F. C. Validation for chromatographic and eletrophoretic methods. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

16. RUHOY, I. S.; DAUGHTON, C. G. Beyond the medicine cabinet: An analysis of where and why medications accumulate. **Environment International**, Las Vegas, v. 34, n. 9, p. 1157-69, 2008.

17. SUCHARA, E. A.; BUDZIAK, D.; MARTENDAL, E.; COSTA, L. L.; CARASEK, E. A combination of statistical and analytical evaluation methods as a new optimization strategy for the quantification of pharmaceutical residues in sewage effluent. **Analytica Chimica Acta**, Brazil, v. 613, p. 169–176, 2008.

18. TAMBOSI, J. L. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). **Química Nova**, São Paulo, v. 33, p. 1-10, 2010.

19. TRAUTWEIN, C.; KÜMMERER, K. Degradation of the tricyclic antipsychotic drug chlorpromazine under environmental conditions, identification of its main aquatic biotic and abiotic transformation products by LC-MSn and their effects on environmental bacteria. **Journal of Chromatography B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, Germany, v. 889-890, p. 24-38, 2012.



BIOMARCADORES COMO FERRAMENTA NA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL EM ECOSISTEMAS AQUÁTICOS SUSCETÍVEIS À CONTAMINAÇÃO POR PESTICIDAS



BIOMARKERS AS A TOOL TO EVALUATE ENVIRONMENTAL QUALITY OF AQUATIC ECOSYSTEMS SUSCEPTIBLE TO PESTICIDE CONTAMINATION

SALVO, Lígia Maria 1*; SANTIAGO, Magda Regina²; SILVA DE ASSIS, Helena Cristina³

¹ Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo (USP). Av. Prof. Lineu Prestes, 1524, sala 409. CEP: 05508-900, São Paulo-SP, Brasil. (fone: +55 11 3091722)

² Instituto Biológico, Laboratório de Toxicologia, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Proteção Ambiental, Av. Conselheiro Rodrigues Alves, 1252 - Vila Mariana. CEP: 04014-002 São Paulo – SP, Brasil. (fone: +55 11 50871701)

³ Universidade Federal do Paraná, Departamento de Farmacologia, Rua Cel. Francisco H. dos Santos, 100 - Centro Politécnico - Jardim das Américas - Caixa Postal 19031 CEP: 81531-980 - Curitiba, PR, Brasil. (fone: +55 41 33611693)

* Corresponding author
e-mail: ligiams@usp.br

Received 16 January 2018; received in revised form 29 January 2018; accepted 30 January 2018

RESUMO

Os biomarcadores podem ser definidos como alterações biológicas em resposta a exposição dos organismos vivos aos poluentes ambientais, as quais podem ser mensuradas, indicando a presença e, em alguns casos, o grau de contaminação. Em países desenvolvidos, o uso e desenvolvimento de novos biomarcadores de contaminação ambiental em programas de biomonitoramento e gestão de recursos hídricos, têm sido amplamente utilizados. Estudos indicam que a má qualidade dos corpos d'água em decorrência da poluição por efluentes agrícolas tem aumentado consideravelmente. As atuais práticas de produção de alimentos resultam na utilização de uma indiscriminada mistura de classes de poluentes como organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides, dentre outros, os quais podem causar sérios impactos no meio hídrico. Algumas dessas substâncias são de natureza bioacumulativa e tendem a se concentrar na medida em que avançam nos níveis tróficos. O presente trabalho visa discutir e comparar a utilização de múltiplos biomarcadores de contaminação ambiental (químicos, bioquímicos e celulares) em espécies de peixes de águas continentais expostos subletalmente a diversos contaminantes. Podemos destacar uma indução significativa na concentração total de CYP450 em carpas (*Cyprinus carpio*) expostas ao endossulfan e aumento dos níveis de atividade de EROD em bagres (*Ancistrus multispinis*) expostos a deltametrina.

Palavras-chave: Biomarcadores, pesticidas, recursos hídricos.

ABSTRACT

Biomarkers or biological markers are measurable biological responses of living organisms which can indicate the presence of environmental pollutants and, eventually, contamination levels. Usage and development of new environmental contamination biomarkers are increasingly widespread in biological monitoring and water resource management programs in developed countries. Recent studies indicate poor quality of water bodies as a result of pollution from agricultural effluents has increased considerably. Current practices in food production often result in the use of an indiscriminate mixture of classes of pollutants such as organochlorines, organophosphates, carbamates and pyrethroids, among others, which can produce serious impacts to the water environment. Some of these substances are bioaccumulative, that is, they tend to increase in concentration in upper trophic levels. Studies using multiple environmental contamination

biomarkers are increasingly relevant. The present work aims to discuss and compare the use of chemical, biochemical and cellular environmental contamination biomarkers in continental freshwater fish species exposed to sublethal concentrations of various contaminants. Among the results, we can highlight a significant increase in the total concentration of CYP450 in carps (*Cyprinus carpio*) sublethally exposed to the endosulfan, and increased levels of EROD activity in armored catfish (*Ancistrus multispinis*) exposed to sublethal concentrations of deltamethrin.

Keywords: *Biomarkers, Pesticides, Water Resources.*

INTRODUÇÃO

Estudos indicam que a má qualidade dos corpos d'água em decorrência da poluição por efluentes agrícolas tem aumentado consideravelmente. As atuais práticas de produção de alimentos resultam na utilização de uma indiscriminada mistura de classes de poluentes como organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides dentre outros, os quais podem causar sérios impactos no meio hídrico.

De acordo com a EPA (United States Environmental Protection Agency, 2017) pesticida é qualquer substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer tipo de "praga", ou seja, de quaisquer espécies indesejadas. São substâncias que podem matar diretamente um organismo ou controlá-lo de alguma maneira, apresentando em comum, a propriedade de bloquear seus processos metabólicos vitais para os quais são tóxicos. São classificados quanto a sua finalidade, ou seja, em qual praga será utilizado (herbicidas, inseticidas, fungicidas, acaricidas, bactericidas, rodenticidas, hematicidas e vermífugos), quanto à origem e de acordo com sua estrutura química organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, etc (BAIRD, 2002). O comportamento do agrotóxico no ambiente é muito complexo e vai depender desde as características físico-químicas, tanto do meio quanto do composto, do princípio ativo e do modo de aplicação. Sejam quais forem essas características e o modo de aplicação, o potencial de atingir vários compartimentos ambientais é enorme.

Os compostos sofrem processos físicos, químicos ou biológicos, os quais podem modificar as suas propriedades e influenciar no seu comportamento, inclusive com a formação de subprodutos com propriedades absolutamente distintas do produto inicial e

cujos danos à saúde ou ao meio ambiente também são diferenciados. Qualquer que seja o caminho do agrotóxico no meio ambiente, invariavelmente, o homem é seu potencial receptor (Ministério Do Meio Ambiente, 2015).

Segundo Choudhury *et al.* (2008), os pesticidas são um dos grupos de poluentes mais representativos no que diz respeito à contaminação ambiental, principalmente devido ao seu uso em escala crescente na agricultura mundial, inclusive em países em desenvolvimento.

No Brasil, o modelo de agricultura intensiva, fez com que os agrotóxicos tivessem um papel preponderante no desenvolvimento da mesma, tanto, que o país se encontra em posição de destaque sendo considerado o maior consumidor mundial de produtos agrotóxicos (Ministério do Meio Ambiente, 2015).

Apesar dessa posição, no Brasil não há um programa unificado ou sistematizado de controle de contaminação ambiental por estes produtos em nível nacional. São muitos os relatos de contaminação de alimentos e do meio ambiente, onde são detectados níveis elevados de pesticidas, ou de múltiplos ingredientes ativos numa mesma amostra além da presença de resíduos de agrotóxicos não autorizados no país, sinalizando a ocorrência de contrabando. Todos, sem autorização de uso para a cultura indicada de acordo com o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos (PARA) divulgados pela ANVISA em 2012. Sendo assim, a utilização indiscriminada de agrotóxicos e a falta de informações precisas, geram lacunas onde não é possível estimar o grau de contaminação ambiental e muito menos seus efeitos sobre a saúde humana [Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), 2014].

Após adentrar o meio ambiente aquático, os resíduos de pesticidas, dependendo de suas características físico-químicas, podem se ligar

ao material particulado em suspensão, se depositar no sedimento ou serem absorvidos por organismos aquáticos para serem detoxificados. Porém, quando isso acontece com poluentes orgânicos persistentes (POPs), por serem tóxicos, possuírem meia-vida longa e serem extremamente lipofílicos, esses compostos podem se bioacumular nos organismos e biomagnificar-se ao longo de toda cadeia trófica. Estão diretamente relacionados a disfunções hormonais, imunológicas, neurológicas e reprodutivas.

Segundo Cella (2010), a determinação de vestígios de pesticidas requer tanto instrumentos analíticos de alta precisão como a preparação eficiente das amostras. A análise das águas naturais para pesticidas é reconhecida como complexa, uma vez que várias centenas de pesticidas com diferentes propriedades físicas e químicas são amplamente utilizados para fins agrícolas. A análise também é considerada difícil e propensa a erros devido às concentrações muito baixas desses compostos (Alder *et al.*, 2006). Mesmo nesses casos, onde as concentrações detectadas são ínfimas, dentro dos limites permitidos pela legislação vigente, como ficam os compostos com potencial de bioacumulação no que se refere à saúde dos organismos? Como avaliar o quanto desses compostos estão sendo absorvidos pelos organismos e quais efeitos deletérios estão causando nos mesmos e em suas populações?

As análises físico-químicas são imprescindíveis para detecção desses compostos, mas o ideal seria que as mesmas fossem acompanhadas de informações mais complexas no que se refere à homeostase ambiental e saúde dos organismos.

Os biomarcadores podem ser definidos como alterações biológicas em resposta a exposição dos organismos vivos aos poluentes ambientais, as quais podem ser mensuradas, indicando a presença e, em alguns casos, o grau de contaminação (Walker *et al.*, 1996). Evidenciado desde os níveis mais básicos de organização biológica, os biomarcadores permitem avaliar os efeitos dos xenobióticos no ecossistema e suas interações, e prognosticar se o mesmo será capaz de exercer ou não efeitos deletérios sobre uma comunidade (Huggett *et al.*, 1992). Apresentam relativa especificidade toxicológica, rapidez e baixo custo de análises (Stegeman *et al.*, 1993;

HAHN, 2001).

São vários os biomarcadores que podem ser utilizados para avaliar se os organismos pertencentes a um determinado ecossistema aquático estão sofrendo injúrias decorrentes da contaminação por xenobióticos (Figura1).

MATERIAIS E MÉTODOS

Em peixes, um grande número de biomarcadores relacionados à exposição a poluentes tem sido propostos para avaliar a qualidade ambiental como, por exemplo, biomarcadores fisiológicos, histopatológicos, celulares, bioquímicos, endócrinos, metabólicos, hematológicos, genotóxicos e iônicos dentre outros (Adams *et al.*, 1990; Van Der Oost *et al.*, 2003).

Seguem alguns desses métodos:

a. **Índices fisiológicos como o fator de condição (FC):**

As avaliações morfométricas macroscópicas foram feitas de acordo com Weibel *et al.* (1969). Foi calculada a relação entre o peso corporal do animal e o peso do fígado, expresso pelo índice somático hepático e o fator de condição de acordo com as seguintes fórmulas:

$FC = \text{fator de condição} (100 \times \text{peso do corpo} / \text{comprimento do corpo})$

$ISH = \text{índice somático hepático} (100 \times \text{peso do fígado} / \text{peso do corpo})$

b. **Etoxiresorufina O-deetilase (EROD):**

Essa reação é dependente de NADPH e a partir do substrato artificial etoxiresorufina (7ER) onde é formado o produto resorufina (Klotz *et al.*, 1984). A medida enzimática foi realizada em espectrofotômetro de fluorescência (excitação 530 nm e emissão 590 nm).

c. **Atividade Enzimática:**

Homogeneização: fragmentos do fígado dos peixes foram retirados e homogeneizados em tampão fosfato 0,1M; pH 8.0 utilizando Ultra-Turrax (IKA) sob refrigeração constante. Em seguida, o homogenato foi centrifugado a 10000 x g por 20 minutos a 4°C, o sobrenadante foi coletado e colocado em ampolas criogênicas as quais foram acondicionadas em nitrogênio líquido para posterior análises enzimáticas

(Salvo *et al.*, 2012, 2016).

Conteúdo protéico: A determinação do conteúdo protéico foi realizada segundo o método de Bradford (1976) utilizando-se como padrão soro albumina bovina (SIGMA®).

Atividade da Catalase: a velocidade de decomposição da H₂O₂ pela enzima foi acompanhada pelo decréscimo da absorbância a 240 nm, em espectrofotômetro de acordo com AEBI, 1984. Os valores de atividade da CAT serão expressos em mmol.min⁻¹.mg proteína⁻¹.

Atividade da Superóxido Dismutase: as SOD (Cu, Zn-SOD+ Mn-SOD) foram medidas com base na capacidade dessas enzimas em inibir a redução do azul de nitrotetrazólio (NBT) pelo ânion superóxido (O²⁻) gerado a partir da auto-oxidação da hidroxilamina em pH alcalino (Crouch *et al.*, 1981).

Atividade da Glutathione S-transferase: foi medida em 340 nm em espectrofotômetro de acordo com o método de Keen *et al.* (1976), utilizando 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno (CDNB) e glutathione reduzida (GSH) como substrato. Os valores de atividade da GST foram expressos em mmol.min⁻¹.mg proteína⁻¹.

d. Micronúcleo:

O sangue periférico do peixe foi retirado por punção caudal com seringas previamente heparinizadas e lâminas de extensão foram confeccionadas. Para o teste de micronúcleo foram utilizadas as técnicas descritas por Heddle *et al.*, 1973, com algumas modificações (Salvo *et al.*, 2016) onde as lâminas foram coradas com iodeto de propídio. As imagens fluorescentes foram obtidas com o microscópio de fluorescência Nikon ECLIPSE E1000M (528 and 553 nm).

e. Histopatologia:

Os fígados e as brânquias foram retirados seccionados em pequenos fragmentos de 3mm, fixados em solução de McDowell por 12 horas, desidratados em álcool e incluídos em Paraplast (Sigma®). Os cortes foram feitos em micrótomo e as lâminas montadas em resina e coradas (PAS e HE). As imagens analisadas no microscópio de luz foram capturadas pela câmera digital AxioCam conectada à um microscópio Axiomat (Zeiss). A avaliação das alterações morfológicas foi feita de acordo com o método de Bernet *et al.* (1999).

Índices fisiológicos como o fator de condição (FC), podem informar o estado geral dos peixes, uma alteração nos índices do FC pode ser um indicativo de efeitos tóxicos nos organismos avaliados (Figueiredo-Fernandes, 2006). Estudos relatam que, em várias espécies de peixes, classes de poluentes como organoclorados, organofosforados, metais dentre outros, podem afetar significativamente o peso de órgãos vitais como fígado. Salvo *et al.*, 2008, verificaram que peixes da espécie *Cyprinus carpio* expostos subletalmente ao organoclorado endosulfan, o qual recentemente teve sua utilização proibida no Brasil, tiveram o peso de seus fígados reduzidos assim como o índice somático hepático, quando comparados ao grupo controle.

Como principal órgão responsável pela detoxificação, biotransformação e excreção de xenobióticos, o fígado tem sido amplamente estudado, assim como todos os processos de biotransformação.

O sistema de monooxigenases hepáticas, também conhecido como CYP450 é um dos biomarcadores bioquímicos induzidos por compostos orgânicos lipofílicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), as bifenilas policloradas (PCBs) e as dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs) entre outros.

Esse sistema pertence à fase I de biotransformação, onde compostos lipofílicos hidrofóbicos são transformados em compostos mais hidrossolúveis por meio de reações oxidativas (desalquilação, hidroxilação, oxidação e desaminação) e de hidrólise. São responsáveis pela detoxificação dos organismos e exerce função essencial no metabolismo de xenobióticos. O CYP450 é constituído por uma família de genes denominados CYP e subdividido em várias outras subfamílias. Tratando especificamente de organismos aquáticos, a indução da subfamília denominada CYP1A1 é expressa cataliticamente pela atividade de algumas enzimas específicas (Buchelli e Fent, 1995), dentre elas a etoxiresorufina O- deetilase (EROD), (Goksøyr & Förlin, 1992; Stegeman, 1995). A EROD catalisa a reação de O-desalquilação, dependente de NADPH, na qual o substrato é a 7- etoxiresorufina (7ER). Por ser de fácil aplicação, a EROD está sendo utilizada em vários países como um dos parâmetros a serem avaliados no biomonitoramento de

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

ecossistemas aquáticos. Dentre os resultados encontrados podemos destacar uma indução significativa na concentração do CYP450 total da fração microsomal hepática do grupo de carpas (*C. carpio*) expostas subletalmente ao organoclorado endossulfan (327.2 ± 52.6 pmol.mg prot⁻¹) quando comparadas ao grupo de carpas controle (180.4 ± 31.1 pmol.mg prot⁻¹) (SALVO *et al.*, 2012). Já, a espécie nativa *Ancistrus multispinis* quando expostas a concentrações subletais do piretróide deltametrina, tiveram seus níveis de atividade da EROD aumentadas (Silva de Assis *et al.*, 2009; Salvo *et al.*, 2012).

Outros importantes tipos de biomarcadores são as enzimas de conjugação de xenobióticos e os antioxidantes. Durante a fase I de biotransformação, podem ser gerados metabólitos intermediários eletrofílicos, tais como o radical ânion superóxido (O²⁻), o radical hidroxila (OH⁻) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) que podem reagir com as biomoléculas desencadeando processos citotóxicos ou genotóxicos. Esses metabólitos são na maioria das vezes conjugados a moléculas endógenas de baixo peso molecular, para aumentar sua hidrossolubilidade e facilitar sua excreção. A célula está constantemente produzindo espécies reativas de oxigênio (ERO), porém, essa produção é mantida em níveis mínimos através dos mecanismos defensivos enzimáticos e não-enzimáticos, conhecidos como antioxidantes, que são capazes de anular o efeito desses radicais. Na maioria das vezes esses mecanismos agem impedindo a reação entre (H₂O₂) e (O²⁻), na formação do radical •OH. Dentre os agentes antioxidantes não enzimáticos encontram-se alguns pigmentos especializados como carotenóides, melaninas e algumas proteínas ligantes de metais. Quanto aos agentes enzimáticos podemos destacar os mais importantes como a superóxido dismutase (SOD), a glutatona peroxidase (GPx) e a catalase (CAT).

Quando a produção de ERO está aumentada e os sistemas de defesa estão diminuídos estabelece-se uma situação de estresse oxidativo (Timbrell, 1991). Tratando-se de exposição à HPAs, enzimas como as glutatona S-transferases (GST), as UDP-glicuronosiltransferases e as sulfotransferases também são de extrema importância (Varanasi, 1989). Essas enzimas catalisam as reações de conjugação de glutatona (GSH), de ácido

glicurônico e de sulfato, aos metabólitos da fase I para que estes possam ser, posteriormente, excretados pelo fígado, rim, brânquias e pulmões (Goksøyr & Förlin, 1992; Salvo, 2012, 2016).

A aplicação de biomarcadores de genotoxicidade em organismos sentinelas permite a avaliação de perigos mutagênicos e/ou a identificação das fontes e destino dos contaminantes.

O teste do micronúcleo (MN) em eritrócitos de peixes foi validado em laboratório com diferentes espécies após exposição a um grande número de agentes genotóxicos. Esse teste está sendo amplamente utilizado para avaliação da genotoxicidade de xenobióticos tanto em águas continentais como em ambiente marinho *in situ* utilizando animais nativos ou em sistemas fechados em diferentes períodos de exposição (Bolognesi e Hayashi, 2011; Salvo *et al.*, 2016).

Os biomarcadores celulares apesar de inespecíficos (Wester *et al.*, 2002), são de extrema importância para correlacionar as alterações bioquímicas e fisiológicas causadas por xenobióticos. As subseqüentes exposições dos organismos a estressores ambientais podem induzir a síntese de enzimas específicas, resultando na formação de altas concentrações de intermediários tóxicos as quais podem exceder os mecanismos protetores da célula, levando à toxicidade e conseqüente necrose tecidual (Huggett *et al.*, 1992).

A ocorrência de alterações celulares e teciduais em fígado e brânquias de peixes, decorrentes da exposição a estressores ambientais como PCBs, HPAs, organoclorados, organofosforados, metais pesados dentre outros, tem sido relatadas por vários autores (Bainy *et al.*, 1996; Salvo *et al.*, 2008).

CONCLUSÕES:

Estudos utilizando múltiplos biomarcadores de contaminação ambiental em diferentes espécies de peixes são cada vez mais relevantes, pois somente a partir desses estudos é que serão possíveis a padronização e adequação de metodologias que visem avaliar os efeitos causados por xenobióticos, inclusive os pesticidas, com maior especificidade e sensibilidade.

Muitas avaliações têm sido levadas a efeito geralmente para determinar as concentrações letais à exposição aguda dos organismos aos poluentes. Estes estudos resultam na maioria das vezes na morte dos organismos trazendo poucas informações a respeito do que está acontecendo no meio ambiente como um todo em níveis mais sutis de exposição. Apesar de menos aparentes, as situações de exposição crônica em níveis subletais de contaminantes, podem causar sérios danos aos ecossistemas, principalmente aos ecossistemas aquáticos.

Os biomarcadores de contaminação ambiental devem ser utilizados como instrumento de extrema importância na avaliação e biomonitoramento de ecossistemas aquáticos em áreas suscetíveis à contaminação por pesticidas, assim como, no gerenciamento e controle de áreas já impactadas.

O Brasil sendo o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, necessita da elaboração e implementação de políticas públicas para preservação dos recursos hídricos, que sejam realmente efetivas e de acordo com os padrões internacionais de potabilidade e Saúde Pública.

ACKNOWLEDGMENTS:

FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) Processo: 99/12198-0

CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

REFERÊNCIAS

1. Adams, S.M., Shugart, L.R., Southworth, G.R., Hinton, D.E. Application of bioindicators in assessing the health of fish population experiencing contaminant stress; McCarthy, J.F.; Shugart, L.R. (Eds.). *Biomarkers of Environmental contamination*. Lewis Publishers: Boca Raton, 1990, c19, 333-353.
2. Alder, L.; Greulich, K.; Kempe, G.; Vieth, B. Residue analysis of 500 high priority pesticides: better by GC-MS or LC-MS / MS ?, *Mass Spectrometry Review*, **2006**, 25(6), 838-865.
3. Bainy, A.C.D.; Saio, E., Carvalho, P. S. M.; Junqueira, V. B. C. Oxidative stress

- in gill, erythrocytes, liver and kidney of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) from a polluted site. *Aquatic Toxicology*, **1996**, 34, 151-162.
4. Baird, Colin; Química Ambiental. Produtos Orgânicos Tóxicos. 2ª Ed. Bookman: Porto Alegre, 2002. 622p.
5. Bernet, D.; Schimidt, H.; Meier, W.; Burkhardt-Holm, P.; Wahli, T. Histopathology in fish: proposal for a protocol to assess aquatic pollution. *Journal of Fish Diseases*, **1999**, 22, 25-34.
6. Bolognesi, C., Hayashi, M. Micronucleus assay in aquatic animals. *Mutagenesis*. **2011**, 26, 205-213.
7. Bradford, M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal Biochemistry*. **1976**, 72, p. 248-254.
8. Bucheli, T.B.; Fent, K. Induction of cytochrome P450 as a biomarker for environmental contamination in aquatic ecosystems. *Crit. Rev. Environmental Science Technology*. **1995**, 25, 201-268.
9. Cella, A.L.; Moura-Andrade, G.C.R.; Freguglia, R. M. O. ; Tornisiello, V. L.. Evaluation of organochlorine pesticide residues and fipronil in Corumbataí river basin, Piracicaba. *Journal of Pharmacy*, **2012**, 2(5), 61-66.
10. Choudhory, A.; Prochan, S.; Soho, M.; Sanjal, N. Impact of pesticide on soil microbiology parameters and possible bioremediation strategies. *Indian Journal of Microbiology*. **2008**, 48, 114-127.
11. Crouch, R.K., Gandy, S.C., Kimsey, G. The inhibition of islet superoxide dismutase by diabetogenic drugs. *Diabetes* **1981**, 30, 235-241.
12. Embrapa. Brazilian Agricultural Research Corporation. Authorship: Gomes, M. A. F.; Barizon, R. R. M. Panorama da Contaminação Ambiental por Agrotóxicos e nitrato de origem Agrícola no Brasil: Cenário 1992/2011. Document 98, 2014, 35p.
13. EPA - United States Environmental Protection Agency (2017). Pesticides. Disponível em: <<https://www.epa.gov/pesticides>> Acesso em 11/06/2017
14. Fent, K. *Ökotoxikologie Umweltchemie, Toxicologie und*

- Ökologie*. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1998.
15. Figueiredo-Fernandes, A., Ferreira-Cardoso, J.V., Garcia-Santos, S., Monteiro, S.M., Carrola, J., Matos, P., Fontainhas-Fernandes, A. Histopathological changes in liver and gill epithelium of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus*, exposed to waterborne copper. *Pesquisa Veterinária Brasileira*, **2007**, 27(3), 103-109.
 16. Gokøyr, A., Förlin, L. The cytochrome P-450 system in fish, aquatic toxicology and environmental monitoring. *Aquatic Toxicology*. **1992**, 22, 287-312.
 17. Hahn, M. E. Biomarkers and bioassays for detecting dioxin-like compounds in the marine environment. *Science Total Environmental*. **2001**, 289, 49-69.
 18. Heddle, J.A. A rapid in vivo test for chromosomal damage. *Mutation Research*. **1973**, 18, 187-190.
 19. Huggett, R.J.; Kimerie, R.A.; Mehrie Jr., P.M.; Bergman, H.L. *Biomarkers: Biochemical, Physiological and Histological Markers of Anthropogenic Stress*. Lewis Publishers: Boca Raton, 1992.
 20. Keen, J.H., Habig, W.H., Jacoby, W.B. Mechanism for several activities of the glutathione-S-transferase. *Journal Biology and Chemistry*. **1976**, 251, 6183-6188.
 21. Klotz, A. V.; Stegman, J. J.; Walsh, C. An alternative 7-ethoxyresorufin O-deethylase activity assay: a continuous visible spectrophotometric method for a measurement of cytochrome P-450 monooxygenase activity. *Anal. Biochemistry*. **1984**, 140, 138-145.
 22. Ministério do Meio Ambiente (2015). Segurança Química. Agrotóxicos. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>> Acesso em 09/06/2017.
 23. Salvo, L.M., Bainy, A.C., Silva, J.R.M.C., Klemz, C., Ventura, E., Silva de Assis, H.C. Assessment of the sublethal toxicity of the organochlorine pesticide endosulfan in juvenile common carp (*Cyprinus carpio*). *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **2012**, 47, 1652–1658.
 24. Salvo, L.M., Malucelli, B.E., Bacila, M., Sanchez, D.O., Nicaretta, L.C., Klemz, C., Silva de Assis, H.C. Effects of endosulfan sublethal concentrations: on carp (*Cyprinus carpio*, Linnaeus, 1758): morphometric histologic, ultrastructural analyses and cholinesterase activity evaluation. *Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science*, **2008**, 45, 87-94
 25. Salvo, L.M., Severino, D., Assis, H.C.S., Silva, J.M.C., Photochemical degradation increases polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) toxicity to the grouper *Epinephelus marginatus* as assessed by multiple biomarkers. *Chemosphere*, **2016**, 144, 540-547.
 26. Silva de Assis, H. C., Nicareta, L.C., Salvo, L.M., Klemz, C., Truppel, J., Santos, R. Biochemical biomarkers of exposure to deltamethrin in freshwater fish, *Ancistrus multispinis*. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, **2009**, 52, 1401-1407.
 27. Stegeman, J. J. Diversity and regulation of cytochrome P450 in aquatic species. Arinç, E.; Hodgson, E.; Schenkman, J. B., (Eds.). *Molecular aspects of oxidative drug metabolizing enzymes: Their significance in environmental toxicology, chemical carcinogenesis and health*; Springer-Verlag: New York, 1995, 135-158.
 28. Stegeman, J.J. Cytochrome P450 Forms in Fish. Schenkman, J.B.; Greim, H. (Eds.) *Handbook of Experimental Pharmacology*; Springer-Verlag: Berlin, 1993, 105, 279- 291.
 29. Timbrell, J.A. *Principle of biochemical toxicology*; Taylor & Francis: London, 1991, p. 219.
 30. Van Der Oost R., Beyer J., Vermeulen, N.P.E. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **2003**, 13, 57-149.
 31. Varanasi, U. (1989). *Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment*, 1st. ed., CRC Press: Boca Raton, 1989.

32. Walker, C.H., Hopkin, S.P., Sibly, R.M., Peakall, D.B. *Principles of Ecotoxicology*. Taylor & Francis: Bristol, 1996.
33. Weibel, E.R., Staubli, W., Gnagi, H.R., Hess, F. A. Correlated morphometric and biochemical studies on the liver cell. I. Morphometric model, stereological methods, and normal morphometric data for rat liver. *Journal Cell Biology*, **1969**, 42, 68-91.
34. Wester, P. W., Van Der Ven, L. T. M., Vethaak, A. D., Grinwis, G. C. M., Vos, J.G. Aquatic toxicology: opportunities for enhancement through histopathology. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **2002**, 11, 289-295.

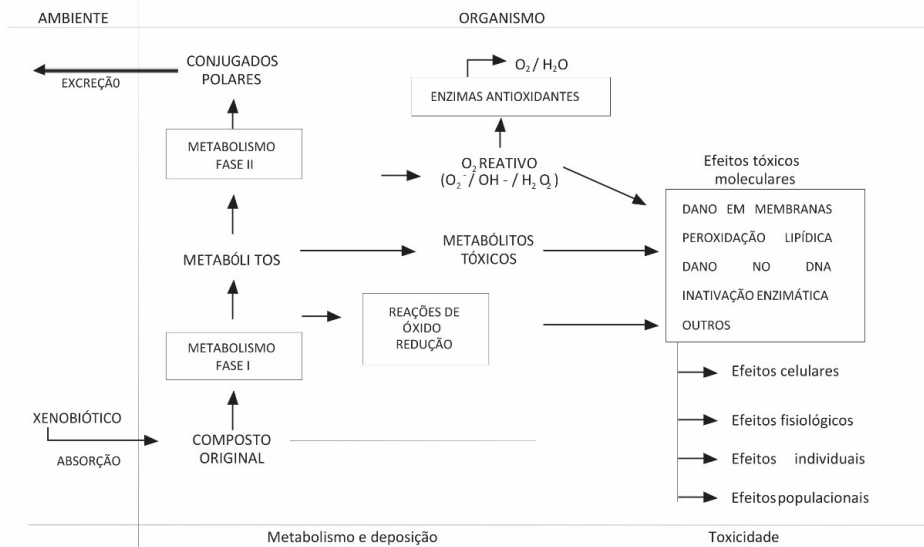


Figura 1: Representação das vias de detoxificação e biotransformação, (Adaptado de Fent, 1998)



OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE BIOGLICEROL: PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA



BIOGLYCEROL ELECTROCHEMICAL OXIDATION: TECHNOLOGICAL PROSPECTION

VIÉGAS, Deracilde Santana da S.^{1*}; SILVA, Leila Maria S.²; MARQUES, Edmar Pereira³; MARQUES, Aldaléa Lopes Brandes⁴

^{1,2} Universidade Federal do Maranhão - UFMA, Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal - REDE BIONORTE, Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga - CEP 65080-805, São Luís – MA, Brasil
(Fone: +55 98 98873 7742)

³ Universidade Federal do Maranhão – UFMA, Departamento de Química, Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga - CEP 65080-805, São Luís – MA, Brasil
(Fone: +55 98 3272 8683)

⁴ Universidade Federal do Maranhão – UFMA, Departamento de Tecnologia Química, Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga - CEP 65080-805, São Luís – MA, Brasil
(Fone: +55 98 3272 8683)
** Autor correspondente*
e-mail: cindy.g.f@hotmail.com

Received 21 October 2017; received in revised form 24 January 2018; accepted 30 January 2018

RESUMO

O significativo incremento experimentado pela indústria do biodiesel traz consigo também o aumento concomitante na quantidade do glicerol como subproduto. Neste sentido, com o intuito de evitar futuros problemas provenientes deste acúmulo, como também tornar a produção do biodiesel mais competitiva é necessário buscar soluções economicamente viáveis para o uso deste subproduto visando aplicações no Brasil ou até mesmo no mercado internacional. Neste contexto, as tendências tecnológicas relativas à oxidação de glicerol foram realizadas através do mapeamento de patentes em diferentes bancos de dados: Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), European Patent Office (EPO), United States Patent and Trademark Office (USPTO), Derwent Innovations Index e World Intellectual Property Organization (WIPO) e revelou que existe um interesse tecnológico no desenvolvimento da tecnologia bem como constatou que o número de patentes relacionadas ao uso de métodos eletroquímicos para a oxidação de glicerol ainda é pouco explorado, consistindo de oportunidades para pesquisa e desenvolvimento possuindo potencial para gerar inovação.

Palavras-chave: *Monitoramento, Biodiesel, patentes.*

ABSTRACT

The significant increase experienced by the biodiesel industry also brings with it the concomitant increase in the amount of glycerol as a by-product. In this sense, in order to avoid future problems arising from this accumulation, but also to make the production of biodiesel more competitive, it is necessary to seek economically viable solutions for the use of this by-product for applications in Brazil or even in the international market. In this context, the technological trends related to glycerol oxidation were carried out through the mapping of patents in different databases: INPI, European Patent Office (EPO), United States Patent and Trademark Office (USPTO), The World Intellectual Property Organization (WIPO) and revealed that there is a technological interest in the development of technology as well as found that the number of patents related to the use of electrochemical methods for the oxidation of glycerol is still little explored, consisting of opportunities for research and development with the potential to generate innovation.

Keywords: *Monitoring, Biodiesel, patents.*

INTRODUÇÃO

No Brasil, a exemplo de muitos outros países, o biodiesel tem sido estudado como possível substituto do diesel de petróleo (ANP, 2017). Um dos problemas na produção do biodiesel é o destino do glicerol excedente. Uma das aplicações promissoras de glicerol como subproduto de biodiesel é como combustível em células à combustível de oxidação direta de álcoois (DAFC) (GOMES, et al., 2013).

O biodiesel é principalmente formado por ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos fundamentalmente através da reação de transesterificação entre um triglicerídeo e metanol, sendo obtidos os ésteres metílicos correspondentes e o glicerol como subproduto também chamado de bioglicerol (BIODIESELBR, 2017).

Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, a produção de biodiesel vem experimentando um crescimento continuado (ANP, 2017). O significativo incremento experimentado pela indústria do biodiesel traz consigo também o aumento concomitante na quantidade do glicerol como subproduto. Concretamente, é produzido 1 kg de glicerol por cada 10kg de biodiesel (CIRIMINNA; PAGLIARO, 2016; KISS; IGNAT, 2012), de forma que com esta regra de conversão pode ser facilmente estimável a dimensão do aumento da geração de bioglicerol.

Como consequência deste crescimento, as indústrias fabricantes de drogas, cosméticos, alimentícia, tabacos, têxteis entre outras são as que mais absorvem o glicerol do mercado não utilizam de toda a matéria prima disponível.

O glicerol é atualmente um dos ingredientes mais utilizados na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e antissépticos. Pode ainda ser empregado como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, fabricação de tintas e resinas, fabricação de dinamite etc. Sendo assim, tornou-se fundamental o desenvolvimento de rotas alternativas de aproveitamento do glicerol, surgindo, dentre elas, as oxidativas, tal como revisado (PINTO; MOTA, 2017; BELTRÁN-PRIETO; KOLOMAZNIK; PECHA, 2013), outras como a oxidação biocatalítica, catalítica heterogênea, catalítica homogênea e

eletroquímica.

Nas próximas décadas o glicerol provavelmente ocupará uma importante posição como matéria-prima renovável para a indústria química. O aumento da oferta de glicerol, oriundo da produção de biodiesel, tem feito crescer o interesse da comunidade científica e de empresas no desenvolvimento de processos de conversão do glicerol em produtos químicos de maior valor agregado (PINTO; MOTA, 2017). O interesse na química do glicerol vem aumentando as possibilidades para sua utilização, que pode ajudar a consolidar a sustentabilidade dos biocombustíveis no mercado brasileiro e no mundo.

Neste sentido, com o intuito de evitar futuros problemas provenientes deste acúmulo, como também tornar a produção do biodiesel mais competitiva, já que a oferta de glicerol no mercado tem crescido e o seu preço diminuído na mesma proporção (BIOMERCADO, 2017; BIODIESEL BR, 2017), é necessário buscar soluções economicamente viáveis para o uso deste subproduto. Visando aplicações no Brasil ou até mesmo no mercado internacional, evitando assim uma possível retração do progressivo desenvolvimento do “petróleo verde” (CIRIMINNA et al., 2014).

Dessa forma, o presente trabalho apresenta uma prospecção tecnológica sobre oxidação eletroquímica de glicerol, com intuito de avaliar o interesse tecnológico de desenvolvimento científico, bem como analisar o estágio atual e identificar as tendências e a necessidade do processo de inovação.

REFERENCIAL TEÓRICO

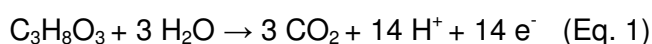
Oxidação de Glicerol

O bioglicerol é um triálcool que possui estruturalmente três grupos hidroxila ligados a três carbonos adjacentes. Nesse sentido, o bioglicerol pode ser cataliticamente convertido em energia, através da oxidação de suas três funções hidroxila. Teoricamente esta conversão é extremamente viável, pois o glicerol apresenta uma elevada densidade de energia (6.260 kWh L^{-1}) comparado a outros combustíveis comumente utilizados como o etanol (5.442 kWh L^{-1}) e o metanol (4.047 kWh L^{-1}) (ARECHEDERRA; TREU; MINTEER, 2007). Além disso, não é tóxico, não é inflamável e também não é volátil, sendo assim, um combustível muito atrativo.

Outro fator importante que credencia a aplicação do glicerol em células a combustível como combustível é o baixo índice de “crossover” apresentado por poliálcoois, que chega a ser três vezes inferior ao verificado utilizando-se metanol como combustível (LIVSHITS; PELED, 2006).

A reação de oxidação do glicerol que ocorre sobre o ânodo de uma célula a combustível possui um mecanismo complexo e ainda pouco conhecido. Os materiais sobre os quais o glicerol se adsorve são poucos, desta forma a maioria dos trabalhos reportados na literatura que abordam a oxidação eletrocatalítica do glicerol se concentram em materiais a base de ouro e platina (VILLA et al., 2015; OTTONI et al., 2016). A partir destes estudos, foi verificado que em eletrólito ácido apenas eletrodos de platina são eletroativos, enquanto que em meio alcalino tanto a platina como o ouro apresentam além da atividade catalítica, elevadas densidades de corrente (ROQUET et al., 1994).

A situação ideal em relação ao mecanismo de oxidação de glicerol seria que houvesse a transformação direta do combustível a CO₂, através da ruptura das ligações C–C da molécula, o que corresponderia a um rendimento energético máximo (LIMA, 2006). A oxidação direta do glicerol a CO₂ libera um total de quatorze elétrons por molécula, como segue na equação abaixo (LEE, et al., 2012)



No entanto, a reação de oxidação do glicerol descrita na Equação 1 pode ocorrer por vias paralelas de reação, o que pode gerar diversos produtos intermediários. Os diferentes caminhos de reação que leva a formação destes produtos intermediários são significativamente afetados pelo pH do eletrólito utilizado durante a oxidação do glicerol. Em condições ácidas, formam-se principalmente grupos alcoólicos secundários, dihidroxiacetona e ácido hidroxipirúvico, já em condições alcalinas grupos alcoólicos primários são preferencialmente oxidados e ácido glicérico é obtido em maior proporção (BIANCHI et al., 2005). Porém, estas espécies decorrentes da oxidação incompleta do glicerol, adsorvem fortemente sob a superfície do material eletrodico, inibindo a adsorção de novas moléculas e causando uma drástica queda de potência das células a combustível, já que tais

espécies são oxidadas somente em potenciais mais positivos.

Neste contexto, é de extrema relevância estudos que viabilizem o processo de oxidação de glicerol, fazendo uso do desenvolvimento de catalisadores ativos em potenciais desejáveis tecnologicamente para células a combustível. Para tanto, a realização de prospecção tecnológica com base em patentes tornou-se fundamental para a realização do trabalho.

DESENVOLVIMENTO

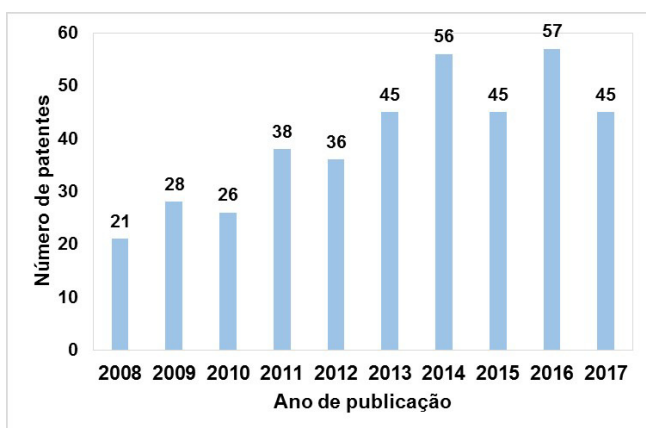
As pesquisas foram realizadas pelo método de busca combinada (avançada) em todas as bases escolhidas, utilizando termos característicos ao material tecnológico e ao processo, aplicando operadores booleanos e caractere de truncamento asterisco (*) este último utilizado com o objetivo de facilitar a busca, logo o termo glicer* compreende glicerol, glicerina ou gliceril e o termo catalis*, compreende as palavras catálise, catalisador ou catalisado e de truncamento para alguns casos, bem como o agrupamento dessas palavras (Tabela 1) em diferentes bancos de patentes, INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), EPO (European Patent Office), DERWENT (Derwent Innovations Index) e WIPO (World Intellectual Property Organization), considerando o número de pedidos de patentes depositados por base de dados de acordo com os termos utilizados. Refinou-se a pesquisa de modo a se obter um número considerável de patentes viáveis. Os resultados foram expressos por países, ano de publicação de depósito e classificação ou recuperação de documentos de patente. Para auxiliar a compreensão dos dados do monitoramento realizou-se pesquisa sobre publicações referentes ao objeto de estudo através da base de dados incites (Thomson Reuters) com as palavras-chave (“electrochem* and oxid* and glycer* and biodiesel and alco* and catal*”). A pesquisa foi realizada no mês de setembro de 2017.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A partir da análise das palavras-chave e suas combinações utilizando, em algumas delas, truncamentos, foi avaliado o quantitativo de pedido de patentes por base consultada, dados apresentados na Tabela 1.

Considerando as buscas em bases internacionais e nacional de patentes, foram encontrados grandes números de registros de documentos de patentes referentes ao tema proposto. Os documentos encontrados, não representam um total de invenções protegidas, uma vez que, existem depósitos de uma mesma invenção em vários países para garantir o direito exclusivo do inventor no mundo.

A base de busca WIPO foi a que apresentou o maior número de depósito de patentes recuperadas com os termos utilizados (9.909.982.541), seguida pela DERWENT com 521.864. Refinou-se a busca, utilizando os termos agrupados e mais direcionados ao assunto chave, e a base da WIPO apresentou 397 depósitos de patentes direcionados ao tema (Tabela 1), esses registros de patentes estão apresentados na Figura 1, com os respectivos anos de depósitos. O que pôde-se observar é que os últimos cinco anos, o depósito de patentes com os termos utilizados manteve-se com um crescimento estável, essa estabilidade no número de depósito de patentes pode estar relacionada com fatores econômicos mundiais, que acarretaram na diminuição de pesquisas que envolvem a produção de biocombustíveis, principalmente biodiesel no Brasil, segundo a ANP (2017). Uma vez que o número de patentes pode refletir o desenvolvimento tecnológico, é preocupante essa variação, bem como o número limitado de pedidos ao longo dos anos, indicando a necessidade de incentivo neste campo.



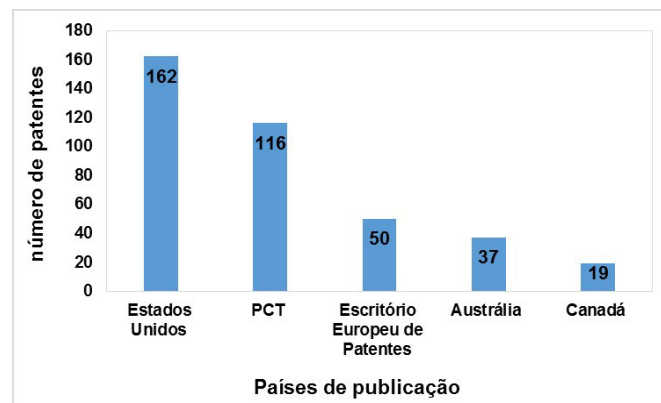
Fonte: Autoria própria (2017)

Figura 1: Número de documentos recuperados na base WIPO por ano de depósito para as palavras “*electrochemic* and oxid* and glycer* and biodiesel and alco* and catal**” (Fonte: WIPO)

Em relação aos países que mais depositam patentes relacionadas ao tema, os

maiores depositantes são os Estados Unidos, PCT, Escritório Europeu de patentes, Austrália e Canadá. Como mostra a Figura 2, obtida da WIPO. Acredita-se que esta proporção reflete uma situação real, pois os Estados Unidos é um país mundialmente reconhecido por investimentos em ciência e tecnologia, com conseqüente crescimento tecnológico em várias áreas do conhecimento. As buscas realizadas na base do INPI não apresentam patentes depositadas no Brasil especificamente sobre oxidação eletroquímica de glicerol oriundo do biodiesel, algumas patentes foram encontradas, mas não diretamente relacionada ao tema, contudo há a possibilidade que os pesquisadores estejam primeiro publicando em artigos nacionais e/ou internacionais e deixando de patentear.

Os baixos números de patentes brasileiras indicam espaços para novas metodologias que envolvam sistema de oxidação eletroquímica de glicerol e o desenvolvimento de catalisadores alternativos, visto que as patentes reconhecidas utilizam de materiais a base de platina e/ou ouro que apresentam alguns inconvenientes operacionais, não cabe a esta prospecção detalhar sobre os catalisadores, apenas referenciando a este fato a necessidade do desenvolvimento de materiais ativos alternativos aos que já foram descritos enfatizando a necessidade de exploração tecnológica na área.



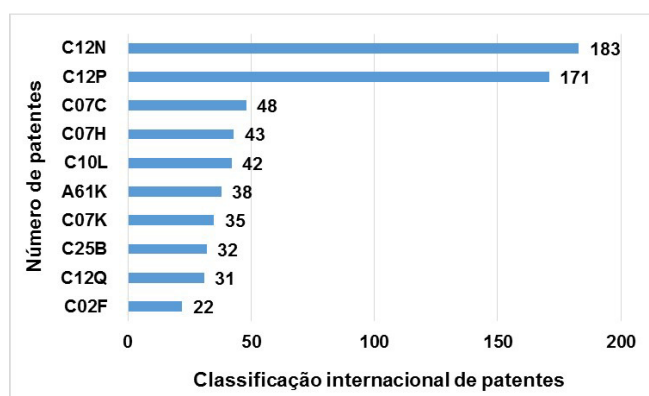
Fonte: Autoria própria (2017)

Figura 2 - Número de documentos recuperados na base WIPO por país depositante para as palavras “*electrochemic* and oxid* and glycer* and biodiesel and alco* and catal**” (Fonte: WIPO).

Informações relativas à classificação internacional de patentes são relevantes para a

prospecção proposta, tendo em vista que são possibilidades estratégicas de posse de tecnologias e inovações de determinados países.

Na Figura 3 tem-se o número de patentes encontradas em função da Classificação Internacional de Patentes (IPC), uma ferramenta utilizada para fins de classificação ou recuperação de documentos de patente, sendo que cada seção é identificada por uma letra maiúscula, de A a H. Através de um levantamento na base de dados de patentes da WIPO, consegue-se obter um vasto número de processos utilizando a palavra-chave glicerina. A proteção intelectual da glicer* engloba desde o desenvolvimento de catalisadores, reagentes e os processos químicos industriais. O acervo de patentes relacionados à glicerina merece destaque no processo de produção do biodiesel, uma vez que é um subproduto majoritário. Por ocasião da busca no banco de depósitos do WIPO, observou-se um maior número de patentes para a classificação Química, correspondente à letra C, e uma relativa a necessidades Humanas, letra A, a classificação A61K, que está relacionado a preparações para finalidades médicas, odontológicas ou higiênicas. A subclasse em destaque para a pesquisa mediante uso dos termos truncados oxid* AND glicer* foi a C12N, demonstrando que as patentes depositadas classificam-se em sua maioria na Seção C (Química), Classe C12 (Química Orgânica), Subclasse C12N (Compostos Acíclicos ou Carboxílicos).

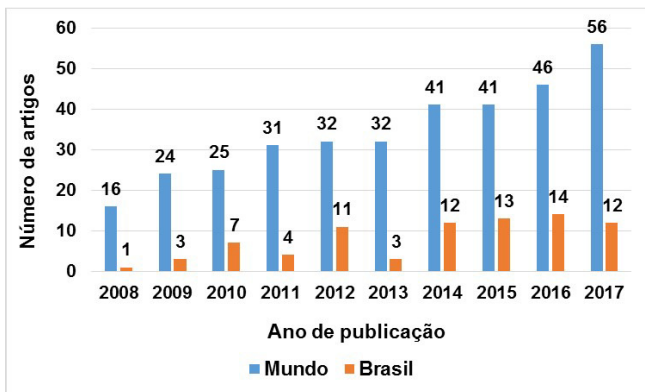


Fonte: Autoria própria (2017)

Figura 3: Número de documentos recuperados na base WIPO, de acordo com a classificação IPC para as palavras “electrochemic* and oxid* and glycer* and biodiesel and alco* and catal*” (Fonte: WIPO)

Uma avaliação dos indicadores de produção acadêmico/científico no mundo e a contribuição do Brasil foi obtida pela busca de publicações na base de dados “InCites” (base da Web of Science da Thomson Reuters). Esta é uma ferramenta online de avaliação de pesquisa personalizada que compila dados bibliográficos e de citações da Web of Science multidisciplinar de mais de 100 países. Foram utilizadas as palavras-chave “oxidation and glycerol” e foram encontradas 30.788 publicações na modalidade “journal”. Refinou-se então a busca selecionando-se “electrochemistry and catalyst and oxidation and glycerol and biodiesel” e o número de artigos reduziu para 346 artigos. Foram considerados apenas artigos publicados entre 2008 a 2017. Observa-se o crescimento continuado e o interesse em pesquisas sobre oxidação eletroquímica de glicerol (Figura 4), principalmente na área de química onde dos 346 artigos, 221 são especificamente abordados em fontes de química.

Após a análise dos artigos publicados constata-se a importante participação e um crescimento da produção científica do Brasil na área para as publicações em periódicos indexados em bases de dados consolidadas no período de 2008 a 2017 (Figura 4). O crescimento observado indica que o esforço da comunidade acadêmico/científica na produção e divulgação do conhecimento tem contribuído para o avanço da ciência, com reflexos no desenvolvimento econômico, social e cultural do país. A avaliação deste desempenho mostra que as atividades de pesquisa e tecnologia caminham concomitantemente com o fortalecimento do Sistema Nacional de Pós-graduação do Brasil. Observa-se no mesmo período igual crescimento na formação de mestres e doutores em nossos Programas de Pós-graduação.



Fonte: Autoria própria (2017)

Figura 4 - Distribuição das publicações selecionadas na base de dados Incites (Thomson Reuters) no período de 2008-2017 no Mundo e Brasil respectivamente, Palavra-chave: “electrochemistry and catalyst and oxidation and glycerol and biodiesel”.

Na Figura 5 é possível verificar as revistas que mais publicam sobre o tema, sendo selecionadas apenas revistas acima de 10 publicações, onde verifica-se que a revista indexada na base de dados Web of Science (Thomson Reuters) no período de 2008-2017 que mais publicou foi a *Electrochimica Acta* com 38 artigos, seguida pela *Electrochemistry Communications* com 34 artigos, as demais 7 revistas selecionadas ficam com publicações na casa das dezenas, sendo que as nove revistas enumeradas apresentam publicações brasileiras com alto fator de impacto, entre 2 e 3.

A figura 6 mostra os conteúdos de interesse que mais aparecem nos artigos analisados. Outro ponto importante a ressaltar é o foco de interesse das publicações acerca de oxidação eletroquímica de glicerol, 60% dos artigos abordam sobre síntese e uso de catalisadores para esta finalidade, 35% abordam sobre os produtos de reações da oxidação de glicerol em diferentes meios com abordagem para a obtenção de produtos com maiores valores agregados que o glicerol, e os 5% apresentam artigos com outros interesses.

Observa-se ainda que a Eletroquímica tem desempenhado papel importante na resposta aos desafios do mundo contemporâneo. Sua grande contribuição no desenvolvimento de novos materiais, novas formas de energia, estudos de superfície e de reações, etc.. tem resultado em grandes avanços no mundo cotidiano na área de células a combustível. Além das contribuições ao estudo da termodinâmica e cinética de reações, conversão de energia,

síntese e modificação de compostos químicos, ainda tem demonstrado grande aplicabilidade no desenvolvimento de novos métodos analíticos.

CONCLUSÕES:

A pesquisa a partir da prospecção tecnológica sobre o tema de interesse constatou que o número de patentes relacionadas ao uso de métodos eletroquímicos para a oxidação de glicerol ainda é pouco explorado, consistindo de oportunidades para pesquisa e desenvolvimento tendo alto potencial para gerar inovação. E através da prospecção em trabalhos publicados em revistas, foi possível observar o interesse da comunidade científica especialmente na área química em dar destino ao glicerol oriundo da produção de biodiesel, através da oxidação eletroquímica por catalisadores. Dessa forma, a pesquisa por novos métodos e materiais para a oxidação de glicerol mostra-se promissora e relevante para contribuição para o avanço da ciência, com reflexos no desenvolvimento econômico, social e cultural do país.

REFERÊNCIAS:

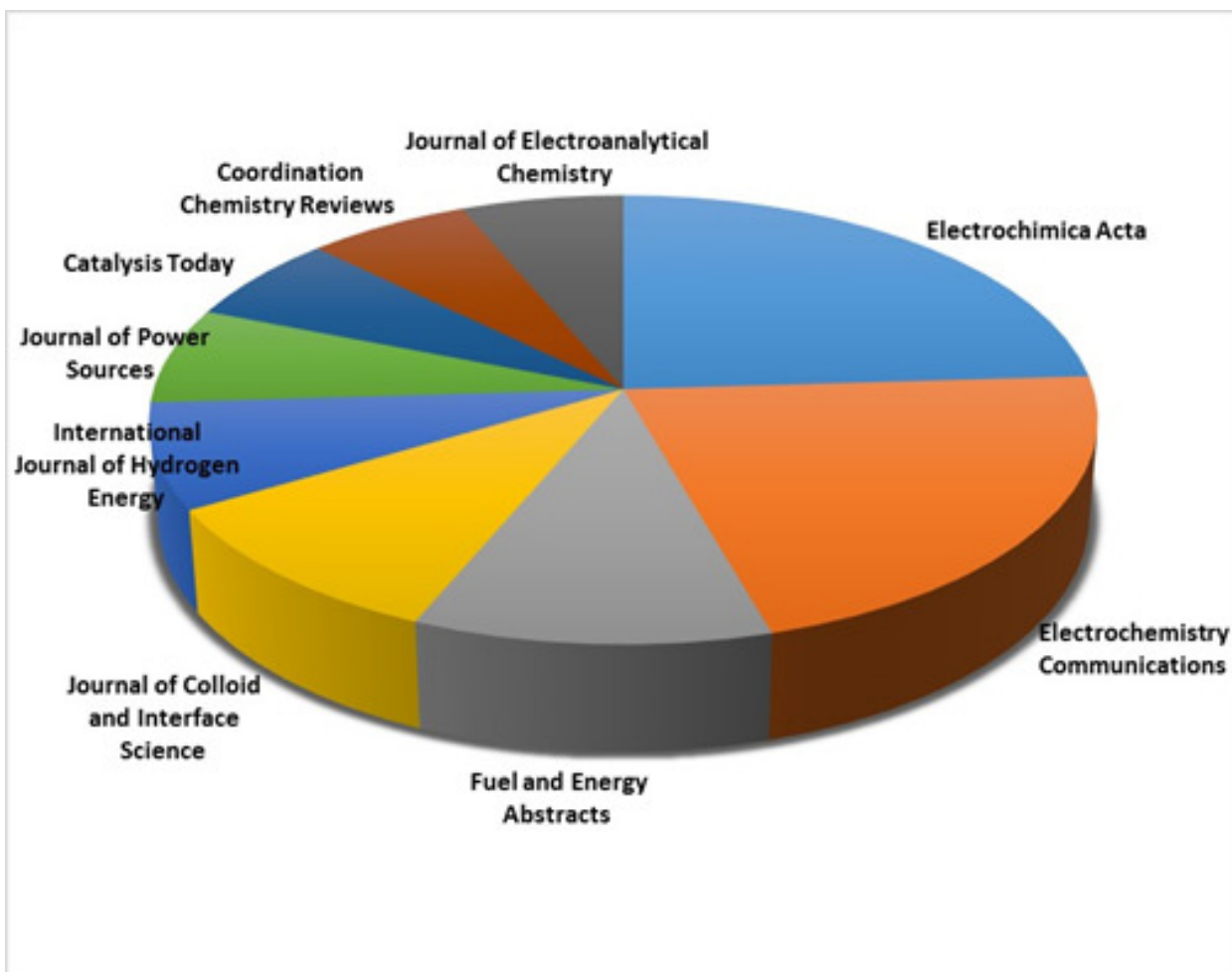
1. <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 25 mar 2017.
2. ARECHEDERRA, R. L., TREU, B. L., MINTEER, S. D. *Journal of Power Sources*, 2007, 173, 156.
3. ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; HOLANDA, M. R. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2011, 28, 691.
4. BELTRÁN-PRIETO, J. C., KOLOMAZNÍK, K., PECHA, J. A. *Australian Journal of Chemistry*, 2013, 66, 511.
5. <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/biodiesel-historia.htm> > acesso em: 24 set 2017.
6. <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/valor-pago-pela-glicerina-bruta-atinge-o-ponto-mais-baixo-em-6-anos-070316.htm>. > Acesso em 06 de set de 2017.
7. BIOMERCADO. Disponível em: <biomercado.com.br>. Acesso em 06 set 2017.

8. BIANCHI, C.L., CANTON, P., DIMITRATOS, N., PORTA, F., PRATI, L. *Catalysis Today*. **2005**, 204, 102.
9. CIRIMINNA, R., PAGLIARO, M. Published online. DOI: 10.1002/9781119951438.eibc2424, **2016**.
10. CIRIMINNA, R., PINA, C. D., ROSSI, M., PAGLIARO, M. *European Journal of lipid Science and technology*. **2014**, 116, 1432.
11. http://apps.webofknowledge.com.ez9.periodicos.capes.gov.br/DIIDW_GeneralSearch_input.do?product=DIIDW&search_mode=GeneralSearch&SID=4EdXKA3e8w3K2KliucG&preferencesSaved=>. Acesso em: 05 set **2017**.
12. DIFIGLIO, C. *Energy Strategy Reviews*, **2014**, 5, 48.
13. <http://www.epo.org/searching/free/espace.net.html>>. Acesso em: 18 set **2017**.
14. GOMES, J. F.; GIZ, M. J.; MARTINS, C. A.; CAMARA, G. A. *Journal of Catalysis*. **2013**, 301, 154.
15. <https://gru.inpi.gov.br/pPI/jsp/patentes/PatenteSearchAvancado.jsp>>. Acesso 10 set 2017.
16. KISS, A. A.; IGNAT, R. M. *Applied Energy*. **2012**, 99, 146.
17. LEE, S., KIM, H.J, CHOI, S.M., SEO, M.H., KIM, W.B. *Applied Catalysis A: General*. **2012**, 39 429.
18. LIVSHITS, V., PELED, E. *Journal of Power Sources*. **2006**, 161, 1187.
19. LIMA, R. B. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos, **2006**.
20. OTTONI, C. A., SILVA, S. G., SOUZA, R. F. B., NETO, A. O. *Electrocatalysis*. **2016**, 7, 22.
21. PINTO, B. P., MOTA, C. J. A. *Rev. Virtual Quim*. **2017**, 9, 135.
22. ROQUET, L.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. *Electrochimica Acta*. **1994**, 39, 2387.
23. VILLA, A., DIMITRATOS, N., CHANTHAW, C. E., PRATI, L., VALLEA, W. F., JUNCOA, G. G., PROFETIA, D.; OLIVIB, P.; PROFETIA, L.P.R. *Chemical Physics Letters*. **2015**, 640, 31.
24. <http://www.wipo.int/portal/en/index.html>>. Acesso em 07 set **2017**.

Tabela 1 - Número de patentes por palavras-chave e agrupamento das palavras, recuperadas nos bancos de dados mais consultados

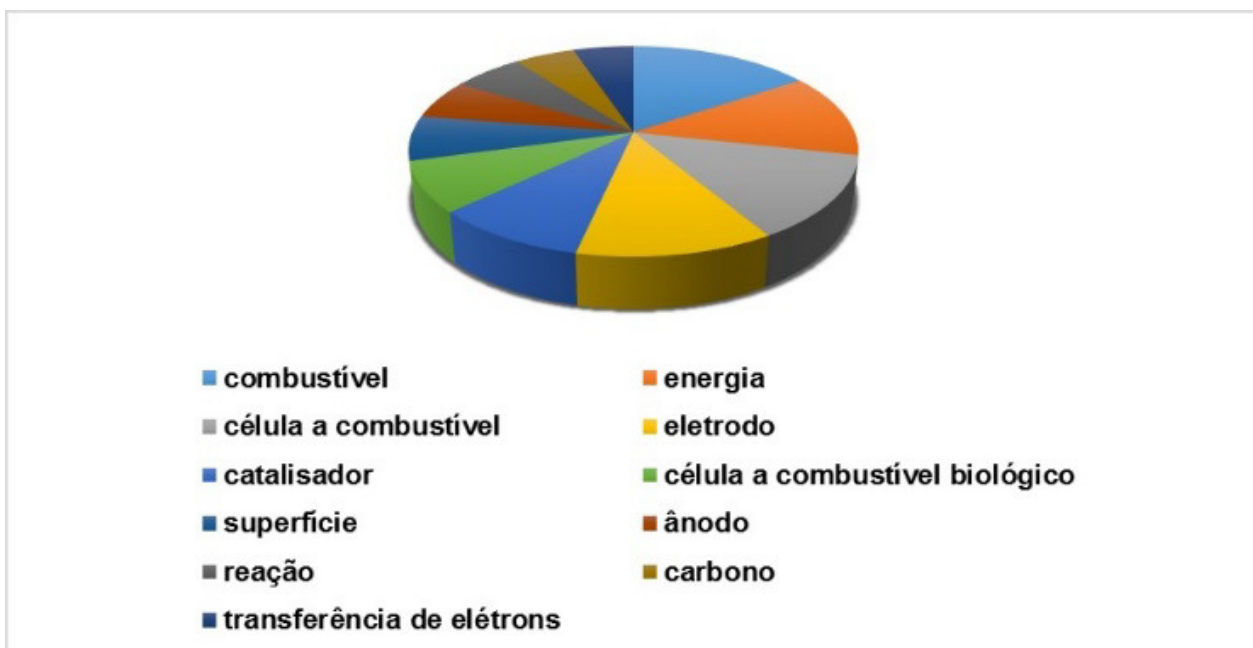
Palavras-chave		INPI	DERWENT	EPO	WIPO
oxid*	oxid*	4083	100.000	10.000	4.147.996
oxid* and catal*	oxid* and catal*	749	100.000	10.000	1.387.032
Biodiesel	Biodiesel	253	6.296	3.785	22.541
alco*	alco*	2468	100.000	10.000	2.441.753
Glicer*	Glycer*	196	100.000	4.553	790.981
oxid* and glicer*	oxid* and glycer*	0	22.652	80	552.396
eletroquimic*	electrochemic*	886	79.716	10.000	348.407
eletroquimic* and biodiesel	electrochemic* and biodiesel	0	22	2	1.009
eletroquimic* and alco*	electrochemic* and alco*	2	4.546	51	96.895
eletroquimic* and glicer*	electrochemic* and glycer*	0	473	1	25.297
eletroquimic* and catal*	electrochemic* and catal*	19	8.157	819	117.810
eletroquimic* and oxid* and glicer* and biodiesel and alco* and catal*	electrochemic* and oxid* and glycer* and biodiesel and alco* and catal*	0	2	0	397
Total		8.656	521.864	39.291	9.909.982.541

Fonte: Autoria própria (2017)



Fonte: Autoria propria (2017)

Figura 5: Distribuição por Revistas com maiores numeros de publicações selecionadas na base de dados Web of Science (Thomson Reuters) no período de 2008-2017

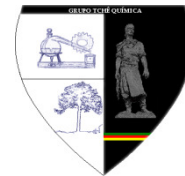


Fonte: Autoria própria (2017)

Figura 6: Distribuição por assuntos de interesse abordados nas publicações selecionadas na base de dados *Web of Science* (Thomson Reuters) no período de 2008-2017.



AVALIAÇÃO ESPACIAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS DA CALHA DO RIO DAS VELHAS, ESTADO DE MINAS GERAIS



SPATIAL EVALUATION OF THE WATER QUALITY FROM THE VELHAS RIVER CHANNEL, IN THE STATE OF MINAS GERAIS

PINTO, Carolina Cristiane^{1*}; ALMEIDA, Katiane de Brito²; OLIVEIRA, Sílvia Corrêa³;

^{1,3} Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, CEP 31270-010, Belo Horizonte – MG, Brasil
(fone: +55 31 3409 3645; fax: +55 31 3409 1879)

² Instituto Mineiro de Gestão das Águas, Gerência de Monitoramento de Qualidade das Águas, Rodovia João Paulo II, 4143, Bairro Serra Verde, CEP 31630-900, Belo Horizonte – MG, Brasil
(fone: +55 31 3915 1156)

* Autor correspondente
e-mail: ccristiane15@hotmail.com

Received 27 December 2017; received in revised form 25 January 2018; accepted 30 January 2018

RESUMO

Os rios são um dos principais recursos de água doce disponível para consumo humano, sendo a qualidade de suas águas de grande preocupação ambiental. Dessa forma, o objetivo deste estudo é apresentar uma avaliação da variabilidade da qualidade da água de 19 estações de monitoramento localizadas na calha do rio das Velhas, utilizando técnicas estatísticas multivariadas - Análise de Cluster (AC) e Análise de Componentes Principais/Análise Fatorial (ACP/AF). Foram avaliados 16 parâmetros físico-químicos, entre 2009 e 2016. A AC agrupou as estações de monitoramento em três grupos com base nos níveis de poluição. A ACP/AF resultou em seis fatores latentes para o Grupo 1, quatro para o Grupo 2 e cinco para o Grupo 3, explicando 71,44%, 65,32% e 61,69% da variância total na respectiva qualidade da água. Os fatores indicaram que os parâmetros responsáveis pelas variações da qualidade da água estão relacionados, principalmente, aos lançamentos de esgotos sanitários e efluentes industriais e às atividades de agricultura e pecuária. Os resultados refletem diferentes condições da qualidade da água do rio das Velhas em sua extensão, mas verifica-se uma maior variabilidade desta na Região Metropolitana de Belo Horizonte e a sua jusante, justificada pelas diferentes cargas de poluentes recebidos nesta região.

Palavras-chave: Monitoramento, água superficial, análise estatística multivariada

ABSTRACT

This study presents an evaluation of the water quality variability of 19 monitoring stations located in the channel of the Velhas river, using multivariate statistical techniques - Cluster Analysis (CA) and Principal Component Analysis/Factor Analysis (PCA/FA). Sixteen physical-chemical parameters were evaluated between January 2009 and June 2016, totalizing 27,232 valid observations. The CA grouped the nineteen monitoring stations into three groups based on the pollution levels. The PCA/FA resulted in six latent factors for group 1, four for group 2 and five for group 3, accounting for 71.44%, 65.32% and 61.69% of the total variance in the respective water quality. The factors indicated that the parameters responsible for the variations in water quality are mainly related to the release of sanitary sewage and industrial effluents and also to agriculture and livestock activities. These results reflect different water quality conditions of the Velhas River in its extension but, in fact, it is verified a greater variability of the water in the Metropolitan Region of Belo Horizonte and its downstream, justified by the different loads of pollutants received in this region, mainly the releases of domestic sewage and industrial effluents.

Keywords: Monitoring, surface water, multivariate statistical analysis

1. INTRODUÇÃO

Os rios constituem os principais recursos hídricos para fins industriais, de abastecimento e irrigação, sendo indispensável para a prevenção e controle da poluição informações sobre a qualidade das águas ((Singh *et al.*, 2004).

Tendo em vista as variações espaciais e temporais na hidroquímica dos rios, os programas de monitoramento regulares são necessários para análises confiáveis da qualidade da água (Simeonov *et al.*, 2003; Singh *et al.*, 2004). Assim, a existência de um monitoramento constante e sistemático, que forneça uma estimativa representativa da qualidade das águas, é um grande aliado para a manutenção das condições adequadas da água frente aos diferentes usos ao longo do tempo (Vega *et al.*, 1998; Amaro, 2009).

Apesar da grande importância do monitoramento para a gestão da qualidade das águas, grandes e complexos conjuntos de dados são gerados, pois abrange resultados de diversos parâmetros físico-químicos e microbiológicos, mensurados em várias estações de amostragem durante longos períodos de tempo. Dessa maneira, caso não se efetue uma adequada avaliação e tratamento desses conjuntos de dados, informações importantes podem ser omitidas (Sanders *et al.*, 2003).

Os métodos estatísticos multivariados têm se mostrado eficientes para avaliação e interpretação desses conjuntos de dados com vista a obter melhores informações sobre a qualidade da água. Esses métodos têm sido amplamente aplicados a matrizes de dados de monitoramento da qualidade da água, para alcançar diferentes objetivos, tais como: caracterizar e avaliar a qualidade das águas dos rios; evidenciar variações e tendências temporais e espaciais causadas por processos naturais e/ou antropogênicos e reconhecer os parâmetros responsáveis por essas variações; extrair informações sobre as similaridades e as diferenças entre períodos, parâmetros e pontos de monitoramento; identificar as possíveis fontes de poluição de diferentes pontos de um corpo d'água e identificar e analisar as relações entre química da água, uso e ocupação do solo e geologia, dentre outros (Vega *et al.*, 1998; Simeonov *et al.*, 2003; Singh *et al.*, 2004; Mendiguchía *et al.*, 2004; Shrestha e Kazama, 2007; Zhang *et al.*, 2011; Varol *et al.*, 2012; Bhat

et al., 2014).

O objetivo deste estudo foi avaliar a variabilidade da qualidade da água entre as estações de monitoramento da calha do rio das Velhas, utilizando técnicas estatísticas multivariadas - Análise de Cluster (AC) e Análise de Componentes Principais/Análise Fatorial (ACP/AF) - entre os anos de 2009 e 2016.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Área de Estudo

A bacia hidrográfica do rio das Velhas está inteiramente localizada dentro do estado de Minas Gerais, entre as latitudes 17°15'S e 20°25'S e longitudes 43°25'W e 44°50'W, ocupando uma área de drenagem de 29.173 km² e correspondendo à Unidade de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos (UPGRH) SF5.

O rio principal, o rio das Velhas, é o maior afluente em extensão da bacia do rio São Francisco e percorre uma distância de 806,84 km. Nasce no município de Ouro Preto, em uma altitude de aproximadamente 1.500 m, dentro do Parque Municipal das Andorinhas, e deságua no rio São Francisco no distrito de Barra do Guaicuí, distrito de Várzea da Palma, numa altitude de 478 m (CBH Velhas, 2016; CBH Velhas, 2015).

A área de drenagem da sub-bacia do rio das Velhas é segmentada em três regiões (Alto, Médio e Baixo rio das Velhas), em função das características do uso e ocupação do solo (Figura 1).

A região do Alto rio das Velhas compreende toda a área denominada Quadrilátero Ferrífero, tendo o município de Ouro Preto como limite sul dessa região e os municípios de Belo Horizonte, Contagem e Sabará como limite norte. Esse trecho corresponde a 9,8% da área de drenagem da bacia e é muito importante economicamente para Minas Gerais e para o país, por possuir importantes reservas minerais, sendo bastante explorada por atividades minerárias. Apresenta o maior contingente populacional da bacia (cerca de 70% da população), com expressiva atividade econômica concentrada na Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH), onde estão presentes os maiores focos de poluição hídrica da bacia.

O trecho Médio do rio das Velhas apresenta menor concentração populacional que

o Alto rio das Velhas, com o predomínio das atividades agrícolas e pecuárias. No Médio rio das Velhas, que se inicia após a foz do Ribeirão da Mata, seguindo até a foz do rio Paraúna, é verificada ainda a exploração de calcário, como matéria-prima para a indústria de cimento.

Os trechos Médio e Baixo do rio das Velhas correspondem, nesta ordem, a 45 e 45,2% da área de drenagem da bacia, com características diferenciadas, incluindo menor concentração populacional (25% da população da bacia no trecho médio e 5% no trecho baixo) e predomínio das atividades agrícolas e pecuárias.

O Baixo rio das Velhas começa após a confluência com o rio Paraúna e vai até sua foz, no rio São Francisco. O aspecto diferenciado desta região é que nenhum dos municípios tem 100% do território inserido na bacia e apresenta baixa concentração populacional com predomínio das atividades agrícolas e pecuárias (Camargos, 2005; CBH Velhas, 2015).

2.2. Banco de Dados

Foi realizada a avaliação do banco de dados com o cálculo dos percentuais de dados faltantes e censurados, além da identificação da presença de *outliers*, por meio do método da amplitude interquartil.

O banco de dados com frequência de monitoramento mensal da calha do rio das Velhas, selecionado para aplicação das análises multivariadas, é composto por 19 estações pertencentes à rede básica de monitoramento do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (Igam) e 16 parâmetros, monitorados em 1.710 coletas, entre janeiro de 2009 e junho de 2016, totalizando 27.232 observações válidas. As características do banco de dados consolidado da calha do rio das Velhas estão apresentadas no Quadro 1.

A Figura 1 apresenta a distribuição geográfica das estações de monitoramento na calha do rio das Velhas.

2.3. Análise da qualidade das águas da sub-bacia do rio das Velhas

Com o banco de dados consolidado foram aplicadas as análises multivariadas para a avaliação espacial da qualidade da água na calha do rio das Velhas, utilizando o software Statística 10.0.

2.3.1 Avaliação Espacial da Qualidade das Águas

Para efetuar a comparação espacial entre as estações de monitoramento presentes na calha do rio das Velhas, foi empregada a análise exploratória dos dados, por meio da aplicação das técnicas multivariadas. As observações do banco de dados selecionado foram padronizadas, com transformação para escala-Z (média 0 e desvio-padrão 1: $Z=(X - \mu)/\sigma$), com o objetivo de se evitar interferências nos resultados devido às diferentes unidades de medida dos parâmetros de qualidade das águas.

A Análise de Cluster (AC) foi empregada com o objetivo de avaliar a similaridade das estações de monitoramento (variabilidade espacial) em função das concentrações dos parâmetros de qualidade das águas mensurados. Dessa forma, a AC aglomerativa hierárquica foi realizada no conjunto de dados padronizados por meio do método de Ward, usando distância Euclidiana como medida de similaridade. Para identificar áreas cuja qualidade das águas é similar na bacia hidrográfica, analisou-se a localização geográfica dos grupos formados. Essa análise foi realizada para verificar as variações espaciais na calha do rio das Velhas, em função da qualidade da água das diferentes estações de monitoramento.

Para complementar a AC e justificar os agrupamentos encontrados, foi executada a Análise de Componentes Principais/Análise Fatorial (ACP/AF), com o objetivo de identificar os parâmetros mais importantes para a caracterização da qualidade das águas da bacia, ou seja, os parâmetros responsáveis por explicar a maior variabilidade da qualidade da água e as diferentes fontes de poluição atuantes em cada grupo formado pela AC. A ACP das variáveis padronizadas (conjunto de dados da qualidade da água) foi realizada para extrair as Componentes Principais (CPs) significativas e reduzir ainda mais a contribuição das variáveis com menor significado; estas CPs foram submetidas à rotação varimax (bruta) gerando Fatores (Wunderlin et al., 2001; Simeonov et al., 2003; Singh et al., 2004).

Ressalta-se que na escolha do número de fatores adequados ao estudo foi utilizado o critério em que os fatores com autovalores menores que um são excluídos (Liu et al., 2003; Kowalkowski et al., 2006). Enquanto que para a seleção das cargas significativas foi adotada a

definição de Liu et al. (2003) que consideram cargas maiores que 0,75 fortes, entre 0,75-0,50 moderadas e entre 0,50-0,30 fracas. Como as cargas moderadas e fortes são consideradas as mais importantes para a variância encontrada nos dados, somente elas foram utilizadas neste estudo. Parâmetros que apresentam cargas moderadas ou fortes nos primeiros fatores podem indicar o tipo de poluição que mais afeta a qualidade da água monitorada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

2.1. Análise da qualidade das águas da sub-bacia do rio das Velhas

Utilizando-se os 16 parâmetros selecionados, a Análise de Cluster classificou os 19 pontos de amostragem em três clusters distintos, considerando a distância de ligação igual a 80 (Figura 2). Os grupos formados pela AC foram identificados por diferentes cores na Figura 3 para uma análise de localização geográfica destes, por meio do software arcGIS.

O grupo 1, formado pelas estações BV156, BV138, BV137, BV153, BV105, BV083, corresponde às estações localizadas no limite entre o Alto e Médio rio das Velhas. Essa área corresponde à Região Metropolitana de Belo Horizonte, sendo a região mais crítica. Essas estações de monitoramento são identificadas como altamente degradadas por matéria orgânica proveniente de esgoto doméstico e atividades industriais (Calazans, 2015; ANA, 2015). Esta situação é condizente com os resultados encontrados na Análise Fatorial (Tabela 1).

O Fator 1 deste grupo está correlacionado positivamente com parâmetros de matéria orgânica proveniente de esgoto doméstico (DBO, DQO, fósforo total, cloreto total e condutividade elétrica) e correlacionado negativamente com oxigênio dissolvido. Esse grupo tem aproximadamente 24% da sua variabilidade da qualidade da água explicada pelo Fator 1.

Resultados análogos também foram obtidos por Trindade et al. (2017) na avaliação das estações de monitoramento da sub-bacia do rio das Velhas, que verificou que as estações pertencentes a este grupo apresentaram valores medianos de IQA na faixa de qualidade Ruim. Os resultados também estão de acordo com as características desse trecho (limite entre o Alto e

Médio rio das Velhas), o qual apresenta alta densidade demográfica (mais de 70% da população total da bacia), urbanização e atividades industriais.

O grupo 2 é formado por estações do Médio (trecho baixo) e do Baixo rio das Velhas (BV149, BV151, BV148, BV150, BV152, BV146, BV142 e BV141). Esse grupo tem 65,32% da variabilidade da qualidade da água explicada por quatro fatores. O Fator 1 possui correlações fortes e moderadas com os parâmetros cloreto total, condutividade elétrica, DBO, nitrato e fósforo total, podendo estar relacionado à poluição difusa por agricultura.

O grupo 3 é formado por estações pertencentes ao Alto rio das Velhas (BV013, BV037, BV139, BV067 e BV063). Os resultados da AF (Tabela 3) para esse grupo conseguiram explicar 61,69% da variabilidade total da qualidade das águas retendo 5 fatores. O Fator 1 explica 21% da variabilidade da qualidade da água e é altamente correlacionado com os parâmetros sólidos totais e turbidez. Esses resultados podem estar associados às atividades minerárias desenvolvidas na região. Os resultados encontrados são corroborados pelos estudos de Calazans (2015) e Costa (2014).

Esses resultados são pertinentes, pois é no trecho do Alto Velhas onde se localiza o Quadrilátero Ferrífero, região caracterizada por possuir importantes reservas minerais de ferro, manganês, cobre, antimônio, arsênio, ouro, alumínio e urânio, sendo bastante explorada por atividades minerárias (Camargos, 2005; CBH Velhas, 2016).

CONCLUSÕES:

A utilização das técnicas multivariadas é de grande importância para analisar as variações espaciais da qualidade da água em uma bacia, sendo, portanto, eficientes para a identificação das estações de monitoramento e parâmetros de qualidade da água mais relevantes.

A Análise de Cluster permitiu a identificação das estações de monitoramento similares quanto à qualidade da água, enquanto que a Análise Fatorial permitiu a determinação das principais fontes de poluição responsáveis pela degradação da qualidade da água em cada agrupamento formado pela AC.

Neste estudo a AC agrupou as estações

em três grandes grupos. O Grupo 1 apresentou um nível de alta poluição, uma vez que as estações pertencentes ao grupo estão localizadas na área correspondente à RMBH, sendo a região mais crítica e degradada por matéria orgânica proveniente de esgoto doméstico e atividades industriais. O Grupo 2, formado por estações do Médio (trecho baixo) e do Baixo rio das Velhas teve a variabilidade da qualidade da água explicada por parâmetros geralmente relacionados à poluição difusa por agricultura e pecuária. Por fim, o Grupo 3, formado por estações pertencentes ao Alto rio das Velhas apresentou resultados que podem estar associados às atividades minerárias desenvolvidas na região.

Verificou-se uma maior variabilidade da qualidade da água do rio das Velhas na Região Metropolitana de Belo Horizonte e a jusante, justificada pelas diferentes cargas de poluentes recebidos nesta região.

REFERÊNCIAS:

1. Agência Nacional de Águas - ANA. Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil: regiões hidrográficas brasileiras. Edição Especial, Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos, Brasília, 2015. 164 p.
2. Amaro, C. A. Proposta de um índice para Avaliação de Conformidade da Qualidade dos Corpos Hídricos ao Enquadramento. 2009. 224 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Sanitária), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
3. Bhat, S. A.; Meraj, G.; Yaseen, S.; Pandit, A. K. Statistical assessment of water quality parameters for pollution source identification in Suknag stream: An inflow stream of lake Wular (Ramsar Site), Kashmir Himalaya. *Journal of Ecosystems*, 2014, 1-18.
4. Camargos, L. M. M. (coord.). Plano diretor de recursos hídricos da bacia hidrográfica do Rio das Velhas: resumo executivo. Belo Horizonte: Instituto Mineiro de Gestão das Águas, Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas, 2005. 228p.
5. Calazans, G. M. Avaliação e proposta de adequação da rede de monitoramento da qualidade das águas superficiais das sub-bacias do rio das Velhas e do rio Paraopeba, utilizando técnicas estatísticas multivariadas. 2015. 196 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
6. Comitê da Bacia Hidrográfica do rio das Velhas - CBH Velhas. Plano Diretor de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas. Volume 1, Diagnóstico, Belo Horizonte, 2015.
7. Comitê da Bacia Hidrográfica do rio das Velhas – CBH Velhas. A Bacia. Disponível em < <http://cbhvelhas.org.br/a-bacia-hidrografica-do-rio-das-velhas/>>. Acesso em: 10 jun. 2016.
8. Costa, E. P. Avaliação da violação de parâmetros de qualidade das águas superficiais aos limites da legislação mineira em sub-bacias hidrográficas do rio São Francisco. 2014. 163 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2014.
9. Kowlkowski, T.; Zbytniewski, R.; Szpejna, J.; Buszewski, B. Application of chemometrics in water classification. *Water Research*, 2006, 40(4), 744-752.
10. Liu, Cheng-Wuing; Lin, Kao-Hung; Kuo, Yi-Ming. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan. *The Science of Total Environment*, 2003, 313, 77-89.
11. Mendiguchía, C.; Moreno, C.; Galindo-Riano, M.D.; García-Vargas, M. Using chemometric tools to assess antropogenic effects in river water a case study: Guadalquivir River (Spain). *Analytica Chimica Acta*, 2004, 515, 143-9.
12. Sanders, T. G.; Ward, R. C.; Loftis, J. C.; Steele, T. D.; Adrian, D. D.; Yevjevich, V. Design of Networks for Monitoring Water Quality. 5 ed. Colorado: *Water Resources Publications*, 2003. 328 p.
13. Shrestha, S.; Kazama, F. Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: a case study of the Fuji River, Japan. *Environmental Modeling & Software*, 2007, 22(4), 464-475.
14. Simeonova, P.; Simeonov, V.; Andreev, G. Water quality study of the Struma River

- basin, Bulgaria (1989-1998). *Central European Journal of Chemistry*, 2003, 121-136.
15. Singh, K. P.; Malik, A.; Mohan, D.; Sinha, S. Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India) – a case study. *Water Research*, 2004, 38(18), 3980-3992.
 16. Trindade, A. L. C.; Almeida, K. C. B. A.; Barbosa, P. E.; Oliveira, S. M. A. C. Tendências temporais e espaciais da qualidade das águas superficiais da sub-bacia do Rio das Velhas, estado de Minas Gerais. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2017, 22(1), 13-24.
 17. Varol, M.; Gökot, B.; Bekleyen, A.; ŞEN, B. Spatial and temporal variations in surface water quality of the dam reservoirs in the Tigris River basin, Turkey. *Catena*, 2012, 92, 11-21.
 18. Vega, M.; Pardo, R.; Barrado, E.; Debán, L. Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water Research*, 1998, 32(12), 3581-3592.
 19. Wunderlin, D. A.; Díaz, M. Del P.; Amé, M. V.; Pesce, S. F.; Hued, A. C.; Bistoni, M. de Los A. Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality. A case study: Suquía River Basin (Córdoba-Argentina). *Water Research*, 2001, 3(12), 2881-2894.
 20. Zhang, X.; Wang, Q.; Liu, Y.; Wu, J.; Yu, M. Application of multivariate statistical techniques in the assessment of water quality in the southwest new territories and Kowloon, Hong Kong. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 173, 17-27.

Quadro 1. Características do banco de dados de monitoramento selecionado da calha do rio das Velhas.

Período	Janeiro de 2009 a julho de 2016
Estações de monitoramento da qualidade da água	BV013, BV037, BV063, BV067, BV083, BV105, BV137, BV138, BV139, BV141, BV142, BV146, BV148, BV149, BV150, BV151, BV152, BV153 e BV156
Parâmetros	Arsênio total (As_T), cloreto total (Cl^-_T), clorofila- <i>a</i> (clor.- <i>a</i>), coliformes termotolerantes (colif. term.), condutividade elétrica <i>in loco</i> (CE), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), densidade de cianobactérias (dens. cian.), feoftina- <i>a</i> (feof.- <i>a</i>), fósforo total (P_T), nitrato ($N-NO_3^-$), oxigênio dissolvido (OD), pH <i>in loco</i> (pH), sólidos totais (ST), temperatura da água (temp.), turbidez (turb.)
Total de coletas	1.710
Dados válidos	27.232

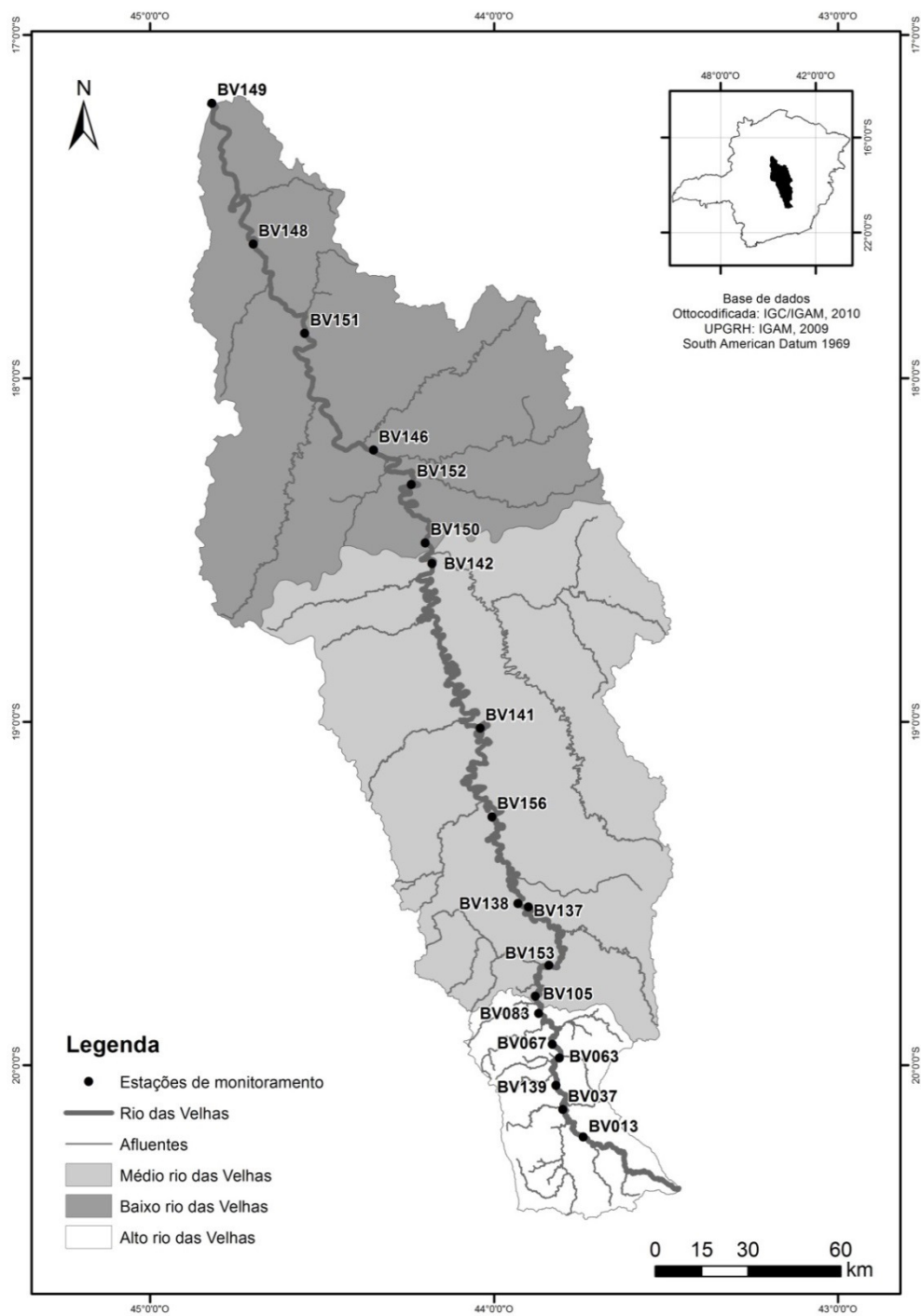


Figura 1. Localização geográfica da sub-bacia do rio das Velhas e das estações de monitoramento.

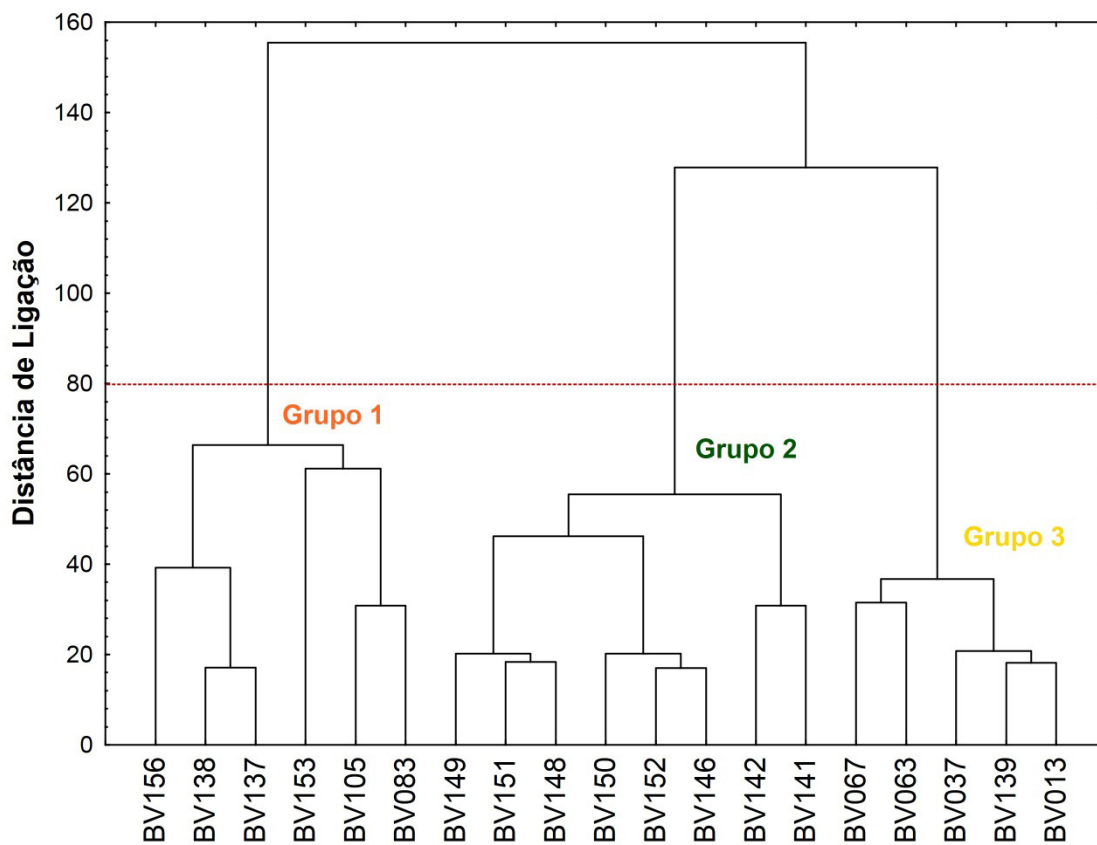


Figura 2. Dendrograma mostrando os agrupamentos das estações de amostragem

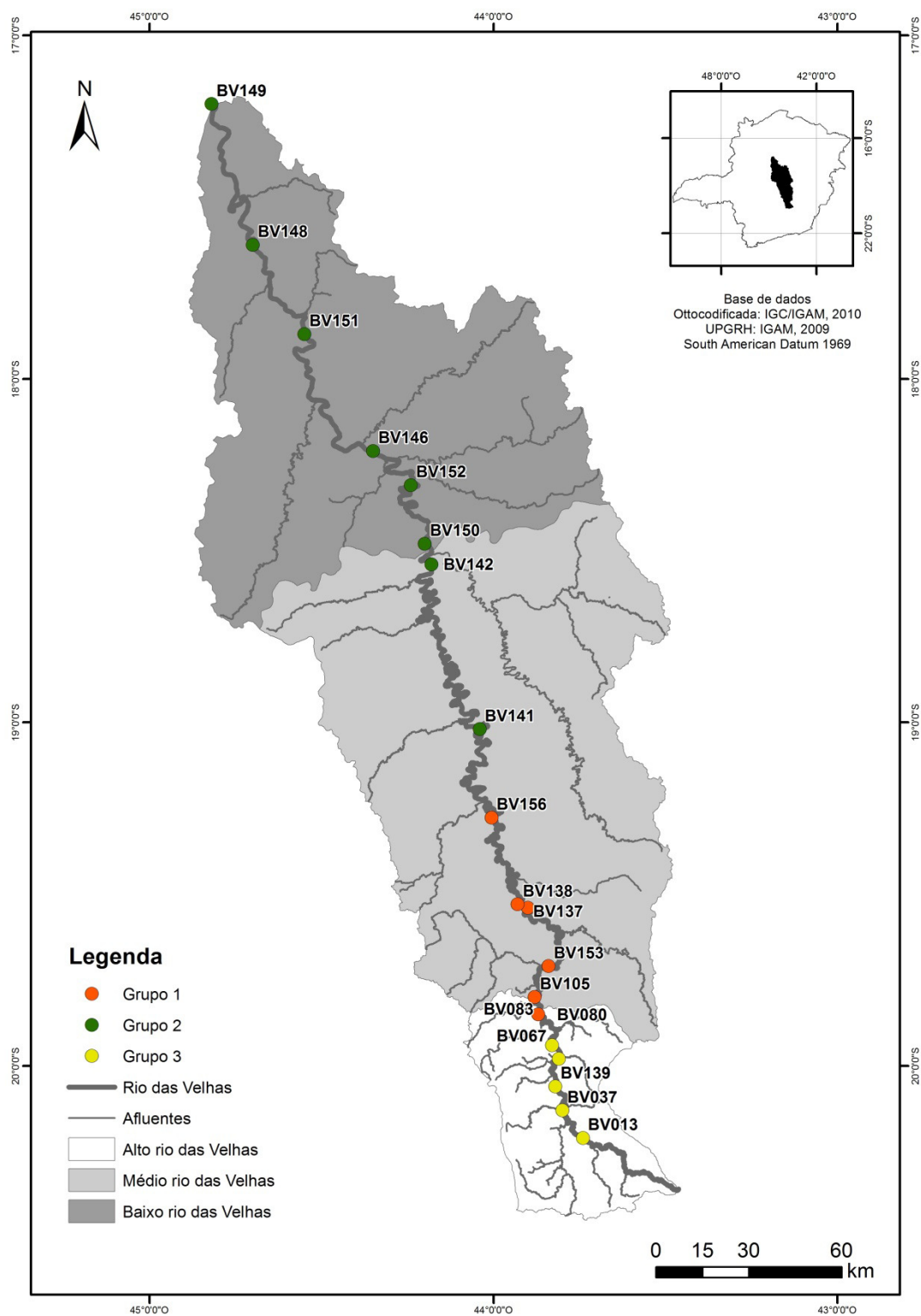


Figura 3. Identificação dos agrupamentos das estações de monitoramento da calha do rio das Velhas, formados pela Análise de Cluster

Tabela 1. Cargas fatoriais dos parâmetros de qualidade da água para cada fator após rotação varimax das Componentes Principais, para o grupo 1 formado pela AC.

Parâmetros	Grupo 1					
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6
As _T	0,076	-0,386	0,706	0,111	-0,024	0,094
Cl _T	0,820	0,004	-0,328	0,074	0,011	0,043
Clor.-a	0,000	0,024	0,002	-0,021	-0,042	0,959
Colif. term.	-0,031	0,813	0,139	-0,104	0,020	0,072
CE	0,876	-0,026	-0,260	0,133	0,018	0,023
DBO	0,550	0,561	0,029	0,054	-0,077	-0,079
DQO	0,520	0,533	0,456	-0,153	0,041	0,016
Dens. cian.	0,237	-0,319	-0,003	0,302	0,340	0,324
Feof.-a	-0,010	0,028	0,003	-0,019	0,952	-0,044
P _T	0,673	0,248	-0,177	-0,047	-0,050	-0,057
N-NO ₃ ⁻	0,068	-0,300	0,004	0,678	-0,065	-0,074
OD	-0,556	0,011	-0,144	0,632	-0,053	-0,006
pH	0,342	0,082	-0,087	0,716	0,057	0,024
ST	-0,249	0,110	0,875	-0,069	0,001	-0,030
Temp.	-0,120	-0,602	0,328	-0,091	-0,071	0,043
Turb.	-0,288	0,108	0,864	-0,095	0,014	-0,011
Variabilidade (%)	23,928	16,185	10,776	7,649	6,620	6,285
% acumulada	23,928	40,112	50,889	58,537	65,157	71,442

Negrito – Correlações moderadas (valor absoluto entre 0,5 e 0,75)

Negrito e sublinhado – Correlações fortes (valor absoluto maior que 0,75)

Tabela 2. Cargas fatoriais dos parâmetros de qualidade da água para cada fator após rotação varimax das Componentes Principais, para o grupo 2 formado pela AC.

Parâmetros	Grupo 2			
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
As _T	0,387	0,666	0,054	0,014
Cl _T	0,880	-0,066	0,200	0,056
Clor.- a	-0,016	-0,166	0,509	0,113
Colif. term.	0,057	-0,021	-0,083	0,851
CE	0,919	-0,072	0,188	0,047
DBO	0,501	0,162	0,552	0,245
DQO	0,217	0,590	0,461	0,144
Dens. cian.	0,151	0,067	0,662	-0,040
Feoftina a	0,223	0,082	0,717	-0,004
P _T	0,594	0,505	-0,092	0,054
N-NO ₃ ⁻	0,749	-0,140	0,068	-0,278
OD	0,070	-0,367	0,767	-0,144
pH	0,185	-0,211	0,826	-0,085
ST	-0,092	0,889	-0,182	-0,023
Temp.	-0,290	0,183	-0,046	0,474
Turb.	-0,337	0,829	-0,173	0,019
Variabilidade (%)	28,474	18,615	11,374	6,859
% acumulada	28,474	47,089	58,462	65,322

Negrito – Correlações moderadas (valor absoluto entre 0,5 e 0,75)

Negrito e sublinhado – Correlações fortes (valor absoluto maior que 0,75)

Tabela 3. Cargas fatoriais dos parâmetros de qualidade da água para cada fator após rotação varimax das Componentes Principais, para o grupo 3 formado pela AC.

Parâmetros	Grupo 3				
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
As _T	0,256	0,199	0,086	0,670	-0,215
Cl _T	-0,003	0,923	0,045	0,064	0,037
Clor.-a	0,043	0,085	-0,183	0,003	0,575
Colif. term.	0,254	-0,154	0,190	0,626	0,000
CE	-0,088	0,918	0,050	0,044	0,004
DBO	0,141	0,404	-0,051	0,054	0,518
DQO	0,533	0,065	0,084	0,259	0,313
Dens. de cian.	0,028	0,199	-0,253	0,105	-0,565
Feof.-a	0,689	-0,141	0,076	-0,144	-0,171
P _T	0,350	0,068	0,078	0,647	0,209
N-NO ₃ ⁻	-0,204	0,766	-0,101	-0,041	-0,015
OD	-0,112	-0,208	-0,849	-0,041	0,039
pH	-0,356	0,188	-0,268	0,464	0,022
ST	0,798	-0,067	0,053	0,237	0,064
Temp.	0,070	-0,141	0,848	0,082	0,042
Turb.	0,880	-0,109	0,099	0,190	0,041
Variabilidade (%)	21,455	17,277	9,333	7,305	6,321
% acumulada	21,455	38,732	48,065	55,370	61,691

Negrito – Correlações moderadas (valor absoluto entre 0,5 e 0,75)

Negrito e sublinhado – Correlações fortes (valor absoluto maior que 0,75)



RÚSSIA-ÍNDIA: ADAPTAÇÃO DOS ESTUDANTES INDIANOS ÀS UNIVERSIDADES RUSSAS NO CONTEXTO DO DIÁLOGO DE CIVILIZAÇÕES E CULTURAS



RUSSIA-INDIA: INDIAN STUDENTS' ADAPTATION IN RUSSIAN UNIVERSITIES IN THE CONTEXT OF THE DIALOGUE OF CIVILIZATIONS AND CULTURES

РОССИЯ – ИНДИЯ: АДАПТАЦИЯ ИНДИЙСКИХ СТУДЕНТОВ В РОССИЙСКИХ ВУЗАХ В КОНТЕКСТЕ ДИАЛОГА ЦИВИЛИЗАЦИЙ И КУЛЬТУР

ABRAMOVA, Irina Evgenevna¹; AGEEVA, Nataliya Alekseevna²; SHAPOVAL, Galina Nikolaevna^{3*}; LYSENKO, Karina Nikolaevna⁴; SAMOFALOVA, Marina Vladimirovna⁵

^{1,2,3} Rostov State Medical University of the Ministry of Healthcare of Russia, Department of History and Philosophy, 29 Nakhichevan Pereulok, Rostov-on-Don, 344022, Russia

⁴ Don State Technical University, Department of Linguistics and Foreign Languages, 1 Gagarina ploshchad, Rostov-on-Don, 344000, Russia

⁵ Southern Federal University, Department of Intercultural Communication and Foreign Language Teaching, 105 B. Sadovaya st., Rostov-on-Don, 344006, Russia

* *Corresponding author*
e-mail: shapoval.rsmu@bk.ru

Received 22 January 2018; received in revised form 07 February 2018; accepted 07 February 2018

RESUMO

O artigo aborda as perspectivas para o desenvolvimento de uma interação humanitária e intercultural entre a Rússia e a Índia no exemplo da adaptação social dos estudantes indianos nas universidades Russas. O monitoramento da satisfação dos alunos realizado em 2011 e 2015 e a pesquisa sociológica sobre os problemas de adaptação dos alunos do segundo e sexto ano da Faculdade Profilática Terapêutica da Universidade Estadual do Estado de Rostov permitiram revelar como o sucesso da socialização e da inculturação dos alunos depende da eficácia de trabalho internacional em uma Universidade Russa. Os autores da pesquisa acreditam que é possível tornar o processo de adaptação mais fácil e rápido, criando as condições necessárias para a educação e a residência de estudantes de diferentes países, levando em consideração o patrimônio histórico e cultural, bem como as características nacionais e religiosas dos indivíduos envolvidos no espaço educacional.

Palavras-chave: *Adaptação; Índia; Educação; Rússia; Socialização*

ABSTRACT

The article touches upon the perspectives for the development of a humanitarian and intercultural interaction between Russia and India on the example of Indian students' social adaptation in Russian universities. The monitoring of students' satisfaction conducted in 2011 and 2015 and the sociological survey on the adaptation problems of second and sixth year students of the Therapeutic Prophylactic Faculty at the Rostov State Medical University allowed revealing how students' socialization and inculturation success depends on the effectiveness of international work at a Russian University. The authors of the research believe that it is possible to make the adaptation process easier and faster by creating the necessary conditions for the education and residence of students from different countries with a consideration of the historical and cultural heritage, as well as the national and religious characteristics of the individuals involved in the educational space.

Keywords: *Adaptation; India; education; Russia; Socialization.*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются перспективы развития гуманитарного и межкультурного взаимодействия между Россией и Индией на примере социальной адаптации индийских студентов в российских вузах. Проведенные в 2011 и 2015 гг. мониторинг удовлетворенности студентов и социологический опрос по проблемам адаптации среди индийских студентов 2-го и 6-го курсов English-medium лечебно-профилактического факультета на базе Ростовского государственного медицинского университета позволили выявить зависимость успешности социализации и инкультурации обучающихся от эффективности интернациональной работы в российском вузе. Авторы полагают, что процесс адаптации пройдет легче и быстрее благодаря созданию необходимых условий для обучения и проживания студентов из разных стран с учетом исторического и культурного наследия, национальных и религиозных особенностей вовлеченных в образовательное пространство индивидов.

Ключевые слова: адаптация; Индия; образование; Россия; социализация.

INTRODUCTION

2017 is marked as an anniversary year for Russia and India. The two countries celebrate the seventieth anniversary of establishing diplomatic relations. Undoubtedly, the Russian and Indian people have a centuries-old rich history of relations. However, the history of friendship and cooperation at the diplomatic level dates back to April 13, 1947.

Since the 1960s, the Soviet Union closely cooperated with India in the field of education, culture, as well as trade and economic relations, and actively participated in creating the industrial power of the Indian State.

The collapse of the Soviet Union laid the foundation for a fundamentally new stage in Russian-Indian relations. On January 28, 1993, a fundamental document, namely the Treaty of Friendship and Cooperation between the Russian Federation and the Republic of India (Kostyuk, 2000), was signed between the two countries. In the conditions of multi-polarity in international relations, India (along with the PRC, Brazil and some other states) is becoming one of the centres of the new post-bipolar world order.

The similar approaches of Moscow and Delhi to the numerous problems of the modern world, including problems of international security, the fight against terrorism and drug trafficking, and the interpretation of the international law, led to the establishment of a long-lasting strategic partnership between the two countries (Rekha, 2017: 57-58). The BRICS Summit became one of the key platforms for exchanging views between the leaders of the two states.

Another vivid example of the high-level interaction and similar approaches of Russia and India to the key problems of international relations was India's entry (2017) into the Shanghai Cooperation Organization (SCO) that was established in 2001 and unites Russia, China, Kazakhstan, Kyrgyzstan, Tajikistan, and Uzbekistan. India's and Pakistan's entry into the SCO leads to expect an expansion of political and economic, as well as cultural, educational, scientific and technical relations (Desai, 2017).

Humanitarian ties, including cooperation in education and science, in particular, student exchanges and Indian students' education in Russian universities, hold a special place in Russian-Indian relations (A New Era...2015: 104). In addition to the Association of Indian Students in Russia, there is a direct interuniversity cooperation between Moscow State University named after M.V. Lomonosov and Jawaharlal Nehru University in New Delhi, St. Petersburg State University and the University of Mumbai, as well as the Diplomatic Academy of the Ministry of Foreign Affairs of Russia and the Foreign Service Institute of the Ministry of External Affairs of India.

According to statistical data, in the academic years of 2011 and 2012, more than 124,000 foreign citizens were enrolled in Russian universities for full-time study, and more than 62,000 foreign citizens were enrolled for distance and part-time learning forms of education (Arefiev, Sheregi, 2014: 70; 125-127). Although students from the CIS countries make up 50% of this number, the percentage of Indian students is quite high too.

In the period of the survey, 4,100 Indian citizens studied in Russian universities. At the same time, the overwhelming majority were

enrolled in full-time studies (more than 99%) on a contract basis (more than 98%) education (Arefiev, Sheregi, 2014: 70; 125-127). Thus, in terms of full-time education, the percentage of Indian students in Russian universities was 3.3% of the total number of international students and 6.9% of the number of international students from non-CIS countries. In other words, in terms of the number of foreign students enrolled in full-time studies in Russian universities, India ranks the 9th place among all the states and the 2nd place among the non-CIS countries after China (15.2 thousand students) education (Arefiev, Sheregi, 2014: 70-74). At the same time, the absolute majority of students enrolled in distance and part-time learning were citizens of the CIS countries; therefore, the statistics on students enrolled in universities full-time are more revealing.

Particularly noteworthy is the increasing number of Indian students in Russian universities. Compared to 2012, the total number of Indian citizens studying in Russian universities increased by 20% and reached 5,300 in 2017 (Study in Russia, 2017).

There are a number of factors that determine the popularity of Russian universities among students from India. The first factor is related to the development of international integration processes in the sphere of education in the 2000s-2010s (in particular, the Bologna process), which beneficially affected the free exchange of experience and student exchanges between the educational institutions of Russia and India.

Secondly, the fundamental nature of the Soviet education and, subsequently, Russian education makes Russia an attractive country for foreign students. The concept of an open educational space adopted in modern Russia leads to an increase in the number of students who arrive in Russia from different countries, including India, to study and obtain a diploma of higher education in Russia and achieve a successful career in their home countries.

Thirdly, the traditionally high level of the development of bilateral Russian-Indian relations contributes to the Indian population's positive perception of Russia as a friendly state that offers broad opportunities in the field of education and intercultural communications.

Finally, another important factor is the financial accessibility of higher education in Russia in comparison with the United States and

European countries. The relatively low cost of studying and living in Russia, along with the traditionally high quality of higher education in Russia, makes Russian universities highly competitive in the world market of educational services, which is confirmed by the fact that the vast majority of Indian students choose to study in Russian universities on a contract basis.

It is necessary to point out that Russian-Indian ties in the sphere of education, in particular, student exchanges, have considerable potential for further development. It is related both to the possibility of increasing the number of Indian students in the quota of the Ministry of Education (the number of students was only 40 in 2011 (Shkunov, Radchenko, 2011: 8), and to the activation of Russian universities' international cooperation and promotional activities abroad.

Analyzing the regional preferences of foreign students, including students from India, it is necessary to point out that about 25% of foreigners study in Moscow universities, and about 10% study in the universities of St. Petersburg followed by the Omsk and Tomsk regions, the Republic of Tatarstan, Novosibirsk, Rostov, Chelyabinsk and Astrakhan regions. The last leader of the top ten is the Altai Territory (Bolotov, 2016: 11-12).

Russian universities that are quite popular among Indian students include the Peoples' Friendship University of Russia, Moscow's First Moscow State Medical University named after Sechenov, Kazan and Ural Federal universities, as well as the medical universities of Tver, Orenburg, Bashkir, Volgograd, and Rostov (Arefiev, Sheregi, 2014: 31-32).

When speaking about the professional preferences of Indian students studying in Russia, it is necessary to point out that medical specialities are absolute leaders. In particular, 80% of Indians choose medical specialities (an average of 18% foreigners give preference to these specialities). Other popular study areas are economics and management, as well as the humanities (Bolotov, 2016: 6).

Despite the high popularity of Russian universities among students from India, the problem of students' social adaptation is a serious obstacle for their integration into the student community and knowledge acquisition. Identifying, analyzing and eliminating the reasons that restrain students' social adaptation will help overcome the difficulties of students who already

study in Russia, which, in turn, will have a positive impact on the growth of the popularity of Russian universities among applicants from India.

Taking into account the fact that the absolute majority of Indians studying in Russia prefer medical specialties, it is necessary to emphasize the importance of studying the problems of Indian students' social adaptation in a medical university.

In this regard, the key objective of the research conducted at the Rostov State Medical University is to substantiate the effectiveness of using the results of the customer (student) satisfaction monitoring in the subsequent corrective work with students from India, which is aimed at their socialization and inculturation in the educational space of a Russian university.

LITERATURE REVIEW

Traditionally, Russia is characterized by a multi-national population, a high level of tolerance, and readiness to interact with representatives of other nations, which has repeatedly become a subject matter for the analysis of domestic researchers. In particular, K. N. Kostyuk points out the cultural heterogeneity of the Russian society conditioned by the poly-ethnic composition of the population, as well as the combination of various cultural norms and values, which makes it possible to characterize Russia as "*a space of global cultural clashes*" (Kostyuk, 2000: 35).

In this context, researchers of the Rostov State Medical University draw an analogy between the poly-ethnic composition of the population in Rostov-on-Don, where representatives of more than 100 nationalities (Ukrainians, Belarusians, Greeks, Armenians, Jews, Georgians, Koreans, etc.) live, and the student community that includes representatives of the listed nationalities, as well as visitors from near and far abroad (India and a number of African countries). At the same time, the Rostov Region is among the top ten regions with the largest percentage of foreign students, and healthcare is one of the most popular specialties among foreigners.

The problem of the social adaptation of foreign students studying in Russian universities is of special relevance. G. N. Shapoval and O.N. Kamalova note: "*The promotion of Russian educational services in the international market*

and the preparation of competitive foreign specialists require the organization of learners' adaptation process, which is a complex process of changing the structure of the individual and integrating him/her into a new society" (Shapoval, Kamalova, 2011: 93).

Examining the problems of foreign students' social adaptation, Y. N. Dorozhkin and L.T. Mazitova emphasize the paramount importance of ensuring optimal living and studying conditions for foreign students taking into account the complex process of their adaptation to a new lifestyle (Dorozhkin, Mazitova, 2007: 73).

The authors define adaptation as a complex concept that includes socialization and inculturation processes characterized by the development degree of the social and cultural conditions of life. Depending on the degree of expression and the duration of adaptation, socialization and inculturation processes can be "easy and fast" and "heavy and slow". The multidimensionality of adaptation makes it a "through" research subject for a number of human sciences, including philosophy, cultural studies, anthropology, sociology, social psychology, pedagogy, conflictology, medicine, etc. (Zhou Y., 2008). The success of adaptation depends on the effectiveness of joint efforts – internal (individual) and external (society), which results in the establishment of parity in the relationship of the individual and the environment.

Examining the actual problems related to the socialization of first-year students, L.N. Boronin, Y. P. Vishnevsky, and Y. V. Didkovskaya identified a number of basic parameters of adaptation, including the degree of proficiency in the language of the host country, age, sex, expectations, nature of initial contacts with local residents, etc. (Boronina, Vishnevsky, Didkovskaya, 2001). In their turn, M. A. Ivanova and N. A. Titkova (1993) determined that the difficulties of foreign students' adaptation depend on national and religious characteristics and vary from year to year. Similar conclusions have been made by foreign researchers H. Wu, E. Garza, N. Guzman (2015) as well as J. Russell, D. Rosenthal and G. Thompson (2010).

In particular, the following factors lead to significant difficulties in the adaptation of foreign students:

- 1) a language barrier that hinders both the learning process and peer-to-peer communication. It is necessary to point out that

the educational environment in Russian universities is not always adapted for the education of foreigners (Gatwiri, 2015);

2) difficulties of foreign students' involvement in the student community, which is often related to Russian students' unwillingness to communicate with their foreign peers, as well as the unwillingness of foreign students to interact with their Russian peers and their desire to limit themselves to communicating with their compatriots;

3) the social and living conditions associated with bureaucratic procedures and the low level of social services in dormitories of many universities;

4) differences in national, religious and cultural characteristics of Russia and the home states of students from abroad;

5) limited opportunities for the employment of foreign students, which is related to the specifics of migration legislation, as well as discrimination by employers (Arthur, 2013).

Discussing about the adaptation levels of foreign students, A. L. Arefiev singled out the following qualitative levels of adaptability: high - full acceptance of environmental conditions with subsequent assimilation, acceptance of language, customs, and values; medium - partial acceptance of the environment's expectations manifested in the willingness to adopt binding norms at the same time preserving the elements of their own tradition, and low - detachment (segregation) or rejection of any compromise in terms of values, norms, and cultural rules peculiar to the social and ethnic environment. Sometimes a psychological breakdown forces students to leave for their home countries (Arefiev, 2007: 78). To prevent extreme cases, foreign students' host country must create the necessary conditions for their successful adaptation to the social and cultural aspects of life at the individual and group levels. Adaptation surveys which analyze these issues are widely conducted in foreign universities (Severiens, 2008: 253-254).

It is necessary to point out that the vast majority of studies on the problems of foreign students' social adaptation in Russian universities analyze the trends that are characteristic of students from different countries. As a rule, students from non-CIS countries are viewed as a single and internally homogeneous group. At the same time, the social adaptation of foreigners

seems to have some peculiarities that depend on students' country of origin, which is associated with significant cultural and linguistic differences, as well as differences in students' value systems, concepts of household comfort, etc. The scientific novelty of this research is related to the fact that no other works in the domestic science have been devoted to the problems of the social adaptation of students from India (despite the fairly high percentage of Indian students among foreign students studying in Russian universities).

MATERIALS AND METHODS

The research was conducted at the Rostov State Medical University. The authors applied a number of theoretical (observation, generalization, systematization) and practical (search, description, comparison, analysis, correction, comprehension) methods during the research. The methods used for analyzing the data obtained include the manual processing method, the information systematization method, and the comparison method.

The inclusion criteria included English medium 2nd and 6th-year students of the Therapeutic Prophylactic Faculty. The exclusion criteria referred to 2nd and 6th-year students of the pharmaceutical, dental, pediatric, medical prophylactic, and therapeutic prophylactic faculties, as well as the military training centre, and first, third, fourth and 6th-year students of all the RSMU faculties. The sampling set included 50 respondents.

In May 2011, as survey, namely "Customer Satisfaction Monitoring", was conducted among students from India. Students served as consumers of educational services. In particular, English medium second-year students of the Therapeutic Prophylactic Faculty were viewed as consumers. The evaluation of the attractiveness of education consisted of the following four characteristics:

- 1) the faculty's attractiveness level;
- 2) the attractiveness of learning and living conditions;
- 3) the attractiveness of the methodical equipment of the educational process;
- 4) the attractiveness of learning specialities.

Four years later, in May 2015, the same students were re-surveyed. The indicators of customer satisfaction with the quality of

educational services in the year of 2011 were compared with the data of 2015.

RESULTS AND DISCUSSION:

During the process of the "Customer Satisfaction Monitoring" survey, foreign students were asked to give an evaluation score in accordance with the following characteristics: low – 0, satisfactory – 2, and high – 2. The surveyed students gave the following assessment of the characteristics under study:

1) the students assessed the faculty's attractiveness level in the following way: high – 42%, satisfactory – 58%, and low – 0%;

2) the attractiveness of learning and living conditions was assessed as followed: high – 14%, satisfactory – 40%, and low – 46%;

3) the attractiveness of the methodical equipment of the educational process was assessed in the following way: high – 12%, satisfactory – 68%, and low – 20%;

4) the attractiveness of learning specialities was assessed in the following way: high – 78%, satisfactory – 22%, and low – 0%.

The monitoring results of customer satisfaction with the quality of educational services revealed a low level of the attractiveness of learning and living conditions (40%) and methodical equipment of the educational process (20%). At the same time, the faculty competence and the attractiveness of the specialities studied were traditionally highly evaluated. Based on the data obtained, the authors of the research developed a survey to identify the causes of student dissatisfaction and further corrective measures aimed at determining the adaptation and inculturation level of foreign students studying at the RSMU.

Based on the analysis of the data obtained, it is possible to conclude that adaptation difficulties are caused by a low level of proficiency in the Russian language and unjustified expectations related to living conditions. The survey revealed that the majority of learners (64%) hoped to live in Russian families rather than in hostels. The Indian students believe that the process of their adaptation to the social and cultural conditions of life would have been faster if they were more involved in the Russian society and got acquainted with the culture of their country of

residence (excursions, holidays, visits to theatres and cinemas, *etc.*).

When characterizing the methodical equipment of the educational process, the students pointed to the low-level equipment of the pedagogical process, a lack of library resources, and a language barrier between university teachers and foreign students. The research data allowed developing a corrective action plan at the Department of History and Philosophy of the RSMU. The implementation of the points included in the action plan led to the successful socialization and inculturation of foreign students:

–organizing days of Russian-Indian friendship days with degustation of national dishes and watching of presentations, documentary and feature films about the diverse traditions of peoples inhabiting Russia and India;

–conducting staging and role plays on the theme of "Dialogue of Cultures", emancipating students and giving them correct patterns of behaviour in the society (public transport, stores, market);

– including a regional component in the working programs of the disciplines taught at the department (history, philosophy, culturology, bioethics);

–organizing students' cultural leisure through familiarizing them with the sights of Rostov-on-Don (zoo, circus, conservatory, museums, theatres, exhibitions);

–improving the system of training the personnel for working with foreign students (certificates, pedagogical readings, exchange of experience).

Four years later (after the implementation of the correctional action plan), in May 2015, the same students were surveyed again. The analysis of the results showed that during the learning period the indicators of the attractiveness of the faculty and specialities studied did not change much in comparison with the data obtained in 2011. However, the assessment characteristics of the attractiveness of the learning and living conditions, as well as the methodical equipment of the educational process received a higher numerical expression. In their final university year, the students' assessment scores were as follows:

–the attractiveness of learning and living conditions was assessed as followed: high – 38%, satisfactory – 54%, and low – 8%;

–the attractiveness of the methodical equipment of the educational process was assessed in the following way: high – 42%, satisfactory – 46%, and low – 12%.

In other words, the Indian students' high evaluation of the learning and living conditions and the attractiveness of the methodical equipment of the educational process grew by 24% and 30% respectively.

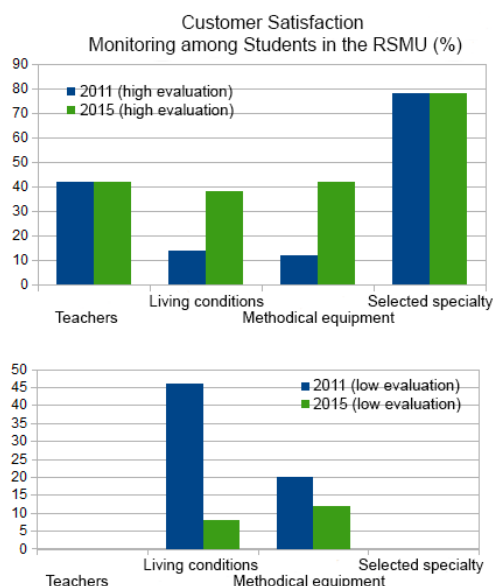


Figure 1. Results of students monitoring in RSMU

CONCLUSIONS:

The authors of the research observed a significant positive dynamics in the course of the work aimed at the adaptation of foreign students in a foreign-speaking socio-cultural space. The increased indicators in the year of 2015 were the result of the implementation of a set of corrective measures at the Department of History and Philosophy during the previous four years, as well as the actions of the University administration, namely equipping the library with the necessary textbooks and teaching aids, connecting the computers in the library and hostel to the Internet, and providing access to electronic library systems. The corrective measures implemented in the RSMU in the period of 2011-2015 show that the important ways of improving the effectiveness of foreign students' adaptation include: 1) planning and conducting activities that promote dialogue between cultures and organizations, and 2) preparing and retraining the teaching staff, which contributes to the removal of

the language barrier between a teacher and a student.

The success of the planned activities for international education in a particular educational institution largely depends on the coherent interaction between the parties at three levels: university administration – structural unit – students. At the same time, the effectiveness of foreign students' social adaptation has a great impact on the effectiveness of student exchanges and is closely linked to the development of bilateral ties in the field of education in general. The dialogue of civilizations and cultures can be organized and expanded in individual and group contexts only through joint efforts, which will subsequently strengthen the friendship between the peoples of the two countries and will promote mutually beneficial long-term cooperation.

REFERENCES:

1. A New Era: India-Russia Ties in the 21st Century. New Delhi: Times Group Book, **2015**.
2. Arefiev, A.L. Russian Universities in the International Market of Educational Services. Moscow: Center for Sociological Research, **2007**. (in Russian).
3. Arefiev, A.L., Sheregi, F.E. Statistical and Sociological Analysis. Moscow: Center for Sociological Research, **2014**. (in Russian).
4. Arthur N., Flynn S. International Students' Views to Employment and Immigration. *The Canadian Journal of Career Development*, **2013**, 12(1): 28-37.
5. Bolotov, V.A. (Eds.). (2016). Academic Mobility of Foreign Students in Russia. *Facts of Education*, **2016**, 7.
6. Boronina, L.N., Vishnevsky, Y.R., Didkovskaya, Y.V. (2001). Adaptation of Freshmen: Problems and Trends. *University Management: Practice and Analysis*, **2001**, 4: 65-69.
7. Desai S. India's SCO Challenge. *The Diplomat*, **2017**. Retrieved from: <https://thediplomat.com/2017/12/indias->

- [sco-challenge/](#) Accessed November 15, 2017).
8. Dorozhkin, Y. N., Mazitova, L. T. Problems of Social Adaptation of Foreign Students. *Social Studies*, **2007**, 3: 73-77. (in Russian).
 9. Gatwiri G. The Influence of Language Difficulties on the Wellbeing of International Students: An Interpretive Phenomenological Analysis. *Inquiries Journal*, **2015**, 7(5).
 10. Ivanova, M. A., Titkova, N. A. Social and Psychological Adaptation of First-Year Foreign Students at a University. St. Petersburg: NPO CKTI, **1993**. (in Russian).
 11. Kostyuk, K. N. Political Morality and Political Ethics in Russia (for the Formulation of the Problem). *Problems of Philosophy*, **2000**, 2: 32-42.
 12. Rekha, C. India-Russia Post-Cold War Relations: A New Epoch of Cooperation. N.Y.: Routledge, **2017**.
 13. Republic of India. **2017**. Retrieved from <http://www.mid.ru/ru/maps/in/?currentpage=main-country> (Accessed on July 11, 2017).
 14. Russell J., Rosenthal D., Thompson G. The international student experience: three styles of adaptation. *Higher Education*, **2010**, 60(2): 235-249.
 15. Shapoval, G. N., Kamalova, O. N. Peculiarities of Adaptation Processes in the Organization of Educational Work with Foreign. *Socio-economic Sciences and Humanities*, **2011**, 3: 93-97. (in Russian)
 16. Shkunov, V. N., Radchenko, L. R. The Education of Indian Students Abroad. Professional Education in Russia and abroad, **2011**, 3 (11): 6-9. (in Russian)
 17. Severiens S., Wolff R. A comparison of ethnic minority and majority students: social and academic integration, and quality of learning. *Studies in Higher Education*, **2008**, 33(3): 253-266.
 18. Study in Russia. **2017**. Retrieved from <http://studyinrussia.ru/actual/articles/inostrannye-studenty-v-rossii/> (Accessed November 15, 2017).
 19. Wu H., Garza E., Guzman N. International Student's Challenge and Adjustment to College. *Education Research International*, **2015**. Retrieved from: <https://www.hindawi.com/journals/edri/2015/202753/> (Accessed November 15, 2017).
 20. Zhou Y., Jindal-Snape D., Topping K., Todman J. Theoretical models of culture shock and adaptation in international students in higher education. *Studies in Higher Education*, **2008**, 33-1: 63-75.



AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DO ESGOTO DOMÉSTICO BRUTO UTILIZADO NA FERTIRRIGAÇÃO DE FORRAGEIRA



DOMESTIC SEWAGE EFFLUENT'S USED IN FERTIGATION OF FORAGE PLANTING CHEMICAL AND PHYSICAL CHARACTERISTICS

PENIDO, Débora Luiza Andrade^{1*}; MARQUES, Marcus Vinícius Araújo²; MATOS, Antonio Teixeira³; COSTA, Maria Teresa Menezes⁴; SILVÉRIO, Thiago Henrique Ribeiro⁵;

^{1,2,3,4,5} Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária, Av Presidente Antônio Carlos, 6627, cep 31270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil (fone: +55 3134091880; fax: +55 3134091879)

* Autor correspondente
e-mail: deboraapenido@gmail.com

Received 09 November 2017; received in revised form 4 February 2018; accepted 6 February 2018

RESUMO

A fertirrigação de culturas agrícolas utilizando esgoto doméstico bruto (EDB), tem se mostrado uma excelente escolha em contraposição ao seu tratamento convencional. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar as características do EDB a ser aplicado na fertirrigação do capim-elefante quanto aos seus possíveis nutrientes e poluentes. O EDB foi submetido à análises laboratoriais químicas (potencial hidrogeniônico (pH), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), sódio (Na), macronutrientes e micronutrientes) e físicas (condutividade elétrica (CE), sólidos totais (ST), sólidos fixos totais (SFT) e sólidos voláteis totais (SVT)). O sódio foi o elemento químico referencial para definição da lâmina de EDB a ser aplicada no solo, que foi de 215 mm de EDB em 26 semanas de cultivo. As concentrações de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e fósforo (P) no EDB foram de 137 e 19,9 mg L⁻¹, correspondente à carga aplicada de 296 e 43,9 kg ha⁻¹ respectivamente, valores que podem ser considerados altos. Ainda, as concentrações médias de DBO₅ e DQO foram de 433 e 743 mg L⁻¹ respectivamente, o que leva à relação DQO/DBO₅ de 1,7, sinalizando uma alta biodegradabilidade da matéria orgânica no EDB, indicativo de boa qualidade para fins agrícolas. Com base na lâmina aplicada, pode-se concluir que o EDB proporcionou a disponibilização de quantidades suficientes de nutrientes, assegurando boas condições para o desenvolvimento da forrageira.

Palavras-chave: *aproveitamento agrícola, esgoto sanitário, capim*

ABSTRACT

Fertigation of agricultural crops using raw domestic sewage (RDS) has proven to be an excellent choice as opposed to conventional treatment. In this context, this work's purpose was to evaluate the characteristics of the RDS to be applied in elephant grass fertirrigation as to its possible nutrients and pollutants. RDS was submitted to chemical (pH, COD, BOD₅, Na, macronutrients and micronutrients) and physical (EC, TS, TFS and TVS) laboratory analyzes. Sodium was the referential chemical element for the definition of the RDS's sheet to be applied to the ground, which was 215 mm of RDS at 26 cultivation weeks. NTK and P concentrations in RDS were 137 and 19.9 mg L⁻¹, corresponding to the applied load of 296 and 43.9 kg ha⁻¹ respectively, values that can be considered high. Furthermore, the mean concentrations of BOD₅ and COD were 433 and 743 mg L⁻¹ respectively, which leads to a COD/BOD₅ ratio of 1.7, signaling a high biodegradability of organic matter in the RDS, indicative of good quality for agricultural purposes. Based on the applied sheet, it can be concluded that the RDS provided the availability of sufficient quantities of nutrients, ensuring good conditions for forage grass development.

Keywords: *agricultural use, sewage, grass*

INTRODUÇÃO

Com a escassez de água que atinge grande parte da população mundial, estratégias que diminuam a utilização de água de boa qualidade, ou seja, reduzam a dependência de captação das águas de corpos hídricos superficiais e subterrâneos, vêm sendo discutidas e estudadas. A magnitude desse problema se torna ainda maior no meio rural, em razão do grande consumo de água na irrigação de culturas agrícolas (FAO, 2014).

A fertirrigação utilizando águas residuárias, como o esgoto doméstico bruto (EDB), é uma alternativa para reduzir a dependência supracitada. No Brasil, já se aproveita cerca de $23.330 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ de águas residuárias (JIMÉNEZ; ASANO, 2008), entretanto esse valor é ínfimo quando comparado ao que poderia ser utilizado. Por essa razão, tecnologias deveriam ser desenvolvidas de forma a fomentar o aproveitamento desse recurso.

Sabe-se que o esgoto doméstico bruto (EDB) possui quantidades consideráveis de elementos químicos e físicos (THAPLIYAL *et al.*, 2011; VON SPERLING, 2014). Esses elementos são nutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas, o que demonstra o potencial de utilização dessa água residuária na fertilização de solos agrícolas. Contudo, as concentrações destes elementos químicos presentes no esgoto doméstico podem variar bastante, a depender do fator de diluição e das características da fonte geradora.

A definição da dose de aplicação do esgoto doméstico no solo ao se estabelecer um elemento químico referencial, é fundamental para que se possa conduzir a operação de forma sustentável, possibilitando eliminação ou redução significativa dos riscos de contaminação ambiental (MATOS, 2014). Sendo assim, estudos demonstram que a dose de aplicação de EDB deve ser controlada tendo como base a quantidade de sódio, em que a dose estabelecida para aplicação é de $300 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de Na, para que esse elemento químico não seja aplicado em excesso no solo (MATOS e MATOS, 2017).

Os efeitos benéficos da fertirrigação de culturas agrícolas devido as características

químicas e físicas do esgoto doméstico já foram comprovados no Brasil e no exterior. No que se refere ao aumento na produtividade em culturas agrícolas, as evidências indicaram direta relação com o fornecimento de nutrientes presentes (FREITAS *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2011; SOUSA NETO *et al.*, 2012; SOUZA *et al.*, 2015; THAPLIYAL *et al.*, 2011) e aumento na atividade microbiana do solo (PAULA *et al.*, 2010; SIMÕES *et al.*, 2013).

Há de se ressaltar que, quanto maior o grau de tratamento proporcionado ao esgoto doméstico, menor a disponibilidade de macro e micronutrientes no efluente, o que conduz à conclusão que, para uso agrícola, quanto menor for o grau de tratamento maior o equilíbrio químico e o valor fertilizante deste efluente. Por essa razão, tem sido proposto o tratamento mínimo de esgoto doméstico para utilização agrícola (MATOS e MATOS, 2017). Em contrapartida, existe grande preocupação no que se refere ao fornecimento excessivo de nutrientes ao solo, acima da capacidade de absorção das plantas. No caso específico do nitrogênio, a aplicação de doses excessivas pode levar à sua lixiviação no solo, causando contaminação de águas subterrâneas (CERQUEIRA *et al.*, 2008; LEAL *et al.*, 2010; BLUM *et al.*, 2013).

Nesse contexto, trabalhos que apresentem as características do esgoto doméstico, bem como as cargas de nutrientes/poluentes aplicadas, dependendo das doses aplicadas, são de grande importância para viabilizar a alternativa de disposição final dessas águas residuárias com fins de aproveitamento agrícola. Esse estudo tem o objetivo de avaliar as características químicas e físicas do EDB e as cargas aplicadas de nutrientes no cultivo do capim-elefante.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento de fertirrigação com EDB, ilustrado na Figura 1, foi conduzido em área disponibilizada na Estação de Tratamento de Esgoto da COPASA (ETE - Onça), localizada junto ao Ribeirão do Onça, no município de Santa Luzia - MG, próximo a Belo Horizonte - MG, Brasil, nas coordenadas geográficas $19^{\circ}49'20,6''$ Sul e $43^{\circ}53'46,6''$ Oeste. A

localização da ETE – Onça pode ser visualizada na Figura 2, enquanto a Figura 3 mostra a vista por satélite desta.



Figura 1. Experimento de fertirrigação de capim-elefante utilizando EDB.



Figura 2. Mapa com a localização da Estação de Tratamento de Esgoto do Ribeirão do Onça, adquirido pelo Google Maps.



Figura 3. Vista por satélite da ETE Onça, onde o experimento foi realizado, a partir do Google Earth.

A fertirrigação com o esgoto doméstico bruto (EDB) na área de cultivo do capim-elefante foi efetuada por meio do método superficial por

sulcos. Para isso, o terreno foi previamente sistematizado, ou seja, com base em levantamento topográfico do local, teve sua superfície aplainada (BERNARDO *et al.*, 2008). Os sulcos foram construídos após a sistematização da área com formato trapezoidal, tendo profundidade de 0,20 m, largura de 0,30 m e espaçamento de 0,60 m.

A água residuária utilizada no experimento foi constituída pelo esgoto bruto submetido apenas a um gradeamento (EDB), cuja caracterização foi feita em termos de seus atributos físicos e químicos. Semanalmente, uma amostra do EDB a ser aplicado era coletada e submetida à análises laboratoriais. Os métodos utilizados nas análises estão apresentados no *Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater* (APHA, 2005) e em Matos (2015).

Determinaram-se as concentrações de cálcio (Ca), magnésio (Mg), alumínio (Al), manganês (Mn), cobre (Cu), zinco (Zn) e ferro (Fe), por espectrofotometria de absorção atômica; nitrogênio total Kjeldahl (NTK), pelo método titulométrico; sódio (Na) e potássio (K), por cromatografia iônica; fósforo (P) e demanda química de oxigênio (DQO), pelo método colorimétrico; demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), pelo método oximétrico; e sólidos totais (ST), sólidos fixos totais (SFT) e sólidos voláteis totais (SVT), pelo método gravimétrico.

O cálculo da lâmina aplicada na cultura do capim-elefante foi baseado na aplicação de 300 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de Na, via EDB, tal como sugerido por Matos e Matos (2017), para que esse elemento químico não seja aplicado em excesso no solo. Assim, depois de determinada a lâmina de EDB a ser aplicada semanalmente, essa era subtraída da lâmina de irrigação, efetuando uma irrigação complementar.

A aplicação de EDB foi realizada por 26 semanas (pouco mais de 6 meses), período compreendido entre o plantio e o segundo corte da forrageira, iniciado em junho (inverno) e terminado em dezembro (verão).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A lâmina de fertirrigação com EDB na área, considerando-se as 26 semanas de cultivo, ficou na ordem de 215 mm, valor correspondente à aplicação proporcional a 300 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de Na. Torna-se importante ressaltar que esse valor

de lâmina aplicada seria facilmente superado na fertirrigação com esgoto doméstico caso as concentrações de Na fossem menores, o que ocorre em Estações de Tratamento de Esgoto que recebem o efluente por meio de canais abertos, pois aumenta-se seu fator de diluição. Na Tabela 1 estão apresentados os valores de pH e CE e das doses aplicadas de ST, SFT, SVT, DBO₅ e DQO.

Tabela 1. Valores de pH e CE e de concentrações médias e doses aplicadas (quando cabível), ST, SFT, SVT, DBO₅ e DQO, com 26 semanas de aplicação do EDB em área cultivada com capim-elefante.

Variável	Unidade	Valor
pH		7,7
CE	μS cm ⁻¹	1.523
ST	mg L ⁻¹	998
	kg ha ⁻¹	2.206
SFT	mg L ⁻¹	544
	kg ha ⁻¹	1.201
SVT	mg L ⁻¹	454
	kg ha ⁻¹	1.005
DBO ₅	mg L ⁻¹	433
	kg ha ⁻¹	958
DQO	mg L ⁻¹	743
	kg ha ⁻¹	1.599

O pH do esgoto doméstico, normalmente, não possui grandes variações, estando este próximo da neutralidade. Neste trabalho, o pH do EDB utilizado teve baixa variação ao longo do tempo, mantendo-se entre 7 e 8, e apresentando média de 7,7. Esses valores são típicos para o esgoto doméstico, segundo von Sperling (2014). Ao contrário do pH, a CE apresentou maior divergência ao longo do tempo, uma vez que a quantidade de íons em solução está diretamente ligada à quantidade de sólidos dissolvidos, e esses variam muito a depender do período amostrado, do fator de diluição, do horário da coleta, entre outros fatores (METCALF & EDDY, 2003). A CE foi de 600 a 2.000 μS cm⁻¹, sendo o valor médio de 1.523 μS cm⁻¹ (Tabela 1).

A quantidade de sólidos voláteis (SV) presente em águas residuárias pode ser entendida como uma estimativa, ainda que grosseira, do conteúdo orgânico (MATOS, 2014).

Sendo assim, quanto maior a concentração de SV, melhor será a água residuária para fins agrícolas. A concentração de ST foi em média 998 mg L⁻¹, perfazendo uma carga aplicada de 2.206 kg ha⁻¹. Desse valor, 46% são relativos aos sólidos voláteis totais para as 26 semanas de aplicação do EDB. Esses valores foram menores do que os reportados por von Sperling (2014), nos quais, cerca de 56% de 1.100 mg L⁻¹ de ST estão na forma de SV.

As concentrações médias de DBO₅ e DQO foram de 433 e 743 mg L⁻¹, respectivamente. A relação DQO/DBO₅ indica a biodegradabilidade da matéria orgânica do esgoto doméstico e sabe-se que quanto menor essa relação, maior será a degradabilidade proporcionada pelos microrganismos, o que pode ser, também, considerado indicativo de qualidade quando utilizado para fins agrícolas (MATOS, 2014). A relação DQO/DBO₅ foi 1,7, ou seja, 58% da DQO está na forma de DBO₅, valor considerado de alta biodegradabilidade, sendo indicado para tratamentos biológicos, segundo von Sperling (2014).

Na Tabela 2 estão apresentadas as concentrações e cargas aplicadas de macronutrientes e Na. Verifica-se que o elemento químico referencial Na apresentou concentração média de 79,5 mg L⁻¹ no EDB, o que proporcionou a aplicação de uma dose de 173 kg ha⁻¹ de Na no solo em 26 semanas de cultivo do capim-elefante, considerando a dose previamente estabelecida de 300 kg ha⁻¹ ano⁻¹. No que se refere ao esgoto doméstico, concentrações de Na maiores (121 mg L⁻¹) que as obtidas neste trabalho foram encontrados por Leal *et al.* (2009), em efluente oriundo de um sistema de tratamento de esgoto doméstico composto por lagoas anaeróbias seguidas de lagoas facultativas. Esses autores, no intento de suprir 100% da demanda hídrica da cana-de-açúcar, aplicaram uma dose total de 3.056 kg ha⁻¹ de Na, valor incompatível para que a prática da fertirrigação seja conduzida com mínimo impacto para o solo e/ou águas subterrâneas.

As concentrações de N e P no EDB foram, em média, 137 e 19,9 mg L⁻¹ (Tabela 2), respectivamente, valores acima dos citados por von Sperling (2014) para esgoto doméstico bruto.

Tabela 2. Concentrações médias e doses aplicadas, de Na e macronutrientes (NTK, P, K, Ca e Mg), com 26 semanas de aplicação do EDB em área cultivada com capim-elefante.

Variável	Unidade	Total
Na	mg L ⁻¹	79,5
	kg ha ⁻¹	173
NTK	mg L ⁻¹	137
	kg ha ⁻¹	296
P	mg L ⁻¹	19,9
	kg ha ⁻¹	43,6
K	mg L ⁻¹	40,6
	kg ha ⁻¹	87,8
Ca	mg L ⁻¹	21,3
	kg ha ⁻¹	49,3
Mg	mg L ⁻¹	6,4
	kg ha ⁻¹	14,9

Sabe-se que as concentrações de N e P podem ser consideravelmente reduzidas em esgotos tratados, tendo em vista que parte importante dos nutrientes em solução são incorporados ao lodo formado e retidos no sistema e, no caso específico do N, ocorrem perdas consideráveis via processos de desnitrificação. Segundo Thapliyal *et al.* (2011), em sistemas alagados construídos (*wetlands* construídos), a remoção de N pode chegar a 40% e de P a 30%. Khila *et al.* (2014), analisando um sistema de tratamento de esgoto para fertirrigação, demonstraram que a concentração de N que passa por lagoas facultativas e de maturação diminui de 9,19 para 2,35 mg L⁻¹ e que, quando submetido em sequência ao tratamento em sistema alagado construído ocorre ainda a redução de mais 25% nessa concentração.

Ainda, a concentração de P no EDB (Tabela 2) foi maior que a reportada por Fonseca *et al.* (2005) para esgoto doméstico tratado em lagoas anaeróbias, seguidas de lagoas facultativas e de estabilização, que foi de 8,4 mg L⁻¹. Com isso, fica claro que quando o esgoto doméstico é tratado, perde-se em sua qualidade

para o uso agrícola, pois ocorre diminuição na quantidade de nutrientes essenciais (N e P, principalmente) fornecidos às plantas.

A concentração de K no EDB (Tabela 2) foi maior do que a encontrada por Abdel-Aziz (2015), em Gyza, no Egito, que foi de 22 mg L⁻¹, mas menor do que a reportada por Thapliyal *et al.* (2011), que obtiveram, em Delhi, na Índia, a concentração de 158 mg L⁻¹. O primeiro caso citado foi para esgoto doméstico com tratamento secundário, enquanto o segundo foi para esgoto doméstico bruto.

As concentrações médias de Ca e Mg no EDB foram 21,3 e 6,4 mg L⁻¹, respectivamente. Estes valores foram inferiores aos reportados por Kumwimba *et al.* (2017), que foram de 90,4 e 14,9 mg L⁻¹, respectivamente dos mesmos nutrientes referidos, em esgoto doméstico do tratamento preliminar da cidade de Sichuan, na China.

As concentrações de micronutrientes no EDB (Tabela 3) estão relativamente baixas. Contudo, a presença desses no sistema solo-planta é essencial, podendo sua falta resultar em baixas produtividades das culturas agrícolas.

As concentrações de Cu no EDB ficaram abaixo do limite de detecção do método (< 0,05 mg L⁻¹), e por essa razão, deve ser apresentado como elemento-traço. Os valores encontrados neste trabalho foram inferiores aos reportados por Thapliyal *et al.* (2011) em esgoto doméstico bruto e tratado em sistemas alagados construídos, que foram de 0,28 e 0,23 mg L⁻¹, respectivamente. Os mesmos autores encontraram valores inferiores de Zn (Tabela 3), sendo de 0,045 e 0,038 mg L⁻¹, respectivamente.

Tabela 3. Concentrações médias e doses aplicadas de micronutrientes (Cu, Zn, Mn, Fe e Al), com 26 semanas de aplicação do EDB em área cultivada com capim-elefante.

Variável	Unidade	Total
Cu	mg L ⁻¹	< 0,05
	kg ha ⁻¹	-
Zn	mg L ⁻¹	0,4
	kg ha ⁻¹	0,8
Mn	mg L ⁻¹	1,1
	kg ha ⁻¹	2,5
Fe	mg L ⁻¹	3,3

	kg ha ⁻¹	7,8
Al	mg L ⁻¹	4,2
	kg ha ⁻¹	10,0

As concentrações médias de Mn, Fe e Al, foram 1,1, 3,3 e 4,2 mg L⁻¹, respectivamente. Esses valores foram superiores quando comparados aos detectados por Kumwimba *et al.* (2017) para efluente do tratamento preliminar de esgoto, de 0,08, 0,064 e 0,055 mg L⁻¹, respectivamente (Tabela 3).

CONCLUSÕES

O EDB mostrou possuir quantidades suficientes dos nutrientes necessários para o desenvolvimento da forrageira. Isso evidencia essa água residuária como sendo de excelente qualidade para o uso agrícola, desde que o sistema de fertirrigação seja manejado da forma correta e que sejam respeitadas as doses de aplicação recomendadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de expressar seus agradecimentos pelo apoio financeiro da Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio logístico e concessão da área experimental da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA), e ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (DESA-UFMG).

REFERÊNCIAS

1. ABDEL-AZIZ, R. Journal of Water Resources and Arid Environments. 2015, 4, 36.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. Standard methods for the examination for water and wastewater, 21th ed., Washington, 2005.
3. BERNARDO, S.; SOARES, A. A.; MANTOVANI, E. C. Man. Irrig. 2008, 8, 625.
4. BLUM, J.; HERPIN, U.; MELFI, A. J.; MONTES, C. R. Agric. Water Manage. 2013, 117, 122.
5. CERQUEIRA, L. L.; FADIGAS, F. S.;

- PEREIRA, F. A.; GLOAGUEN, T. V.; COSTA, J. A. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. 2008, 12, 613.
6. FONSECA, A. F.; MELFI, A. J.; MONTES, C. R. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 2005, 36, 2003.
7. FREITAS, C. a S. De; SILVA, A. R. a; BEZERRA, F. M. L.; MOTA, F. S. B.; GONÇALVES, L. R. B.; BARROS, E. M. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. 2013, 17, 734.
8. JIMÉNEZ, B.; ASANO, T. IWA Publishing, 2008, 650.
9. KUMWIMBA, M. N.; ZHU, B.; SUANON, F.; MUYEMBE, D. K.; DZAKPASU, M. Science of The Total Environment. 2017, 581, 781.
10. LEAL, R. M. P.; FIRME, L. P.; HERPIN, U.; DA FONSECA, A. F.; MONTES, C. R.; DOS SANTOS DIAS, C. T.; MELFI, A. J. Agricultural Water Management. 2010, 97, 276.
11. LEAL, R. M. P.; HERPIN, U.; FONSECA, A. F. da; FIRME, L. P.; MONTES, C. R.; MELFI, A. J. Agric. Water Manage. 2009, 96, 316.
12. MATOS, A. T. D. E. Qualidade do meio físico ambiental: práticas de laboratório. 1ª ed. Viçosa: Editora UFV, 2012.
13. MATOS, A. T. Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos. 1ª ed. Viçosa: Editora UFV, 2014.
14. MATOS, A. T.; MATOS, M. P. Disposição de águas residuárias no solo e sistemas alagados construídos. 1ª ed. Viçosa: Editora UFV, 2017.
15. METCALF & EDDY. Wastewater engineering: treatment and reuse, 4th ed., McGraw Hill Higher Education: New York, 2003.
16. PAULA, A. M.; FONSECA, A. F.; CARDOSO, E. J. B. N.; MELFI, A. J. Water, Air, and Soil Pollution. 2010, 205, 171.
17. SANTOS, O. S. N.; PAZ, V. P. da S.; GLOAGUEN, T. V.; TEIXEIRA, M. B.; FADIGAS, F. D. S.; COSTA, J. A. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. 2012, 16, 827.
18. SILVA, M. B. R.; FERNANDES, P. D.; DANTAS NETO, J.; NERY, A. R.; RODRIGUES, L. N.; VIÉGAS, R. A. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. 2011, 15, 629.
19. SIMÕES, K. S.; PEIXOTO, M. D. F. S. P.;

- ALMEIDA, A. T. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.2013, 17, 523.
20. SOUSA NETO, O. N.; ANDRADE FILHO, J.; DIAS, N. D. S.; REBOUÇAS, J. R. L.; OLIVEIRA, F. R. a De; DINIZ, A. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.2012, 16, 208.
 21. SOUZA, D. P.; QUELUZ, J. G. T.; SILVA, A. O.; ROMÁN, R. M. S. Irriga.2015, 20,362.
 22. THAPLIYAL, A.; VASUDEVAN, P.; DASTIDAR, M. G.; TANDON, M.; SEN, P. K.; MISHRA, S. J. Sci. Ind. Res. 2011, 70,621.
 23. VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte. 4ª ed, 2014.
 24. <https://www.fao.org.br/DMAcafpselcf.asp>, acessada em Fevereiro 2018.



EVOLUÇÃO TEMPORAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS NA SUB-BACIA DA REPRESA DA PAMPULHA ENTRE 2006 E 2016



TEMPORAL EVOLUTION OF WATER QUALITY IN THE PAMPULHA'S DAM WATERSHED BETWEEN 2006 AND 2016

COSTA, Elizângela Pinheiro da^{1*}; MELO, Livia Duarte Ventura¹; SOARES, Ana Luiza Cunha¹; PINTO, Carolina Cristiane¹; BARROSO, Gabriela Rodrigues¹; SOUZA, Guilherme Abreu¹; OLIVEIRA, Josiani Cordova¹; CARVALHO, Deborah Martins de¹; OLIVEIRA, Sílvia Corrêa¹;

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, CEP 31270-010, Belo Horizonte – MG, Brasil
(fone: (31)3409-3645; fax: (31)3409-1879)

* Autor correspondente
e-mail: elizangelapc@gmail.com

Received 27 December 2017; received in revised form 1 February 2018; accepted 6 February 2018

RESUMO

A sub-bacia da represa da Pampulha insere-se na bacia do rio das Velhas, importante unidade da bacia do rio São Francisco. Essa sub-bacia vem sofrendo constante processo de degradação ambiental em virtude da urbanização e industrialização. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi avaliar a evolução temporal da qualidade das águas da sub-bacia através de análises de séries temporais dos parâmetros considerados críticos, aqueles que apresentaram percentuais de violação da legislação acima de 50%. As análises incluíram testes de sazonalidade, autocorrelação e não-paramétricos de *Man-Kendall* e *Sazonal Mann-Kendall*. Foram utilizados dados entre 2006 e 2016, em 21 estações da rede de monitoramento do Instituto Mineiro de Gestão das Águas. Foi possível observar uma predominância de ausência de alteração na qualidade da água das estações avaliadas para os oito parâmetros estudados. Esses resultados podem indicar um cenário de manutenção de concentrações que violam os valores estabelecidos na legislação estadual. Destaca-se a estação de monitoramento PV185 (Córrego Olhos D'água), que apresentou significativa tendência de elevação ($\alpha = 5\%$) para os parâmetros manganês total, nitrogênio amoniacal total e óleos e graxas, bem como significativa tendência de redução ($\alpha = 5\%$) para oxigênio dissolvido, que indicam uma acentuada e crescente degradação desse curso d'água.

Palavras-chave: *Água superficial, qualidade, monitoramento, Bacia da Pampulha, análises de tendências.*

ABSTRACT

The Pampulha's Dam watershed is located within the Velhas River basin, which is an important unity of the São Francisco River basin. This watershed has been suffering with constant degradation due to urbanization and industrialization. In this way, the goal of this study is to evaluate the time trend evolution of the water quality from this basin regarding critical parameters, which are those that presented violation percentages from local legislation over 50%. Analysis included seasonality tests, autocorrelation and non-parametric tests of Mann-Kendall and Seasonal Mann-Kendall. Data from 2006 up to 2016 was obtained from 21 monitoring stations with the local water management institute. It was possible to identify a predominance of absence of modification in the water quality considering eight critical parameters investigated. These results might indicate a scenario of maintenance of high concentrations of parameters that violate local legislation permitted values. The monitoring station PV185 (Olhos D'água stream) should be highlighted due to its significant elevation trends ($\alpha = 5\%$) for the parameters total manganese, total ammonium nitrogen and oils and greases, as well as its significant reduction trend ($\alpha = 5\%$) for the parameter dissolved oxygen, which all indicate a strong and crescent degradation in this water stream.

Keywords: *surface water, quality, monitoring, Pampulha's Dam, trend analysis*

INTRODUÇÃO

O monitoramento da qualidade das águas de longo prazo e os estudos realizados consistem em abordagens eficientes para um melhor conhecimento da hidrogeoquímica e da poluição dos cursos de água. As atividades de monitoramento geram uma grande quantidade de dados distribuídos ao longo do tempo, cujas análises devem se valer de técnicas específicas (Helsel e Hirsch, 2002; Shumway e Stoffer, 2006).

As análises de tendência temporal possibilitam a avaliação de longas séries de dados, sendo úteis para o acompanhamento e a predição da evolução da qualidade da água. Essas análises têm como objetivo subsidiar medidas preventivas, corretivas e emergenciais a serem tomadas para a manutenção do equilíbrio do ecossistema (Groppo, 2005; Christofaro e Leão, 2009; Viana, 2011). Nos últimos anos, vários estudos, em todo o mundo, têm sido realizados com a finalidade de detectar tendências e mudanças na qualidade das águas (Chang, 2008; Christofaro e Leão, 2009, Tabari *et al.*, 2011; Gocic e Trajkovic, 2013; Sun *et al.*, 2013; Trindade, 2013; Barbosa, 2015).

De forma geral, as análises de tendência temporais determinam se os valores medidos dos parâmetros de qualidade da água estão aumentando ou reduzindo em determinado período de tempo (Antonopoulos *et al.*, 2001). Segundo Helsel e Hirsch (2002), definir se o valor de uma variável apresentou tendência significativa de elevação ou redução, significa determinar se a distribuição de probabilidade ou alguma medida de tendência central dessa variável alterou-se ao longo do tempo.

Dessa forma, a avaliação de séries históricas de parâmetros de qualidade das águas permite observar a existência de possíveis alterações que os fatores presentes no meio causam aos corpos d'água e potenciais poluidores das regiões analisadas (Groppo, 2005; Christofaro e Leão, 2009, Tabari *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2013; Barbosa, 2015; Trindade *et al.*, 2017).

Levando isso em consideração, o presente trabalho objetiva apresentar uma evolução temporal da qualidade das águas na sub-bacia hidrográfica da represa da Pampulha entre os anos de 2006 e 2016.

MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

A sub-bacia da represa da Pampulha possui aproximadamente 97 km² e insere-se na sub-bacia do ribeirão da Onça, que por sua vez encontra-se incorporada à bacia do rio das Velhas, importante unidade da bacia do rio São Francisco. Essa bacia vem sofrendo constante processo de degradação ambiental ocasionado pela forte influência da urbanização e presença de atividades industriais, uma vez que se localiza entre os municípios de Belo Horizonte e Contagem (Pinto-Coelho, 2012).

A Figura 1 apresenta a sub-bacia e os tributários de contribuição direta à represa da Pampulha que são: AABB, Baraúnas, Mergulhão, microbacias do córrego do Céu Azul, Tijuco, Água Funda, Ressaca e Sarandi. Estes três últimos cursos são os mais degradados em termos ambientais e respondem por 75 % da vazão total afluente à represa.

De acordo com a Deliberação Normativa nº 020 do COPAM (Conselho Estadual de Política Ambiental) de 24 de junho de 1997 que dispõe sobre o enquadramento das águas da bacia do rio das Velhas, a represa da Pampulha e seus tributários foram enquadrados na Classe 2 (Minas Gerais, 1997). Assim, tem-se previstos os seguintes usos: abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; proteção das comunidades aquáticas; recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; aquicultura e atividade de pesca (Minas Gerais, 2008).

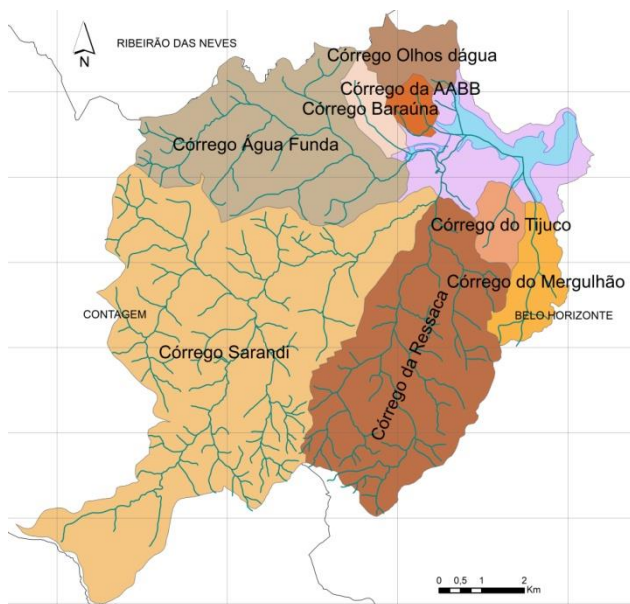


Figura 1. A sub-bacia da represa da Pampulha e seus principais tributários

Giani *et. al.* (1988) comprovou o estado de eutrofização adiantado em que se encontrava a represa da Pampulha, que já apresentava qualidade da água comprometida em todas as suas regiões, fator demonstrado pela distribuição horizontal das séries nitrogenadas e de fósforo total dos onze pontos de coleta. O estudo descreve o ciclo sazonal da qualidade de água do reservatório bem como a evolução da estratificação térmica na coluna de água e identifica valores críticos para a qualidade da água: condições de anaerobiose e valores extremos de nutrientes, principalmente no período de seca, oferecendo riscos às populações, em especial, os peixes.

O relatório de monitoramento da qualidade das águas superficiais da sub-bacia da represa da Pampulha mais recente apresentado pelo Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) (2017) corresponde à análise dos dados do 4º trimestre de 2016. Nesse relatório os parâmetros com o maior número de violações para o limite de corpos d'água Classe 2 foram *Escherichia coli* (88,2%), fósforo total (70,6%), demanda bioquímica de oxigênio (64,7%), manganês total (47,1%) e oxigênio dissolvido (41,2%). Em relação ao Índice de Qualidade das Águas (IQA), foi verificado que o indicador piorou ou manteve-se na pior condição de qualidade em relação aos resultados do ano anterior para as estações PV005, no córrego do bairro Cinco no município de Contagem e na estação PV175, no córrego Braúnas em Belo Horizonte. Foi possível verificar a ocorrência de IQA Ruim e Médio na sub-bacia, com 70,6% e 29,4% dos resultados,

respectivamente. Não houve a ocorrência de IQA Muito Ruim, Bom e Excelente no quarto trimestre de 2016.

Com relação aos pontos localizados dentro da represa, observa-se um aumento gradativo nos valores de IQA espacialmente, uma vez que na estação mais próxima da entrada dos córregos Ressaca e Sarandi (PV230) - tributários responsáveis por mais de 70% do volume que chega ao reservatório - a qualidade da água é pior (IQA Ruim) e melhora (IQA Médio) à medida que se aproxima da saída do reservatório (PV235 e PV240).

Em relação ao índice de CT (contaminação por tóxicos), foi observado que a contaminação Baixa apresentou o maior percentual na sub-bacia, onde 70,59% dos pontos apresentaram essa condição. A CT Alta foi verificada somente na estação de amostragem localizada no córrego Bom Jesus próximo a sua foz na represa da Pampulha (PV167) o que representou 5,88% dos resultados. A CT Média foi identificada em quatro estações de amostragem, quais sejam: córrego Sarandi antes da confluência com o córrego João Gomes (PV037), a jusante do córrego Cabral (PV070) e antes da confluência com o córrego Ressaca (PV110) e no córrego Cabral antes da confluência com o córrego Sarandi (PV065), representando 23,53% dos pontos. As demais estações apresentaram CT Baixa no quarto trimestre de 2016 (IGAM, 2017).

O parâmetro com maior contribuição para os resultados de alta CT foi o nitrogênio amoniacal, associado aos lançamentos de efluentes domésticos e industriais dos municípios de Contagem e Belo Horizonte. As ocorrências dos demais parâmetros responsáveis pelo referido índice relacionam-se às atividades industriais, principalmente em Contagem, que abriga indústrias têxteis, mecânicas, siderúrgicas, metalúrgicas, galvanoplastia, dentre outras. Os principais fatores de degradação ambiental apontados como contribuintes para os resultados observados de maneira geral são os lançamentos de esgotos domésticos e industriais nos corpos de água e o manejo inadequado do solo (IGAM, 2017).

Pinto-Coelho (2012) sugere que para a recuperação da represa da Pampulha e sua bacia são necessários processos e programas de recomposição da fauna nativa, reabilitação de habitats destruídos por obras de canalização

mal adequadas e pela promoção de intervenções ambientalmente sustentáveis. As medidas apresentadas demandam atuação conjunta entre Município, população e os demais setores envolvidos à medida que a melhoria e manutenção das condições do ambiente dependem da conscientização e colaboração dos mesmos.

2.2. Consolidação do banco de dados

Os dados trabalhados correspondem às estações de monitoramento da rede dirigida da sub-bacia da represa da Pampulha, disponibilizados pelo IGAM e fazem parte do programa de monitoramento da qualidade das águas realizado por meio do Projeto Águas de Minas, que iniciou suas atividades em 1997.

Os dados passaram por etapas de avaliação para a definição do banco de dados a ser utilizado, sendo elas: (i) Levantamento das campanhas realizadas por estação de monitoramento onde se optou por utilizar estações que contivessem o maior número de campanhas realizadas no horizonte temporal definido. Aplicando-se o critério estabelecido foram selecionadas 21 das 43 estações presentes na sub-bacia da represa da Pampulha. (ii) Levantamento da frequência de monitoramento dos parâmetros em que se optou por trabalhar apenas com os dados monitorados em frequência trimestral. A partir da definição desses parâmetros foi realizado o (iii) Levantamento do percentual de dados faltantes e censurados; onde se definiu que dados com 60% ou mais de falhas (Trindade, 2013) e a partir de 90% de dados censurados (Araújo, 2014; Trindade, 2013) deveriam ser excluídos. Os dados censurados mantidos foram substituídos pelo valor do limite de detecção do método analítico. Finalmente foi realizada a (iv) Análise da relevância dos parâmetros em relação ao diagnóstico e avaliação da qualidade das águas, onde o parâmetro temperatura do ar, que corresponde à medida da temperatura atmosférica no momento da amostragem, foi excluído, uma vez que não atribui características específicas ao corpo hídrico.

Sendo assim, neste estudo foi utilizada uma série histórica de dez anos, considerando os dados de monitoramento da qualidade das águas obtidos na rede dirigida de monitoramento do IGAM. As características deste banco de dados estão apresentadas na Tabela 1.

2.3. Análise da qualidade das águas da sub-bacia da represa da Pampulha

Com o banco de dados consolidado foram aplicadas as seguintes análises para determinação dos parâmetros representativos da qualidade das águas da sub-bacia da represa da Pampulha:

2.3.1 Cálculo do percentual de violação dos parâmetros selecionados em relação ao limite de classe estabelecido na legislação ambiental

Foi efetuada uma análise das violações percentuais dos parâmetros de qualidade de água monitorados na sub-bacia da represa da Pampulha em relação aos limites preconizados pela DN COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. Os parâmetros que apresentaram percentuais de violação acima de 50% foram denominados “parâmetros críticos” e foram considerados, portanto, os que mais contribuem para a degradação da qualidade das águas superficiais da sub-bacia analisada.

2.3.2 Análise de tendência temporal

Para a análise de tendência temporal, cada uma das estações selecionadas foi analisada individualmente para os parâmetros denominados “parâmetros críticos” na etapa anterior. Os testes utilizados foram: *Spearman*, *Kruskal-Wallis* e *Mann-Kendall* ou Sazonal de *Mann-Kendall*. Esses foram realizados por meio da utilização do software XLSTAT (2014.1.01), ao nível de confiança de 95%. A análise das séries temporais incluiu os seguintes passos: verificação da autocorrelação da série temporal utilizando-se o teste de correlação de *Spearman*, teste de *Kruskal-Wallis* (KW), para verificação de diferenças significativas entre as estações do ano e testes de tendências temporais - Sazonal de *Mann-Kendall* (SMK) e *Mann-Kendall* (MK).

Inicialmente, para verificar diferenças significativas entre os dados medidos nas diferentes estações do ano (presença ou não de sazonalidade), os dados por trimestres do ano foram comparados entre si pelo teste de KW, seguido do teste de comparações múltiplas de *Dunn* (quando aplicável), com nível de significância (α) de 5%.

Assim, caso verificada diferença significativa entre os trimestres ($p < 0,05$), foi considerada a existência de influência da sazonalidade dos dados e o teste Sazonal de

Mann-Kendall (SMK) foi aplicado em seguida. Nos casos em que o p-valor do teste KW para sazonalidade não foi considerado significativo ($p > 0,05$), a tendência temporal dos parâmetros foi verificada pela aplicação do teste *Mann-Kendall* (MK). O valor da estatística S do teste indica se houve tendência positiva ou negativa para o parâmetro. Tanto para o teste de MK quanto para o teste SMK foram utilizados todos os dados da série histórica selecionada, uma vez que a frequência de amostragem é a mesma para todas as estações de monitoramento.

Em seguida, para ratificar os resultados encontrados nos testes de tendências temporais, foi aplicado o teste de correlação de *Spearman* com o objetivo de verificar a autocorrelação da série temporal. Dessa forma, os dados de monitoramento foram ordenados do mais antigo para o mais recente e, então, relacionados com o tempo. Correlações com p-valor menores que 0,05 (nível de confiança de 95%) foram consideradas significativas, ou seja, há uma tendência ao longo do tempo para o parâmetro analisado em determinada estação. Ressalta-se que o coeficiente de correlação de *Spearman* deve ser usado como uma ferramenta exploratória, em conjunto com outras informações, e as conclusões devem ser baseadas em todos os resultados (Gauthier, 2001).

Por fim, de acordo com as combinações possíveis de resultados indicadas na Tabela 2, os resultados dos dois testes foram analisados para determinar a tendência de cada parâmetro, para cada estação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1. Cálculo do percentual de violação dos parâmetros selecionados em relação ao limite de classe estabelecido na legislação ambiental

A avaliação do percentual de violação dos parâmetros selecionados foi efetuada para cada dado individualmente de acordo com os limites definidos pela Deliberação Normativa conjunta COPAM/CERH-MG nº 01/08 para corpos d'água classe 2. Os parâmetros condutividade elétrica in loco, coliformes totais, Demanda Química de Oxigênio (DQO), nitrogênio orgânico, sólidos sedimentáveis, sólidos totais e temperatura da água, não apresentam limites de classe.

Os parâmetros que apresentaram os

maiores números de violações ao longo do período avaliado foram: indicador microbiológico (89,4%), manganês total (76,8%), oxigênio dissolvido (68,9%), fósforo total (68,7%), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (64,1%), óleos e graxas (57,1%), nitrogênio amoniacal (54%) e ferro dissolvido (50,5%). A Figura 2 corresponde ao gráfico com os resultados do percentual de violação do limite de classe para os parâmetros relacionados no banco de dados consolidado que apresentam esse limite definido.

Os fatores de degradação ambiental possivelmente relacionados a esses resultados são a existência de lançamento de esgotos de origem doméstica indicados pela significativa presença das bactérias indicadoras de contaminação fecal, revelada pelo parâmetro indicador microbiológico, oxigênio dissolvido e nutrientes (nitrogênio e fósforo). A DBO, relacionada ao aporte de carga orgânica nos corpos d'água, também está ligada a presença de resíduos sólidos urbanos bem como ao lançamento de esgotos nos corpos d'água. O grande percentual de violação do parâmetro oxigênio dissolvido demonstra que há um elevado consumo do mesmo, ligado à decomposição de matéria orgânica presente nos cursos d'água – elevada DBO, o que causa comprometimento das condições de sobrevivência de organismos aquáticos de respiração aeróbia, como peixes entre outros. Em relação aos parâmetros ferro e manganês, esses podem ter origem tanto natural, devido à dissolução de componentes presentes no solo, como antropogênica provenientes de despejos industriais. Com relação aos nutrientes (nitrogênio e fósforo), é importante ressaltar que a grande disponibilidade dos mesmos devido ao lançamento de esgotos domésticos, torna o ambiente favorável à reprodução de cianobactérias e macrófitas, ocasionando o processo de eutrofização.

Os parâmetros que apresentaram percentual de violação superior a 50%, foram considerados mais críticos em relação à qualidade das águas, demandando maior aprofundamento do conhecimento a seu respeito e maior urgência no caso da implementação de ações para a recuperação do ambiente. Dessa maneira os parâmetros: indicador microbiológico, manganês total, oxigênio dissolvido, fósforo total, DBO, óleos e graxas, nitrogênio amoniacal total e ferro dissolvido foram estudados com uma maior riqueza de detalhes por meio da geração de

gráficos *box-plot* e da aplicação de testes estatísticos para a avaliação da existência de tendências temporais.

O parâmetro indicador microbiológico refere-se à presença de bactérias indicadoras de contaminação de origem fecal que pode estar relacionada com ocorrências de lançamento de esgotos domésticos ou efluentes provenientes da criação de animais, e está associada a doenças de veiculação hídrica, indicando que o contato com o corpo d'água confere risco de contaminação. Na Figura 3 encontram-se os resultados do parâmetro indicador microbiológico para as estações de monitoramento.

Esse é o parâmetro com maior percentual de violação do limite de corpos d'água Classe 2, apresentando 89% dos dados acima do valor limite de 1000 NMP/100 ml na sub-bacia da represa da Pampulha.

Das 21 estações avaliadas, 10 apresentaram baixa variabilidade das medições, com concentrações em torno de 160000 NMP/100 ml, valor 160 vezes maior que o limite estabelecido pela legislação. A estação córrego do Aterro Perobas antes da confluência com o córrego Sarandi (PV030) foi a única que apresentou mediana (350 NMP/100 ml) em conformidade com a legislação.

A presença de oxigênio é fundamental para que os organismos como peixes e outros que realizam respiração aeróbia sobrevivam, mantendo o equilíbrio da cadeia alimentar, onde todos os organismos presentes no ambiente mantêm uma relação de interdependência, sendo reflexo de um ambiente mais ou menos conservado.

A ausência de oxigênio dissolvido retrata um ambiente degradado com elevado consumo desse elemento, utilizado na degradação de matéria orgânica, portanto esse é um ambiente com forte intervenção humana referente ao lançamento de despejos e deterioradas condições de sobrevivência e manutenção da diversidade no ambiente. As ocorrências do parâmetro oxigênio dissolvido são apresentadas na Figura 4.

De acordo com a Figura 4, apenas cinco das estações apresentaram mediana em conformidade com a legislação estabelecida, o que ocorreu nas estações do córrego Cabral antes da confluência com o córrego Sarandi (PV065), córrego da Avenida Tancredo Neves

antes da confluência com o córrego Ressaca (PV105), córrego Mergulhão próximo a sua nascente (PV200), córrego Mergulhão na área da BHTec, a montante da UFMG (PV205) e ribeirão Pampulha a jusante da barragem (PV220). Isso pode ter acontecido por esses pontos estarem situados em regiões próximas à nascente onde há menos interferências antrópicas ou por se tratar de pontos de confluências onde pode ocorrer aeração devido à possíveis turbulências, assim como na estação a jusante da barragem.

Outro parâmetro com alta porcentagem de violação aos limites estabelecidos pela legislação é o manganês total, que assim como o ferro dissolvido, são elementos naturalmente presentes em vários tipos de solo, dessa forma sua origem nos corpos hídricos pode estar relacionada à dissolução desses componentes. Já no caso da origem antropogênica, os mesmos são encontrados em despejos industriais uma vez que se localizam na bacia indústrias do ramo metalúrgico, químico, entre outras. Em relação à qualidade das águas esses parâmetros ocasionam problemas ligados a alterações de cor, sabor e odor nas águas, sendo importantes na identificação da presença de lançamentos industriais. Os resultados para manganês total são apresentados na Figura 5.

A maior parte das concentrações de manganês apresentou-se acima do limite de classe, sendo que apenas as estações Córrego Bom Jesus a montante do córrego Banguelo (PV125) e ribeirão Pampulha a jusante da barragem (PV200) apresentaram mediana dentro do padrão estabelecido (Figura 5).

A estação (PV200) foi a única que não apresentou ocorrências acima do limite de classe, que é de 0,1 mg/L Mn. Já a estação Córrego do aterro do Perobas antes da confluência com o córrego Sarandi (PV030) apresentou, além da violação do limite de classe, valores muito mais elevados que as demais estações (Figura 5).

Entre os parâmetros que apresentaram maiores percentuais de violação do limite de classe, encontram-se grupos importantes, indicativos de diversas formas de poluição. A possível presença de organismos patogênicos, representada pelo indicador microbiológico, confere risco de contaminação caso haja contato com as águas; nutrientes, representados por fósforo e nitrogênio amoniacal, indicam a existência de condições eutróficas na sub-bacia; presença de matéria

orgânica e limitadas condições de sobrevivência da biota aquática, indicada pela alta concentração de DBO e baixa de oxigênio dissolvido, além de ferro e manganês, que podem indicar a existência de despejos industriais e falta de cobertura do solo.

3.2 Análise de tendência temporal

A avaliação da existência de tendências é um instrumento utilizado para a identificação do comportamento e das características de evolução temporal da qualidade das águas, sendo um recurso importante para o planejamento e tomada de decisões relativas a intervenções a serem realizadas para manutenção ou recuperação da mesma.

No presente trabalho definiu-se que deveria ser avaliada a possibilidade de existência de tendências dos parâmetros que apresentaram um percentual de violações do limite de classe superior a 50%.

Foram investigados oito parâmetros e 21 estações de monitoramento totalizando 168 resultados, todos obtidos mediante a aplicação dos testes de correlação de *Spearman*, *Kruskal-Wallis* e *Mann-Kendall*. Em relação aos resultados obtidos tem-se a Tabela 3, que corresponde ao quadro resumo dos mesmos. No quadro resumo está indicada a presença ou ausência de tendência e, no caso da existência, se a mesma é de redução ou elevação da concentração do parâmetro observado. Há também situações em que não há concordância entre os testes, de forma que um não indica a presença de tendência enquanto o outro sim. Para tais situações diz-se que o resultado é inconclusivo com possibilidades de elevação ou redução, de acordo com o teste que indicou a existência de tendência.

Em uma avaliação preliminar foi possível perceber que 53% dos resultados indicaram a não existência de tendência, 22% apresentaram tendência de elevação, outros 16% apresentaram tendência de redução e 9% dos resultados se mostraram inconclusivos.

Avaliando cada um dos resultados levando em consideração os parâmetros testados, aqueles que se destacaram apresentando maior incidência de tendências são óleos e graxas, manganês total, oxigênio dissolvido e indicador microbiológico, sendo que o parâmetro óleos e graxas apresenta uma tendência predominantemente de elevação e o manganês total de redução.

Em relação ao oxigênio dissolvido, a tendência de aumento da sua concentração no meio é favorável à melhoria das condições ambientais e de vida para as populações aquáticas que eventualmente compõe a sub-bacia. A tendência de aumento das concentrações de oxigênio dissolvido em alguns pontos pode representar a redução da quantidade de matéria orgânica ou a introdução/surgimento de pontos de aeração ao longo dos cursos d'água.

Outro parâmetro a ser destacado na análise de tendência é o indicador microbiológico, que apesar de apresentar ocorrências de tendência em poucas estações, apresenta uma situação crítica. A ausência de tendência significa que as altas concentrações continuam presentes e que nenhuma estação apresentou tendência de melhoria.

Sob o ponto de vista da qualidade das águas, as tendências apresentadas pelo indicador microbiológico indicam agravamento das condições da sub-bacia, pois as tendências existentes são de elevação, exceto na estação PV145. Esse fato demonstra que possivelmente não ocorreu redução dos lançamentos de esgotos na sub-bacia.

As observações mais marcantes da análise de tendência foram nas seguintes estações: córrego Flor d'água da Vila São José, antes da confluência com o córrego Ressaca (PV085) e córrego Mergulhão, próximo a sua nascente (PV200). Os parâmetros comuns entre essas estações que apresentaram tendências favoráveis à melhoria da qualidade das águas foram DBO, manganês total e oxigênio dissolvido. Além destes, seguindo a tendência favorável a melhoria da qualidade, também foi identificado o fósforo total, com tendência de redução na estação PV085, e o parâmetro ferro dissolvido, com tendência de redução na estação PV200. A estação PV200 foi a que apresentou o maior conjunto de condições favoráveis para a melhoria da qualidade das águas.

A identificação da existência de tendências, ainda que essas sejam pouco expressivas em relação à sub-bacia como um todo, demonstra que há indicativos pontuais de melhoria ou piora da qualidade das águas. É importante ressaltar que a ausência de tendência observada na maioria das estações da sub-bacia indica a manutenção da degradação existente. Isso pode estar relacionado ao despejo de efluentes

domésticos e industriais, além da presença dos resíduos sólidos urbanos, e mostra que várias ações devem continuar a ser implementadas até a completa recuperação da sub-bacia da represa da Pampulha.

CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos com a avaliação de 10 anos de dados para a sub-bacia da represa da Pampulha confirmam que a mesma encontra-se em condições de elevada degradação ambiental, tanto em relação à qualidade das águas quanto do ponto de vista da manutenção e conservação da represa e dos seus cursos d'água. Foram identificados os parâmetros mais violados, bem como as estações de monitoramento e seus respectivos cursos d'água mais impactados na sub-bacia.

A intensa e desordenada ocupação na sub-bacia e o lançamento de efluentes, tanto domésticos como industriais sem tratamento ou com baixa eficiência de tratamento, são fatores que podem levar ao aporte de sólidos, responsáveis pelo intenso assoreamento da represa e contaminação das águas.

Dessa forma, é importante ressaltar que a qualidade das águas na sub-bacia da represa da Pampulha é reflexo do manejo das atividades existentes em toda a sub-bacia (indústrias, erosão, lançamento de efluentes, etc.) e, para que melhorias sejam percebidas na represa, a sub-bacia como um todo precisa da implementação de medidas de conservação. A adoção de medidas pontuais de saneamento e outras obras são importantes, mas deve-se promover a ação integrada de diversos setores e a conscientização e colaboração por parte dos usuários, moradores da região, indústrias e demais envolvidos.

REFERÊNCIAS:

1. Antonopoulos, V. Z.; Papamichail, D. M.; Mitsiou, K. A. HESS. 2001, 5, 679.
2. Araújo, E. N. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2014.
3. Barbosa, T. B. C. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2015.
4. Christofaro, C.; Leão, M.M.D. Rev. Ambient. Água. 2009, 4, 54.
5. Chang, H. Water Res. 2008, 42, 3285.
6. Gauthier, T. D. Environmental Forensic. 2001, 2, 359.
7. Giani, A.; Pinto-Coelho, R. M.; Oliveira, S. J. M.; Pelli, A. Ciência e Cultura. 1988, 40, 69.
8. Groppo, J.D. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2005.
9. Gocic, M.; Trajkovic, S. Architecture and Civil Engineering. 2013, 11, 199.
10. Helsel, D. R.; Hirsch, R. M. Statistical methods in water resources – Chapter A3: Techniques of Water-Resources Investigations. Book 4. United States Geological Survey, 2002.
11. Instituto Mineiro de Gestão das Águas - IGAM. Monitoramento da qualidade das águas superficiais na bacia da lagoa da Pampulha. Belo Horizonte: Instituto Mineiro de Gestão das Águas, 2017. 42 p. Relatório trimestral – 4º trimestre de 2016.
12. Minas Gerais. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Deliberação Normativa conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. Publicado no Diário do Executivo do Estado em 13 de maio de 2008.
13. Minas Gerais. Dispõe sobre o enquadramento das águas da bacia do rio das Velhas. Deliberação Normativa nº 020 COPAM. Publicado no Diário do Executivo do Estado em 24 de junho de 1997.
14. Pinto-Coelho, R. M. Atlas da Qualidade da Água no Reservatório da Pampulha. Belo Horizonte: Recóleo, 2012, 56 p.
15. Shumway, R. H.; Stoffer, D. S. Time series analysis and its applications: with

- R examples. 2° ed. New York: Springer. 2006
16. Sun, C. C.; Shen, Z. Y.; Xiong, M.; Ma, F. B.; Li, Y. Y.; Chen, L.; Liu, R. M. Environmental Pollution. 2013, 180, 13.
 17. Tabari, H.; Marofi, S.; Ahmadi, M. Environmental Monitoring Assessment. 2011, 177, 273.
 18. Trindade, A. L. C. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2013.
 19. Trindade, A. L. C.; Almeida, K. C. B.; Barbosa, P. E.; Oliveira, S. M. A. C. Eng. Sanit. Ambient. 2017, 22, 13.
 20. Viana, D.T. Monografia de Especialização, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2011.

Tabela 1. Banco de dados de monitoramento das águas superficiais da sub-bacia da represa da Pampulha selecionado para aplicação das estatísticas multivariadas

Período	3º trimestre de 2006 ao 2º trimestre de 2016
Total de coletas	820
Dados válidos	19.917
Estações de monitoramento	PV030, PV045, PV055, PV060, PV065, PV070, PV075, PV080, PV085, PV090, PV105, PV125, PV130, PV135, PV145, PV150, PV160, PV185, PV200, PV205 e PV220
Parâmetros	Chumbo total, cloreto total, clorofila <i>a</i> , condutividade elétrica <i>in loco</i> , indicador microbiológico (coliformes termotolerantes e <i>Escherichia coli</i>), coliformes totais, DBO, DQO, ferro dissolvido, fósforo total, manganês total, níquel total, nitrato, nitrogênio amoniacal total, nitrogênio orgânico, óleos e graxas, oxigênio dissolvido, pH <i>in loco</i> , sólidos dissolvidos totais, sólidos em suspensão totais, sólidos sedimentáveis, sólidos totais, temperatura da água, turbidez e zinco total

Tabela 2. Combinações possíveis dos resultados de tendência a partir dos resultados dos testes de Correlação de Spearman e Teste de Mann-Kendall

MK ou SMK Spearman	p-valor < 0,05		p-valor > 0,05
	S ¹ > 0	S < 0	
p-valor < 0,05	Tendência significativa de elevação (↑)	Tendência significativa de redução (↓)	Inconclusivo com possibilidade de elevação ou de redução, conforme o valor de S ¹
p-valor > 0,05	Inconclusivo com possibilidade de elevação	Inconclusivo com possibilidade de redução	Sem tendência (-)

¹ Estatística S do Teste de Mann-Kendall/Sazonal de Mann-Kendall

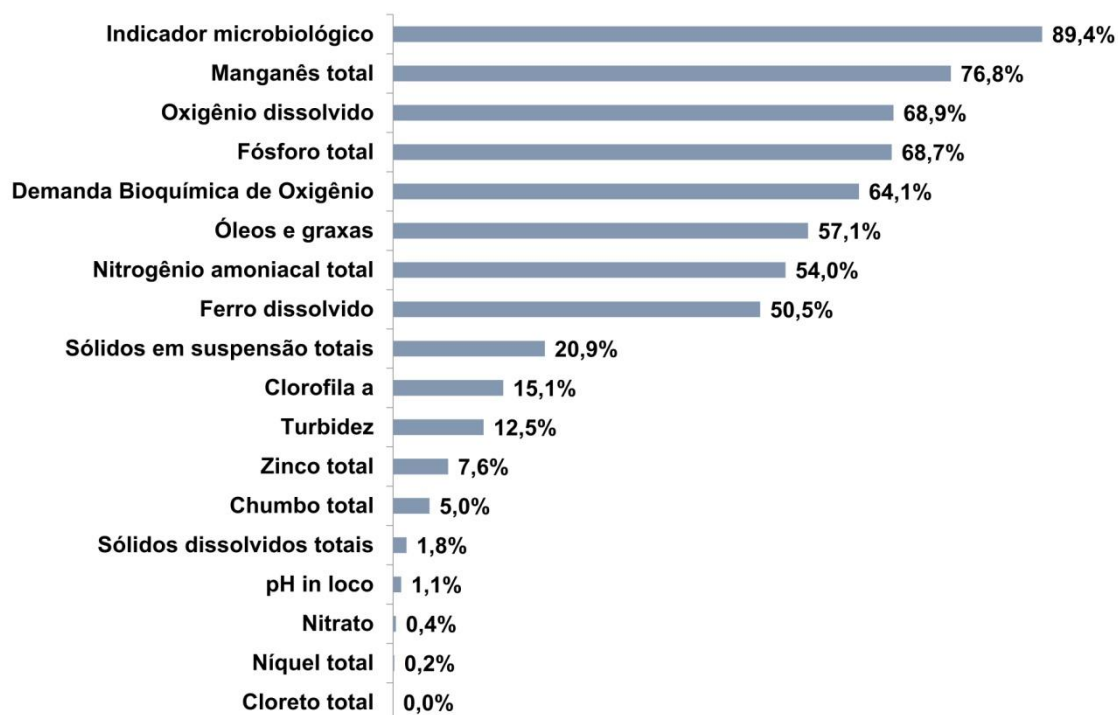


Figura 2. Percentual de violação do limite de classe para corpos d'água Classe 2 dos parâmetros contidos no banco de dados para o período do 3º trimestre de 2006 ao 2º trimestre de 2016

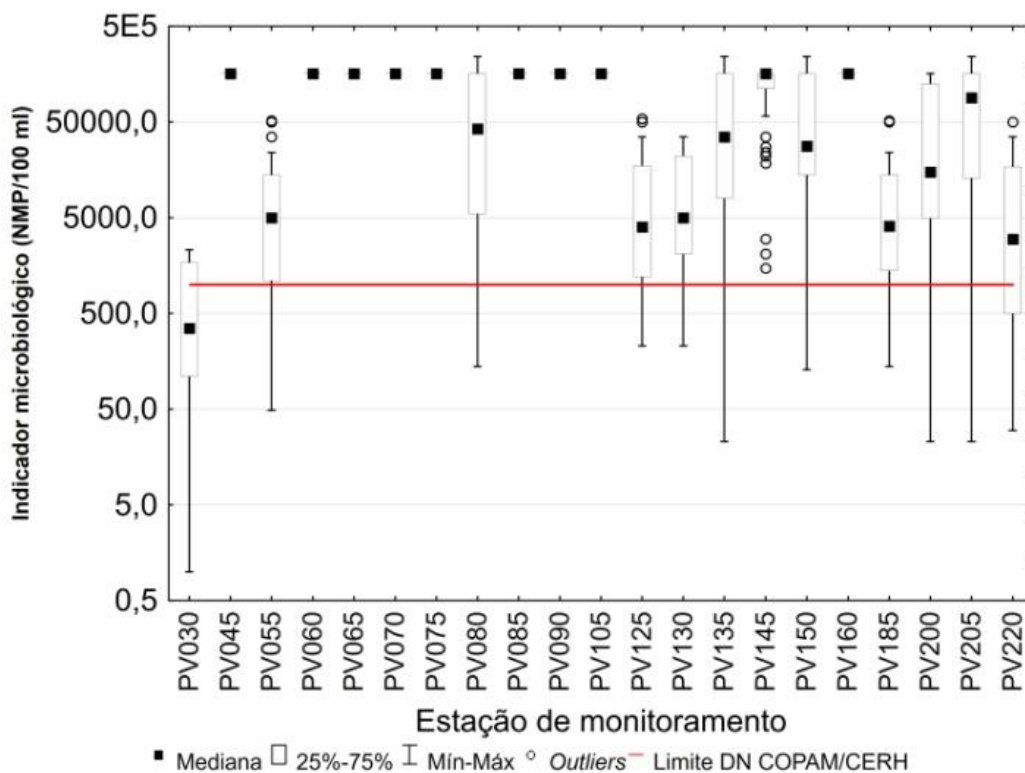


Figura 3. Box-plot dos valores de indicador microbiológico nos corpos d'água monitorados na sub-bacia da represa da Pampulha no período do 3º trimestre de 2006 ao 2º trimestre de 2016

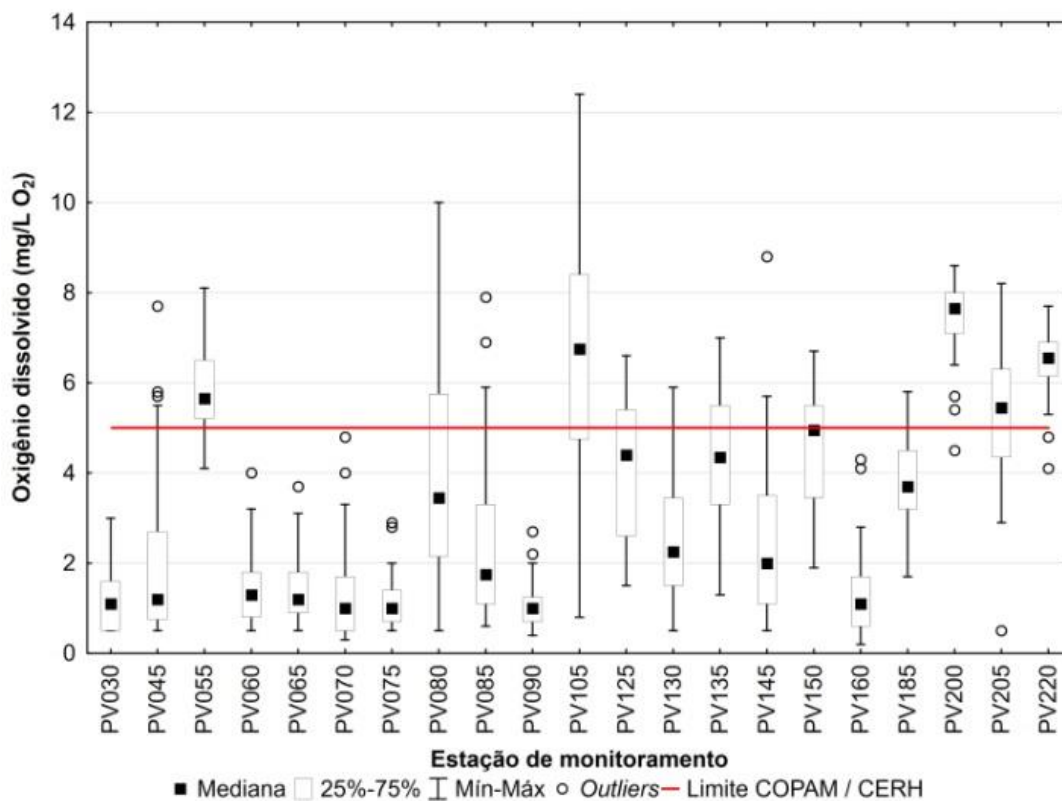


Figura 4. Box-plot dos valores de oxigênio dissolvido nos corpos d'água monitorados na sub-bacia da represa da Pampulha no período do 3º trimestre de 2006 ao 2º trimestre de 2016

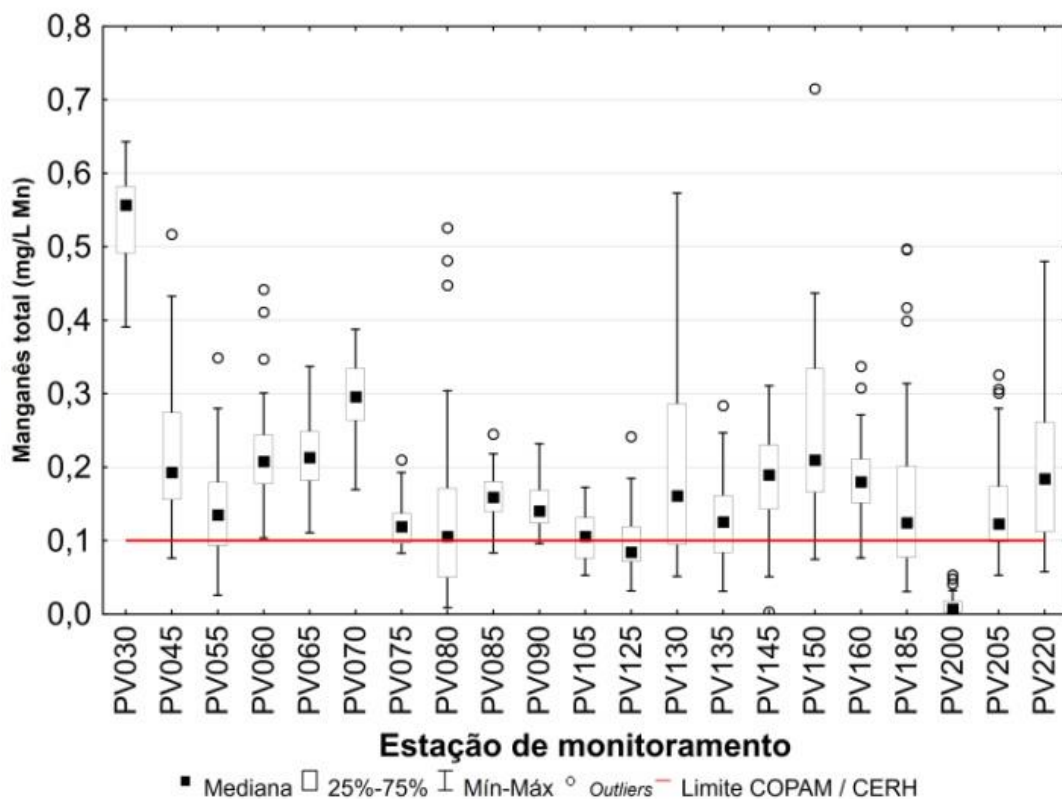


Figura 5. Box-plot dos valores de manganês total nos corpos d'água monitorados na sub-bacia da represa da Pampulha no período do 3º trimestre de 2006 ao 2º trimestre de 2016

Tabela 3. Quadro resumo dos resultados da aplicação dos testes para identificação de tendências temporais

Estações	Parâmetros							
	Indicador microbiológico	DBO	Ferro dissolvido	Fósforo total	Manganês total	Nitrogênio amoniacal total	Óleos e Graxas	Oxigênio dissolvido
PV030					↑	↓	↑	↑
PV045		↓	↓	↓	↓	↓		↑
PV055			↓				↑	↑
PV060	↑						? ↑	
PV065	↑	↑			↑		↑	
PV070	↑	? ↑					? ↓	
PV075	↑		? ↓		↓	↓	? ↓	
PV080					↓		↑	
PV085	↑	↓		? ↓	↓	↓	↑	↑
PV090	↑		↓		↓		↑	↑
PV105							↑	
PV125					? ↑		↑	↓
PV130				↓		? ↓	? ↓	
PV135	? ↑	↑		↑			? ↑	
PV145	↓		↓				↑	
PV150							↑	↑
PV160	↑		↓			? ↑	↑	
PV185	? ↑				↑	↑	↑	↓
PV200		↓	? ↓	↓	↓		↑	↑
PV205					↓		↑	
PV220			↓	? ↑	↓		↑	↑
	↑ Tendência significativa de elevação				↑ Tendência inconclusiva com possibilidade de elevação			
	↓ Tendência significativa de redução				↓ Tendência inconclusiva com possibilidade de redução			



PREPARAÇÃO DE SUPORTE DE CATALISADOR A PARTIR DE BIOCARBONO



PREPARATION OF CATALYST SUPPORT FROM BIO CARBON

CAVALLARI, Roger Vasconcelos; DE LIMA, Natasha Beserra; SILVA, Júlio César Martins; BERGAMASHI; Vanderlei Sergio; FERREIRA, João Coutinho*

Centro de Células a Combustível e Hidrogênio. Instituto de Pesquisa de Energia Nuclear, Av Prof. Lineu Prestes, 2242. Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo - SP, Brasil.

*e-mail: jferrei@ipen.br

Received 31 October 2017; received in revised form 30 January 2018; accepted 6 February 2018

RESUMO

O uso exagerado de recursos não renováveis, nas últimas décadas, deflagrou consequências negativas para a sociedade, havendo necessidade de buscar soluções diante dos efeitos deletérios causados pelo avanço da devastação do meio ambiente. Visando contribuir com a ampliação das estratégias de controle de poluentes através do desenvolvimento de tecnologia de baixo custo, o presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de materiais ativos com elevada resistência térmica e boa área específica para adsorção e impregnação de metais. Neste sentido foram estudados três rotas de tratamento do biocarbão. Na caracterização do biocarbão usaram-se métodos analíticos como: Espectroscopia de Infravermelho (IV), Espectroscopia RAMAN, Medida da Área Superficial (BET), Análise Térmica (TG), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As diferentes condições de tratamento resultaram em mudanças na estrutura carbonácea do biocarbão com características adequadas para serem utilizados como suporte em catalisadores, apresentando sítios ativos com cargas negativamente carregadas para promover a fixação de metais em sua superfície. Verificou-se também um aumento na área superficial específica, variando entre 341,4 a 749,7 m² g⁻¹ e alterações nas bandas D e G do carvão e uma alta resistência à temperatura, o que promove reações catalíticas com baixa perda de catalisador.

Palavras-chave: *Carvão Ativado; Catalisador; Hidrotermal.*

ABSTRACT

The overuse of non-renewables resources in the last decades has generated negative consequences for the society, which have boosting the search for mitigating the damage caused in the environment. Aiming to contribute to the expansion of the strategies to control the pollutants in the environment thought the development of low-cost technologies, the mean goal of present work is to develop active materials with high thermic resistance and suitable specific area to adsorption and impregnation of metals. In this regard, it was studied three different routes of treatment of the biocarbons. The biocarbons materials were characterized by infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG), and Brunauer–Emmett–Teller analysis (BET). The three different strategies of treatment resulted in changes in the carbonaceous structure of the biocarbon, resulting in suitable characteristics for support material for catalysts, such as activities sites with negative charge to promote the attachment of the metals on the carbon surface. It was also observed the enhancement of the specific surface area, that ranges from 341,4 to 749,7 m² g⁻¹, changes of D and G band of carbon and high temperature resistance, which promote catalytic reactions with catalyst loss.

Keywords: *Activated Carbon; Catalyst; Hydro-thermal*

INTRODUÇÃO

A população mundial abrange mais de 7,5 bilhões de pessoas, conforme dados divulgados pelo Departamento dos Assuntos Econômicos e Sociais das Nações Unidas (DESA) e da Organização das Nações Unidas (ONU) (DESA Population, 2017), de modo que este número chegará a níveis surpreendentes nos próximos anos, trazendo sérias preocupações para o desenvolvimento humano atual e futuro tais como alimentação, moradia, empregos, recursos energéticos, preocupações ambientais, dentre outros (Pimentel *et al.* 2006).

A crescente demanda por novos produtos e o aumento do crescimento populacional têm causado grandes impactos sobre o meio ambiente. Um marco histórico, que determinou uma mudança de comportamento em nossa sociedade foi à revolução industrial, a partir da qual surgiu uma série de avanços em vários ramos das indústrias elétrica, química e siderúrgica. Entretanto, após cada avanço e inovação, um novo tipo de resíduo sólido é gerado, impactando cada vez mais no meio ambiente (Leite, 2011).

Desta forma, surgiu a necessidade de se concentrar esforços para minimizar esses impactos. A transformação de resíduos sólidos em novos materiais de maior valor agregado se destaca como uma alternativa promissora para superar esses problemas (Ramos, 2014). O aproveitamento de resíduos apresenta, ainda, as vantagens de diminuir os custos de produção de diversos materiais, tais como, o carvão ativado (Park *et al.*, 2002).

As aplicações do carvão ativado são inúmeras, inclusive como suporte catalítico usado em catalisadores, substituindo o carbono comercial, carbon black, em sistemas catalíticos. Nestes sistemas a utilização de um suporte catalítico eficiente que apresente alta atividade, seletividade e estabilidade catalítica, além de um baixo grau de desativação são de fundamental importância (Alexiadis, 2007).

O presente trabalho tem como objetivo obter um suporte de carbono adequado, que apresente uma estrutura porosa e que permita uma alta taxa de permeação e afinidade com o metal a ser adsorvido (Rodríguez, 1998). O emprego do suporte na confecção de

catalisadores, além de promover uma maior dispersão da fase ativa, e controle das propriedades texturais, causa um efeito sinérgico que modifica as propriedades físico-químicas do sistema levando a um melhor desempenho catalítico, além disso, através da interação fase ativa/suporte o catalisador torna-se mais seletivo (Rodella, 2001).

Carvão Ativado e Utilização como Suporte de Catalisadores

O carvão ativado é considerado um adsorvente versátil que pode remover diferentes tipos de poluentes como íons metálicos, corantes, fenóis, detergentes, pesticidas, hidrocarbonetos clorados e muitos outros produtos químicos e organismos (Dermibas, 2005). Além disso, ele é também empregado na área de catálise, e suporte catalítico, podendo ser utilizado no preparo de catalisadores híbridos (suporte que apresenta atividade catalítica intrínseca), melhorando as propriedades catalíticas e a porosidade desses sistemas (Bhatnagara *et al.* 2010).

O carvão ativado é um material carbonáceo, que apresenta uma forma microcristalina, vem sendo utilizado, desde muito tempo, devido as suas propriedades únicas, tais como: alto grau de dureza, elevada resistência térmica em atmosfera inerte, alta resistência à corrosão, elevada condutividade elétrica, presença de grupos funcionais na superfície, facilidade em adsorver íons e elevada área superficial específica (Borowiecki *et al.* 1998).

PARTE EXPERIMENTAL

A matéria prima utilizada para obter o carvão ativado foi a casca de coco da espécie nucifera, conhecido popularmente como coco da Baía. A parte mais externa do fruto, chamada epicarpo, possui casca lisa de coloração esverdeada quando jovem. Durante seu desenvolvimento, o epicarpo torna-se castanho e desprende-se da porção mediana do fruto, chamada mesocarpo, que é fibrosa. Quando o fruto seca, o mesocarpo desprende-se quase totalmente, restando sobre a parte mais interna do fruto (Cavalcanti, 2015; Magalhães, 2011).

A casca de coco foi separada do mesocarpo e seco ao ar livre. Em seguida, foi lavada com água destilada para a remoção de impurezas inorgânicas. A biomassa seca foi

levada a estufa a 120°C por 24 horas. Na carbonização das amostras de endocarpo do coco da baía foi utilizada uma temperatura de carbonização de 900 °C, para uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e um tempo de aquecimento de 40 minutos.

2.1. Preparação da Amostra

Para os procedimentos de retirada de impurezas solúveis do carvão usou-se solução de cloreto de amônio e fosfato de sódio com concentração de 0,1 mol.L⁻¹. Na ativação química usou-se 100 mL de NH₄OH P.A, com agitação por 1,0 h, filtrada e lavada com água destilada até a neutralização alcalina do carvão. Adicionou-se nitrato de amônio 2,05 mol.L⁻¹ no material sob agitação em mesa agitadora microprocessada, marca Quimis modelo Q225M por 1,0 h, filtrado e lavado com água destilada. Em seguida adicionou-se 200 mL de solução de HNO₃ 2,42 mol.L⁻¹, permanecendo em agitação por 1 hora, filtrado e secado em estufa a temperatura de 100 °C, obtendo-se no final do processo o carvão de coco ativado quimicamente.

2.1.1 Processo de Ativação do Coco

No processo hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO) foi utilizado para ativação do carvão de coco um forno de micro-ondas da marca Panasonic HMO-100, 800 W, 2,45 GHz que possui autoclave com o copo de teflon inserido e acoplado no aparelho. O tratamento seguiu três rotas distintas de ativação descritas a seguir:

Rota 1: Tratamento Térmico a 900 °C

O biocarbono sem qualquer tratamento prévio foi colocado em um reator de teflon de 127 mL, com a adição 120 mL de HNO₃ 0,300 mol.L⁻¹ e acoplado a um sistema hidrotermal assistido por micro-ondas nas condições de tempo de exposição à radiação eletromagnética de 15 a 25 minutos e com rampa de aquecimento de 10 °C / min até atingir a temperatura de 75 °C. O carvão obtido foi filtrado e secado em uma estufa a 100 °C, para retirar a umidade. Após a secagem foi efetuado um tratamento térmico em um forno de calcinação com atmosfera controlada com fluxo de gás inerte (Argônio). Variou-se a temperatura do forno de ambiente até 900 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

Rota 2: Sem Tratamento Térmico e a pressão atmosférica

O biocarbono ativado quimicamente foi colocado em um reator de teflon de 127 mL com a adição de 120 mL de HNO₃ 2,42 mol.L⁻¹ e acoplado a um sistema hidrotermal assistido por micro-ondas nas condições de tempo de exposição à radiação eletromagnética de temperatura 75 °C, patamar de 45 minutos, rampa de aquecimento 10 °C / min.

Rota 3: Sem Tratamento térmico e com aplicação de pressão

O biocarbono foi colocado em reator de teflon de 127 mL, com a adição de 120 mL de HNO₃ 2,42 mol.L⁻¹, para tratamento hidrotermal, nas condições de temperatura de 120 °C, patamar de 45 minutos, rampa de aquecimento de 10 °C / min e pressão de 3,0 kgf / cm². (Pressão gerada no reator após aquecimento e exposição à radiação sem qualquer meio de criação da mesma).

2.1.1 Caracterização Físico-química das Amostras

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. Foi utilizado um Microscópio eletrônico de Varredura da marca JEOL, modelo JSM 6010LA. A microscopia de varredura utiliza um feixe de elétrons que interage com os átomos da amostra a ser analisada, provocando espalhamento e emissão de vários tipos de radiação, sendo os elétrons secundários, os elétrons retroespalhados e os raios X. Os elétrons retroespalhados fornecem informações sobre a composição do material, enquanto que os elétrons secundários informam sobre a morfologia, a topografia e a superfície da amostra. Os raios X gerados pela mostra são utilizados para analisar elementos químicos, possibilitando detectar e quantificar os raios X característicos por meio da microanálise, usando um detector de energia dispersiva de raios X (EDX) ou (EDS), acoplado ao microscópio (Ramos, 2014).

As amostras de carvão foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) para identificar as estruturas cristalinas e os elementos presentes nas amostras. As condições de análises foram ângulo de varredura em 2θ de 20° a 70° com passo de 0,05° e 2 segundos de tempo de contagem. O

equipamento utilizado foi um Rigaku modelo Miniflex II operando a 30 KV, 15 mA e radiação $Cu\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Utilizou-se a técnica de análise térmica para avaliar o comportamento das curvas termogravimétricas (TGA) das amostras de carvão. Obteve-se as curvas termogravimétricas das amostras em um equipamento Setaram Labsys Evo em fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1} com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de rampa a partir da temperatura ambiente até $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (pirólise).

A área superficial das amostras de carvão foi analisada, pelo método de adsorção gasosa (método BET). Utilizou-se o equipamento da marca Quantachrome, modelo ChemBET 3000 e a porosidade a partir da desorção e adsorção de N_2 a 77 K . Esta técnica de análise consiste na medida das alterações sofridas por uma mistura de nitrogênio e hélio, quando a amostra é submetida a variações de temperatura de trabalho do nitrogênio líquido.

A técnica de espectroscopia de adsorção no infravermelho FTIR consiste na identificação de grupos funcionais da formação de diferentes compostos. Utilizou-se um equipamento Digilab Excalibur-FT3000, na região do infravermelho na faixa de 1000 a 4000 cm^{-1} .

A análise por espectroscopia Raman foram realizados num equipamento MacroRam Horiba. As amostras foram expostas a laser a 10 s onde em cada etapa de análise foi resfriada com N_2 até a temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$. O espectro da rede cristalina do carvão foi estudado para obter informações sobre a ordem estrutural de material carbonoso correspondente ao pico G (grafite) que se encontra na região 1580 cm^{-1} devido aos modos vibracionais presentes em todas as ligações $C=C$, ou seja, está presente em todas as formas sp^2 e permite observar as vibrações simétricas nos anéis de carbono, já o pico D (desordem), está relacionado às ligações tipo sp^2 referentes ao modo vibracional tipo respiração dos anéis mostrando a simetria na borda espacial da estrutura do carbono.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 1 mostra as imagens da matriz do carvão de coco, ou seja, sem tratamento de

ativação, (Fig. 1a), apresentando uma morfologia bastante distinta e fragmentada como telhas quebradas e alongadas. Na micrografia apresentado pelo método de ativação hidrotermal, rota 1, Fig. 1b pode se observar que o tratamento produziu uma superfície mais porosa e irregular, porém mais quebradiço, mas mantendo a superfície externa da matriz carbonácea íntegra com uma pequena formação de um bloco. De acordo as imagens do carvão (Fig 1c), o tratamento hidrotermal realizado pela rota 2, provocou modificações significativas em suas faces, apresentando aspectos de blocos afunilados mantendo a superfície carbonácea íntegra e a face externa porosa mostrando que a ativação hidrotermal assistida por micro-ondas ocorreu de dentro para fora, mas ainda possui algumas partes fragmentadas em seu interior, formando janelas abertas como blocos estilizados.

A imagem do carvão ativado pelo tratamento hidrotermal pela rota 3 (Fig. 1 d) tem um aspecto de blocos sobrepostos e com menos fragmentos expostos, mantendo a porosidade íntacta e a integridade textural do carvão, apresentando suas estruturas definidas na forma de blocos e que o efeito do tratamento nas faces ficou mais evidente na parte interna, apresentando melhor morfologia para adsorção de metais.

Os resultados obtidos por EDS são apresentados na Tabela 1. Observa-se que houve um aumento no teor de oxigênio na superfície do carvão e uma diminuição no teor de carbono nas amostras, principalmente na amostra de carvão ativado pela rota 3 de ativação hidrotermal, indicando maior funcionalidade. O oxigênio é o principal heteroátomo que aparece na rede de carbono, presente principalmente nos grupos funcionais carbonila, carboxila, hidroxila e enóis. Estes grupos superficiais influenciam a reatividade e as propriedades de adsorção do material que permite maior facilidade de impregnação de vários compostos, orgânicos e inorgânicos (Guimarães, 2008).

Tabela 1. Porcentagem de carbono e oxigênio obtido por EDS do Carvão ativado tratado por ativação hidrotermal

Amostra	(%) de Carbono	(%) de Oxigênio
Matriz	87,98	12,02
Rota 1	85,32	14,69
Rota 2	84,78	15,22
Rota 3	79,20	20,80

3.2. Difração de Raios-X

A Figura 2 apresenta os resultados de DRX do carvão de coco após os processos de ativação. Os resultados de Difração de raios – X mostram a presença de dois halos amorfo na condição de 20° a 90° em 2 segundos de parada entre os ângulos e os perfis da difração são praticamente iguais. Observa-se que dois halos amorfos em aproximadamente em 25, 32, 36°, que podem estar (estão relacionados) relacionados ao carbono grafitico.

A amostra do carvão sem ativação apresenta uma estrutura amorfa e não demonstram picos cristalinos na amostra, podendo conter estruturas nanométricas ou metais ocultos pela matriz amorfa do carvão.

3.3. Medida da área superficial específica

A Tabela 2 apresenta os resultados da área superficial específica das amostras de carvão ativado obtidos pelos diferentes métodos de preparação. Pode-se observar que o processo de carbonização/ativação com aumento de pressão de vapor favoreceu a um aumento na área superficial. Isto pode ser explicado pelo fato de que o material sobre o vapor produzido pelas micro-ondas conduz a uma estrutura mais estável termicamente que, por sua vez, promove uma lenta gaseificação, no interior da partícula, resultando na elevação da microporosidade durante a ativação da amostra.

Tabela 1. Resultados da Área Superficial Específica BET

Amostra	Área Superficial Específica (m ² g ⁻¹)
Matriz	539,3
Rota 1	341,4
Rota 2	622,7
Rota 3	749,7

3.4. Termografia Gravimétrica

Apresenta-se na Figura 3 o resultado da análise termogravimétrica do carvão nas diferentes metodologias de ativação hidrotermal assistida por micro ondas. A análise da curva TG permite determinar a temperatura mais adequada para as etapas de ativação, carbonização e no estudo de adsorção de metais no carvão para uso como suportes catalíticos em células a combustível.

Nota-se a perda de massa, em duas etapas, em todas as amostras de carvão, a 100,2 °C e a partir de 519,3 °C referente a perda de massa água e respectivamente. Observa-se uma perda de massa gradual até 779,2 °C na matriz do coco.

No tratamento da amostra de ativação que foi realizado a 900 °C em forno em fluxo de Argônio inicia-se em 90,6 °C, ocorrendo uma nova queda em 181,4 °C e a partir de 476 °C há perda de massa se estendendo até 732,8 °C. O carvão ativado pelo método hidrotermal 2, apresentou um baixo teor de perda de massa em 103, 3 °C e a partir de 507,2 °C uma perda gradual até atingir a temperatura de 806,5 °C. Na amostra do carvão ativado pelo método hidrotermal 3 a perda de massa inicia-se a 110,9 °C e a partir de 489,5 °C gradualmente há perda de massa até 770 °C.

Com o aumento da temperatura ocorre a decomposição do carvão sugere a presença de óxidos ou resíduos inorgânico (cinzas) e umidade, além de possibilitar visualizar que entre 470 a 520 °C apresenta a degradação térmica e ao elevar a temperatura ocorre a combustão do carvão não apresentando estabilidade na perda de massa continuando até extingui-la. O baixo teor de cinzas é um fator desejável, pois a presença de cinzas pode afetar o comportamento adsorptivo dos carvões ativados (Medeiros, 2008; Fernandez, 2011).

3.5. Espectroscopia na região do infravermelho dos catalisadores

Os espectros de FTIR do carvão de coco são apresentados nas Figuras 4. As principais frequências vibracionais do carvão de coco e as possíveis espécies existentes no carvão para avaliação dos métodos de preparação e comparação entre as três rotas sugeridas neste trabalho.

Observa-se na Figura 4 que todas as amostras analisadas apresentaram perfis semelhantes. Na matriz, sem passar por qualquer ativação, mostrou a presença de uma banda entre 3788 e 3662 cm^{-1} e em 3914, 3710 e 3657 cm^{-1} na amostra tratada pelo método hidrotermal 2, na amostra hidrotermal 3 nas bandas entre 3914 e 3646 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento O-H dos grupos fenólicos (Ramos, 2014; Badosz, 2006).

A banda centrada em 3040 cm^{-1} (matriz) e 2.726 cm^{-1} que aparecem nas amostras da matriz e no tratamento pelo método hidrotermal 3 sugere que seja o estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos de grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ (metilas e metilenos) (Castro, 2009). A presença de banda aproximadamente em 1606 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de anéis aromáticos típicos de materiais carbonáceos C=O (Castro, 2009; Pereira *et al.* 2008), e entre 1648 e 1650 cm^{-1} nas amostras são características ao estiramento vibracional da ligação C=C de grupos quinônicos (Ramos, 2014; Guillarduce *et al.* 2006). O estiramento antissimétrico ocorre usualmente entre 1650 e 1540 cm^{-1} e o simétrico entre 1450 e 1360 cm^{-1} (Boonamnuayvitaya *et al.* 2004).

As bandas associadas a 1470 cm^{-1} nas amostras da matriz e hidrotermal 3 são características do estiramento vibracional da ligação N-H (Boonamnuayvitaya *et al.* 2004). A presença da banda entre 2.160 a 1967 cm^{-1} é atribuída aos grupos azidas - N=N=N, nestas regiões é associada às vibrações de deformação axial de duplas ligações (não acumuladas) e deformações angulares de N-H e $-\text{NH}_2$ (Boonamnuayvitaya *et al.* 2004).

Nas regiões entre 1045 nas amostras de hidrotermal 1 indica estiramento vibracional da ligação O-H (Mourão *et al.* 2010). O espectro desta amostra também apresentou duas outras bandas entre as regiões de 1542 e 1513 cm^{-1} , sendo que a primeira pode ser associada a presença ao grupo dos carbonatos e a segunda pode estar associada a vibrações de grupos aromáticos, obscurecida pela banda de 1560 de aromáticos, podendo também caracterizar aminas e aminas secundárias (Mourão *et al.* 2010; Boonamnuayvitaya *et al.* 2004).

3.6. Espectroscopia RAMAM

Os espectros Raman dos carvões ativados, obtidos a partir das amostras, estão apresentados na Figura 5. As curvas apresentaram perfis semelhantes, com duas bandas em aproximadamente 1330 e 1585 cm^{-1} , atribuídas às bandas D e G, respectivamente, que são características de materiais carbonáceos.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que as rotas propostas para ativação do carvão demonstram características diferentes e que se destacam como promissores adsorvedores podendo ser aplicado também como suporte catalítico a base de biocarbonos. As análises destacam uma mudança na estrutura do carbono evidenciando a formação de tunelamentos na estrutura do carvão aumentando os grupos oxigenados favorecendo a aplicação de adsorção de metais. Verificou-se também um aumento da área superficial específica de 341,4 to 749,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, do tratamento 1 para o tratamento 3.

Esse suporte apresenta ótima estabilidade térmica o que proporciona seu uso para reações que exigem altas temperaturas, resistindo em até 800°C o que se torna um produto viável. Possui alta área superficial específica (749,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e a ativação hidrotermal apresentou uma estrutura porosa, com aumento do volume de microporos observadas nas diferentes rotas utilizadas. Com esses dados nota-se que o suporte proposto tem muitas qualidades a serem observadas no processo de preparação de catalisadores utilizando biomassa como suporte o que pode ser economicamente viável e acessível para sínteses de catalisadores pilotos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio aos bolsistas de iniciação científica e ao Projeto Temático FAPESP nº 2014/09087-4 pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. DESA POPULATION DIVISION. *World Population Prospect 2017*. Disponível em: <https://esa.un.org/unpd/wpp/>. Acessada em Agosto de 2017.
2. PIMENTEL D.; PIMENTEL M.; *Global environmental resources versus world population growth. Ecological economics*, **2006**, v. 59, p. 195 – 198.
3. LEITE, A. D. Brevíssima revisão histórica. In: *A Economia Brasileira – De Onde Viemos e Onde Estamos*. 2ª ed. Rio de Janeiro: Editora Campus/Elsevier, **2011**, Cap. p. 3-15.
4. RAMOS, M. S. *Obtenção de carvões ativados a partir de resíduos industriais e agrícolas*. Dissertação de Pós-Graduação, Universidade Federal da Bahia, Salvador, **2014**.
5. PARK, S. J.; JUNG, W. Y. *Preparation and structural characterization of activated carbons based on polymeric resin*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**, v. 250, p. 196–200.
6. ALEXIADIS A.; Global warming and human activity: A model for studying the potential instability of the carbon dioxide/temperature feedback mechanism. *Ecological modeling*, **2007**, v. 203, p. 243–256.
7. RODRIGUÉZ-REINOSO, F. *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*, *Carbon*, **1998**, v. 36, n. 3, p. 159-175.
8. RODELLA C. B. *Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportados em TiO₂*. Tese Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, **2001**.
9. DERMIBAS A; Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2005**, v. 31, p. 171–192.
10. BHATNAGARA, A.; SILLANPÄÄ, M. *Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review*, *Chemical Engineering Journal*, **2010**, v. 157, p. 277–296.
11. CAVALCANTE, V. R. *Produção de carvão ativado a partir de resíduo de coco, banana e laranja*. Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco, Pernambuco, **2015**.
12. MAGALHÃES, V. H. P.; NEVES, M. A. F. S. Utilização do pericarpo de coco verde (*Cocos Nucifera L.* - Arecaceae) para a remoção de resíduos de íons cromo (VI) em soluções aquosas, *Perspectivas da Ciência e Tecnologia*, **2011**, v.3, n. 1/2, pag. 10-16,
13. GUIMARÃES, I. S. *Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm*. João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Dissertação de Mestrado, 63p, **2008**.
14. MEDEIROS, L.L. *Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa, **2008**.
15. FERNANDES, S. J. *Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, **2011**.
16. BANDOSZ, T.J. *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. New York, Ed. ELSEVIER, **2006**, 7 v. 571 p.
17. CASTRO, C. S. de. *Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso*. Dissertação Mestrado em Agroquímica, 92 p., Universidade Federal de Lavras, Lavras, **2009**.
18. PEREIRA, e.; OLIVEIRA, L.C.A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. *Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante*. *Química Nova*, São Paulo, **2008**, v. 31, n. 6, p. 1296 – 1300.
19. GUILARDUCI, V.V.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. *Phenol adsorption on commercial active carbon under alkaline conditions*. *Quim. Nova*. 2006, 29: 1226.

20. BOONAMNUAYVITAYA, V.; CHAIYA, C.; TANTHAPANICHAKOON, S. J. *The Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Residue*. Chem. Eng. JPN. **2004**, 37: 1504.
21. MOURÃO, P.A.M.; LAGINHAS, C.; CUSTÓDI, F.; NABAIS, J.M.V.; CARROTT, P.J.M.; CARROTT, M.M.L.R. *Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors*", Fuel Processing Technology, **2010**, 92, 2: 241 – 246.

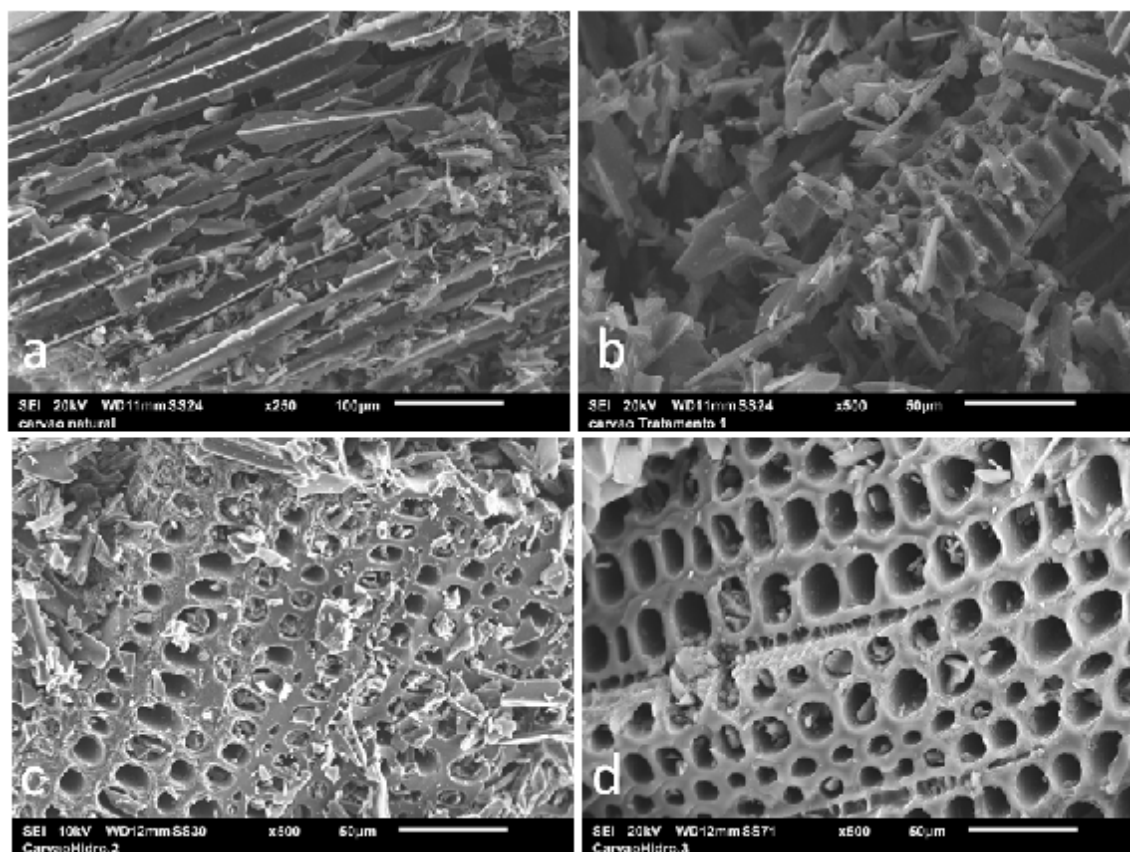


Figura 1. Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de carvão tratado pelo sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO) (a) matriz, (b) método 1, (c) método 2, (d) método 3

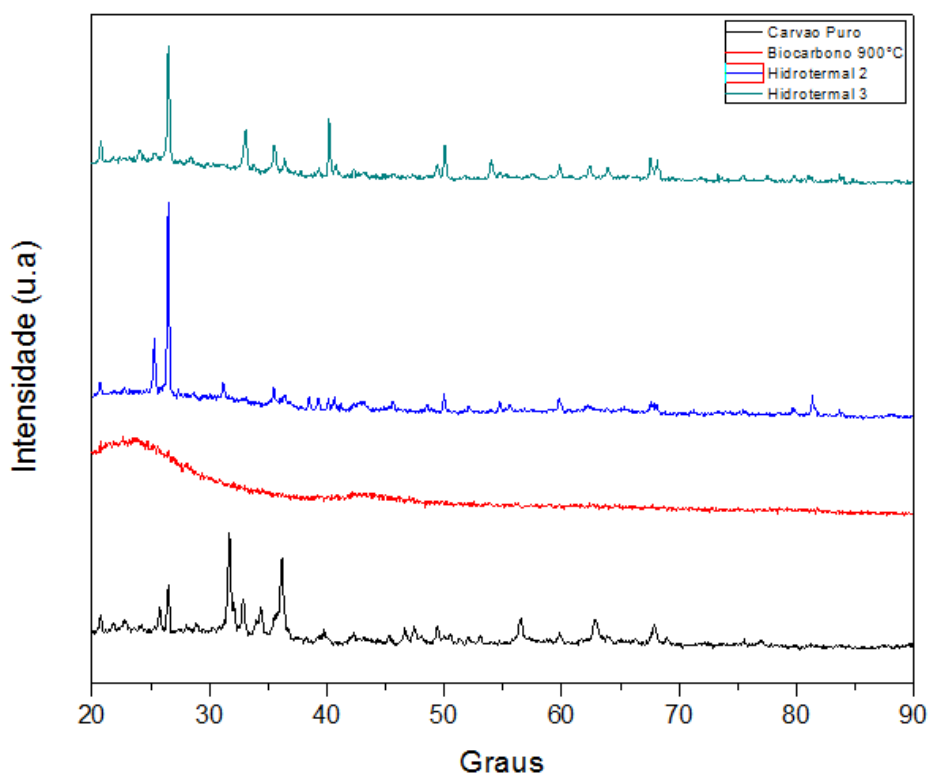


Figura 2. Difratoograma de raios-X das amostras de carvões

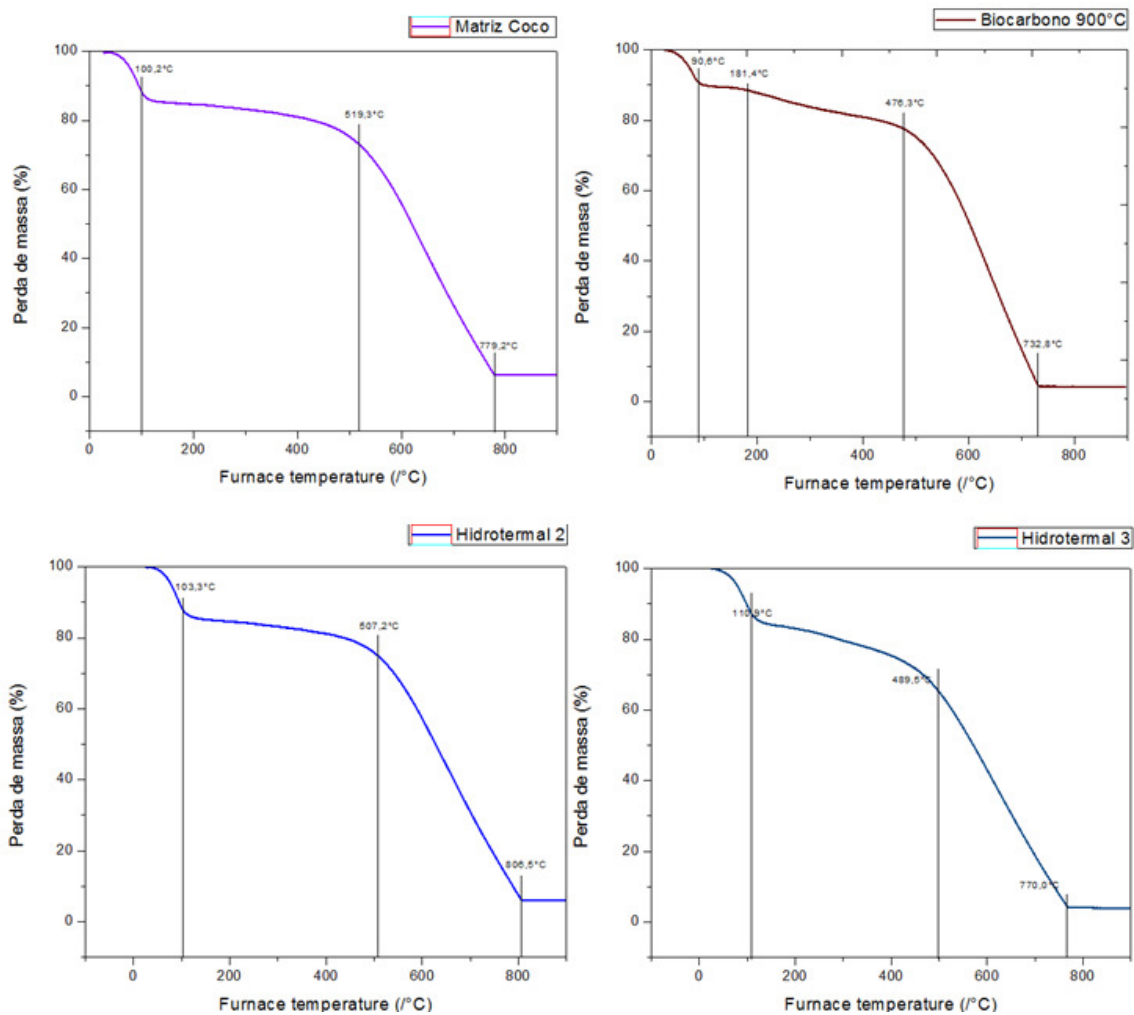


Figura 3. Análise de Termogravimetria do biocarbono nos métodos de ativação

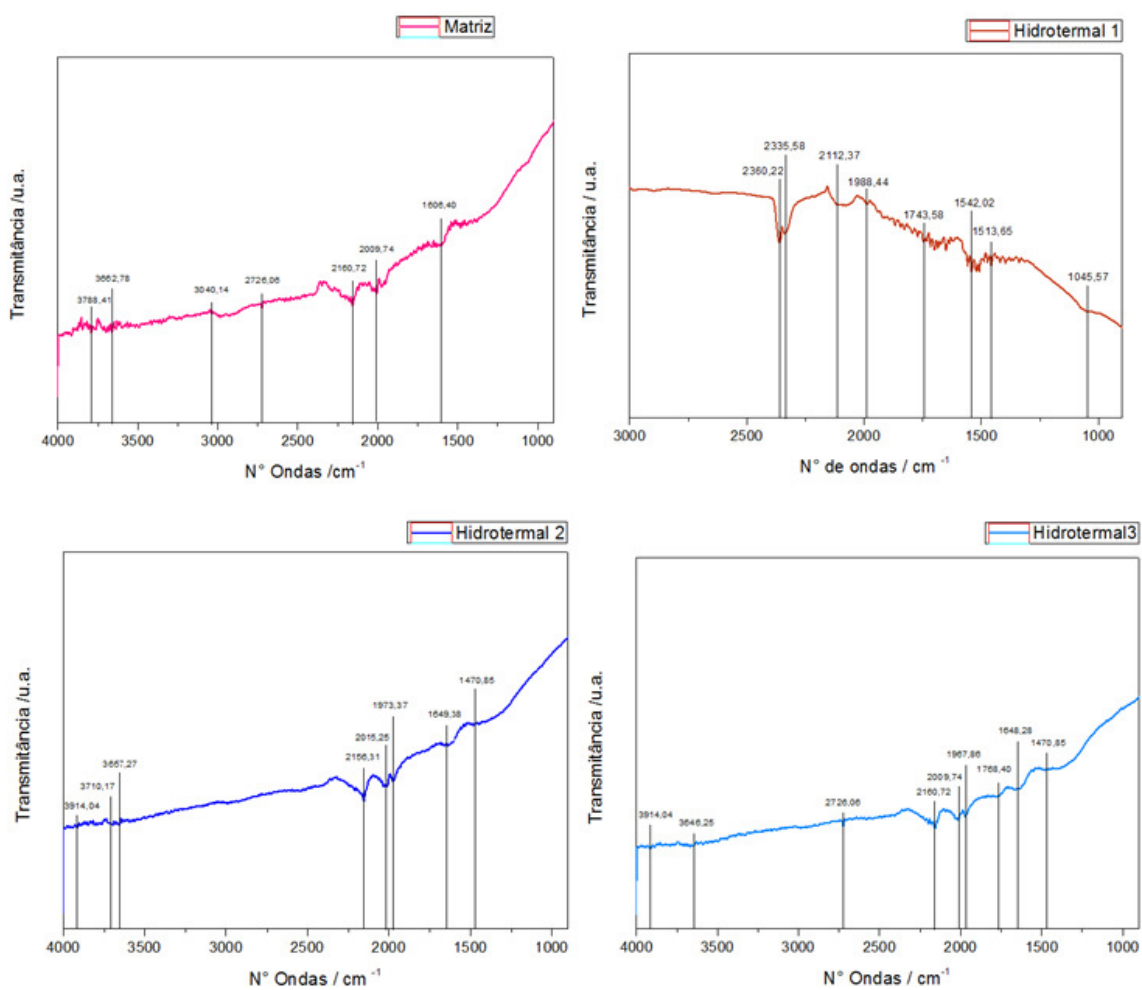


Figura 4. Análise de Espectroscopia na região do infravermelho no carvão de coco

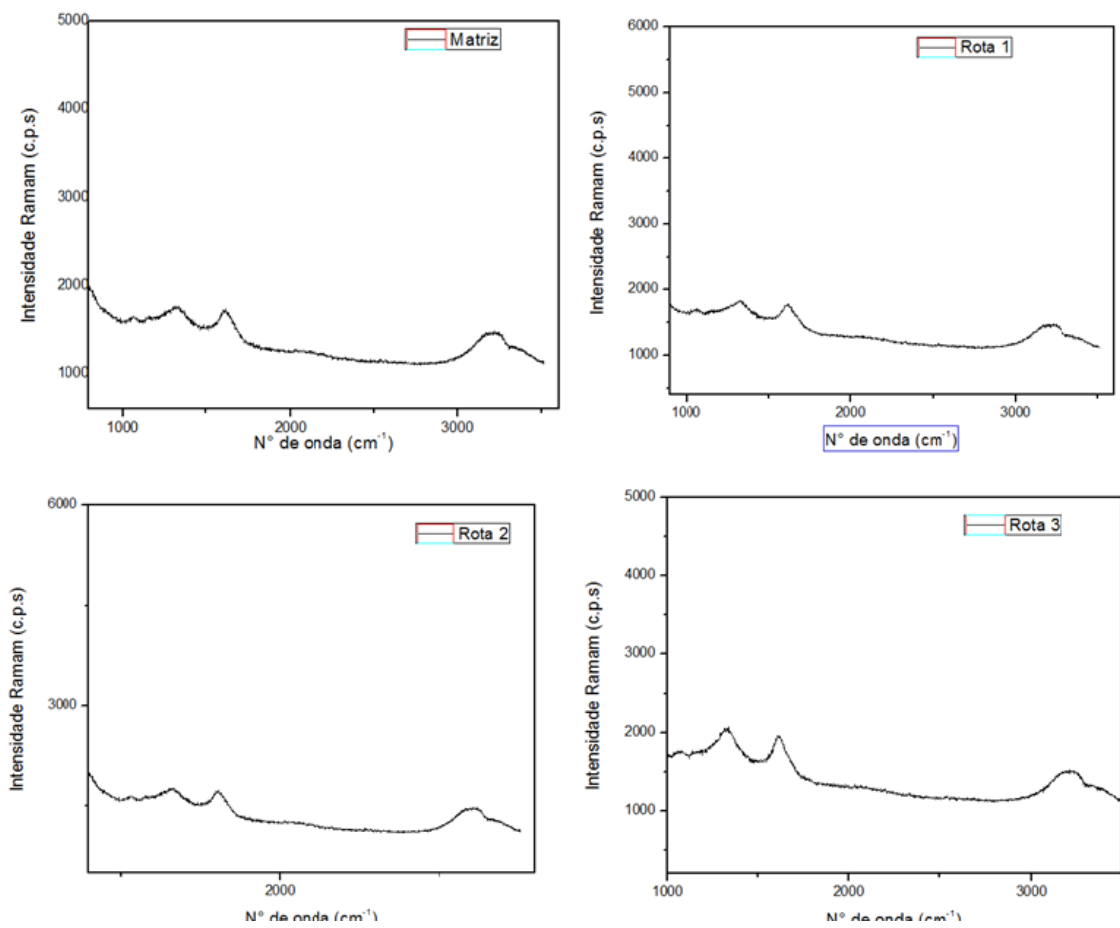


Figura 5. Análise de Espectroscopia RAMAM



TRATAMENTO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO COM A UTILIZAÇÃO DE SOLVENTES E MATERIAIS ADSORVENTES



TREATMENT OF LUBRICATING OIL USED WITH THE USE OF SOLVENTS AND ADSORBENT MATERIALS

ROSA, Mirna Sales Loiola^{1*}; SILVA, Ives Brian Campelo Leite¹; ARAÚJO, Neyzon Talles Matos¹; FIGUEIREDO, Francisco Cardoso¹; SANTOS JUNIOR, Jose Ribeiro dos¹

¹Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella - Bairro Ininga -, cep 64049-550 , Teresina, Piauí, Brasil
(fone: +55 86 3215-5525; fax: +55 863215-5526)

e-mail: mirnasales01@hotmail.com

Received 09 December 2017; received in revised form 07 February 2018; accepted 07 February 2018

RESUMO

O desenvolvimento das atividades humanas nos setores industriais e de transportes tem destinado os óleos lubrificantes usados e contaminados (OLUC) em aterros sanitários, águas superficiais e subterrâneas. Outra alternativa é a incineração, que libera altas concentrações de HPA's (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), dioxinas na atmosfera e o rerrefino. Dentre essas destinações, a única adequada é o rerrefinamento que recupera as propriedades iniciais e reutiliza o óleo. Com base na literatura, o processo de rerrefinamento utilizando as etapas de extração e adsorção é eficaz, de baixo custo, tornando o produto apto a entrar na cadeia produtiva novamente. Então, esta revisão destaca o processo de recuperação do óleo base, a partir da extração com solvente e materiais adsorventes e as caracterizações do óleo novo, OLUC e óleo recuperado por espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e análise térmica.

Palavras-chave: OLUC, rerrefinamento, extração e adsorção.

ABSTRACT

The development of human activities in the industrial and transport sectors has increased the contamination of water bodies by the release of used and contaminated lubricating oils used and contaminated (OLUC). To contain such contaminations, the process of re-refining the OLUC has been used worldwide to recover the base oil. Based on the literature, this process using the extraction and adsorption steps is effective, low cost, making the product able to enter the production chain again. So, this review highlights the recovery process of the base oil, from the extraction with solvent and adsorbent materials and the characterizations of the new oil, OLUC and oil recovered by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and thermal analysis.

Keywords: OLUC, re-refining, extraction and adsorption.

INTRODUÇÃO

O aumento populacional vem impulsionando o desenvolvimento descontrolado das múltiplas atividades humanas nos setores industriais e de transportes e consequente utilização de óleos lubrificantes seja ele de base mineral ou sintética (GAVRILESCU *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2016; SENAPATI *et al.*, 2000).

O óleo lubrificante é o fluido mais importante para todos os tipos de veículos e máquinas, antecedido apenas dos combustíveis (BRESSANI *et al.*, 2006; TSAI, 2011). Estima-se que o Brasil utiliza cerca de 1.520.000 m³ de óleo lubrificante por ano, como consequência da industrialização do país e da elevada frota de veículos (SILVEIRA *et al.*, 2010). O seu componente principal é o óleo base refinado a partir de petróleo bruto ou sintetizado em laboratório, onde suas características são controladas misturando-o á aditivos, tais como, partículas metálicas (Zn, Cd, Cr, Pb, Fe), polímeros poli-alfa-olefinas (PRIOLA *et al.*, 1985), poli-isobuteno, dentre outros, para neutralizar os ácidos gerados durante a combustão e reduzir a reação de oxidação (SILVEIRA *et al.*, 2006; MELO e SOUZA, 2015; HU *et al.*, 2017).

No entanto, o lubrificante sofre várias alterações por degradação e contaminação após certo tempo de uso recomendado pelos fabricantes, como por exemplo, produção de ácidos orgânicos (YANG *et al.*, 2016), cetonas (YAO *et al.*, 2016), compostos aromáticos polinucleares de viscosidade elevada e potencialmente cancerígenos (OSMAN; SAYED e TAMAN, 2017) e com isso há a redução do desempenho de máquinas e motores (THOENES, 1975).

Uma vez não usados são descartados muitas vezes de forma inadequada em corpos hídricos, gerando graves danos ambientais, pois o óleo produz uma barreira na parte sobrenadante, impedindo a oxigenação e a passagem dos raios solares e, consequentemente, esgotando a capacidade de fotossíntese e sobrevivência dos seres aeróbios (SINGH *et al.*, 1997). Além disso, podem ser queimados de forma não controlada, liberando altas concentrações de HPA's (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e dioxinas na atmosfera, altamente tóxicos e cancerígenos (KUCZENSKI *et al.*, 2014; WILLING, 2001).

Para evitar tais contaminações, a única destinação adequada dos óleos lubrificantes usados é a regeneração das propriedades iniciais e reutilização por rerrefino (HAMAD; *et al.*, 2005; KULKARNI e RATHOD, 2014).

Segundo o artigo 3 da resolução número 362/05 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2005), o rerrefinamento trata-se da categoria de processos industriais de remoção de contaminantes, produtos de degradação e aditivos dos óleos lubrificantes usados ou contaminados (OLUC), conferindo aos mesmos características de óleos básicos, conforme legislação específica (SRIVASTAVA, 2014). Este processo vem sendo muito utilizado por fabricantes de aditivos e formuladores desse tipo de óleo devido à diminuição das reservas mundiais de petróleo e preocupações ambientais (LUNA *et al.*, 2011; KHAN *et al.*, 2016).

No entanto, o processo de rerrefinamento utilizado pelas indústrias são muito demorados, utilizam bastante energia e reagentes nas etapas de homogeneização, caracterização e segregação das amostras de óleo usado, desidratação e obtenção de hidrocarbonetos leves, tratamento químico ou extração, recuperação dos solventes/catalisadores e clarificação do óleo lubrificante contaminado (BU *et al.*, 2013; CARRETEIRO e MOURA, 1975; DHABHAI *et al.*, 2016; KUCZENSKI *et al.*, 2014; LAM; RUSSELL; CHASE; 2010).

A fim de reduzir a quantidade de energia e de reagentes nas etapas do processo de tratamento do óleo lubrificante, pode-se utilizar a extração com solventes orgânicos com até quatro átomos de carbonos, como, acetona, butanol (HAMAD, AL-ZUBAIDY e FAYED, 2005), acetato de etila, dentre outros (MOHAMMED *et al.*, 2013; COSTA *et al.*, 2010) que precipitam os contaminantes. Entretanto, o processo de extração por si só não é tão eficaz no processo de remoção dos contaminantes do óleo (CASTRO e CASTRO, 2010). Logo, também é utilizado o processo de adsorção por materiais adsorventes locais, tais como, argilas ácidas (SALEM, SALEM e BABAEI, 2015), carvão ativado (CHTOUROU, FRIKHA e TRABELSI, 2006) e celulose (YIN *et al.*, 2017) para adsorver corantes dissolvidos nos OLUC's garantindo o clareamento do óleo e um atrativo para ser comercializado (ALI, RIPIN e AHMAD, 2010; FILHO *et al.*, 2010).

Com base nisso, o objetivo principal desta revisão é apresentar e discutir os artigos mais recentes que utilizam solventes e materiais adsorventes naturais no processo de rerrefinamento de OLUC e a caracterização dos óleos lubrificantes.

DESENVOLVIMENTO OU MATERIAL E MÉTODOS OU PARTE EXPERIMENTAL

CONTAMINANTES DO OLUC

O OLUC é um produto perigoso que contém contaminantes, tais como, metais tóxicos como o chumbo e cádmio e metais de aditivação como cálcio e zinco (MELO e SOUZA, 2015; ROCHER *et al*, 2004). Além disso, ficam contaminados com água, partículas sólidas, poeira e resíduos de desgaste, combustíveis e frações de combustível, carbono, fuligem, lama, glicol, componentes de nitratação e de sulfatação (WAGNER; LUTHER e MANG, 2001).

É importante ressaltar que à medida que aumenta a distância percorrida pelo veículo, também aumenta a concentração de radicais livres e a sua taxa de degradação. Logo, os aditivos são degradados, a partir de cerca de 6000 km percorridos pelo veículo (SRIVASTAVA, 2014).

Os aditivos misturados aos óleos lubrificantes básicos para formar o óleo lubrificante acabado, segundo a Petrobrás (2017), são: dispersantes, succinimidas polialquênicas, polímeros de hidrocarbonetos contendo grupos polares, polimetacrilatos contendo nitrogênio, sulfonato de metal sódio, magnésio, cálcio ou bário, (SRIVASTAVA, 2014) detergentes sulfonados, salicilatos e fenatos de metal sódio, magnésio, cálcio ou bário (MANGAS, SOGORB e VILA NOVA, 2014) detergentes alcalinos (sulfonados, salicilatos e fenatos de metal magnésio, cálcio ou bário), antioxidantes, ditiofosfato de zinco, fenóis e aminas aromáticas, sulfetos orgânicos, fosfitos orgânicos, derivados orgânicos de cobre (RASBERGER, 1997), passivadores de metais (ditiofosfato de zinco, sulfatos orgânicos, fenatos metálicos, compostos orgânicos nitrogenados), antiespumantes (polímeros do silicone, polimetacrilatos), anticorrosivos (ditiofosfato de zinco, detergentes alcalinos, ditiocarbamatos metálicos, terpenos fosforados ou sulfurados, ácidos succínicos de alquenila, fenóis de alquila propoxilatos ou etoxilatos, imidazolinias),

antiferrugem (sulfonados de metal, ácidos graxos, amina), agentes de oleosidade (ácido oleico e óleo de banha), agentes antidesgaste, como por exemplo, ditiofosfato de zinco, álcool – ditiocarbamatos, tri-cresil-fosfato, derivados orgânicos de cálcio, magnésio, zinco, cádmio, níquel, vanádio, selênio (COLEMAN, 2003), modificadores de fricção (bi-sulfeto de molibdênio, grafite), agentes de adesividade (poliisobutilenos, asfalto), emulsificantes (breu, sabões de ácidos graxos, ácidos sulfônicos, ácidos naftênicos, sulfonados de sódio), biocidas (compostos de formaldeídos, derivados orgânicos de cloro e mercúrio), demulsificantes (sulfonados de bário, cálcio e zinco), abaixadores de ponto de fluidez (polimetacrilatos, polialquiamidas, naftalenos alquilados, polímeros de copolímeros de alfa-olefinas), melhoradores de índice de viscosidade (copolímeros de olefinas, copolímeros de estireno-dieno hidrogenado, polialquil metacrilatos), corantes, compostos orgânicos nitrogenados, tais como, anilinas e azocompostos (CHEN *et al*, 2004; TAGAWA *et al*, 2012).

Dentre os aditivos, os compostos orgânicos produzem contaminantes quando são expostos a altas temperaturas e pressões, pois sofrem oxidação na presença de oxigênio (SANTOS *et al*, 2004; RASBERGER, 1997; GATTO *et al*, 2007). Os contaminantes formados são os óxidos de nitrogênio (NO, NO₂ e N₂O₄) que reagem com a água e produzem ácidos de elevado peso molecular formando uma lama ou borra ácida que precipita (PARENAGO e BAKUMIN, 1997; EMAM e SHOAI, 2011).

Os óxidos de enxofre, tais como, SO₂ e SO₃ são subprodutos da oxidação do enxofre em combustível que são formados durante a combustão bem como a oxidação de aditivo (SHIUNG; RUSSELL e CHASE, 2010). Estes compostos reagem com a água formada durante a combustão e produzem ácidos inorgânicos, como por exemplo, o ácido sulfúrico, aumentando a produção de borra ácida no óleo degradado (SUEN; WARD e MILLER, 2012).

Os produtos de oxidação dos compostos orgânicos de óleo de motor também correspondem à formação de materiais oxigenados, tais como, compostos hidroxila, principalmente de ácidos carboxílicos, compostos carbono-oxigênio que inclui grupos carbonila, hidroxila e compostos de éter (PAWLAK; RAUCKYTE e OLOYEDE, 2008; JHA, 2005;

ZZEYANI *et al*, 2017). Como também, a formação de fuligem durante uma reação de queima entre a mistura de combustível e ar, alterando a viscosidade do óleo (SRIVASTAVA, 2009; BOUGHTON e HORVATH, 2004).

RERREFINAMENTO POR DESTILAÇÃO

A tecnologia de recuperação do óleo base (rerrefinamento) começou em 1935, mas somente nos últimos 20 anos, tecnologias de rerrefinação foram desenvolvidas (WAGNER, LUTHER e MANG, 2001). Este processo é a melhor opção para a recuperação do óleo útil a partir do óleo usado descartado, uma vez que recupera os hidrocarbonetos que não sofreram com processos de degradação e elimina os contaminantes do OLUK (SANTOS, 2011).

Segundo, Guimarães (2006), o processo de rerrefinamento utilizado no Brasil estão basicamente relacionados a operações de destilação e tratamentos químicos pela adição de ácido sulfúrico e argilas ácidas, fortemente redutores para promover a remoção de corantes do OLUK (CAREY, 2013; MENZEL; LINDNER; NIRCHL, 2012). A desvantagem do processo de rerrefinamento realizado pelas industriais brasileiras está na exigência de diversas etapas, além disso, na produção de borra ácida, fazendo com que a obtenção do produto desejado seja demorada (SONG *et al*, 2010).

RERREFINAMENTO POR TECNOLOGIA ULTRASSOM

A tecnologia de ultrassom no processo de rerrefinamento de OLUK acontece apenas com a utilização de solventes e ondas ultrassônicas. A incorporação do solvente ao óleo lubrificante usado é feita em banho termostatizado e a extração do óleo acontece sob ondas ultrassônicas de baixa frequência (37 e 80 KHz) em banho de ultrassom (SOUZA, 2015; POVEDANO e CASTRO, 2013).

RERREFINAMENTO POR EXTRAÇÃO DE SOLVENTE COM MEMBRANA

De acordo com Yoshiie (2012), a recuperação de óleo base do OLUK pode ser realizado por extração de solvente com membrana de borracha. Neste processo, o solvente orgânico é circulado em circuito fechado, levando a uma economia de recursos

(GUIMARÃES, 2006). O resíduo consiste apenas em impurezas no óleo lubrificante de resíduos, tais como partículas suspensas, gotículas aquosas, fuligem e alcatrão, levando a uma redução de resíduos. Este processo também inclui uma destilação fracional inferior a 100 ° C para separar o solvente orgânico dos óleos. O filme de borracha é utilizado como membrana, cuja estrutura de rede de polímero funciona como filtro para separar as impurezas do óleo dissolvido em solvente (AKIMOTO; IIDA; SATO, 2007).

RERREFINAMENTO POR MISTURA DE SOLVENTES POLARES

Rincon; Canizares; Garcia (2005), propuseram um método eficaz de recuperar óleo base a partir de OLUK é com a utilização da mistura dos solventes polares: metilacetona (MEK) e 2-propanol com uma proporção 2-propanol/MEK de 3 g/g. No entanto, somente esta mistura de solventes ainda não conseguiu remover completamente os metais e os produtos de oxidação, sendo necessário também a adição de pequenas quantidades de KOH (de 1 a 7 g/kg de solvente).

RERREFINAMENTO POR ÁCIDO ACÉTICO

De acordo com Hamawand; Yusuf; Rafat (2013), a reciclagem de óleos de motores usados pode ser realizada com ácido acético. Esse processo fornece ao óleo reciclado o potencial para ser reutilizado nos motores dos carros depois de adicionar os aditivos necessários. A vantagem de usar o ácido acético é que ele não reage ou reage apenas ligeiramente com os óleos de base. Após a adição de 0,8% em volume de ácido acético ao óleo usado, foram separadas duas camadas, um óleo transparente de cor vermelha escura e uma lodo escuro preto na parte inferior do recipiente (NING *et al*, 2009).

RERREFINAMENTO POR SOLVENTES E MATERIAIS ADSORVENTES

O solvente é usado na etapa de extração do processo de rerrefinamento do OLUK, para separar os aditivos e subprodutos de envelhecimento que contaminam o óleo (ZUBAIDY e ABOUELNASR, 2010). Uma vez realizada, não é necessário o tratamento químico por ácido sulfúrico. Entretanto, o processo de extração não retém a cor e o odor dos

contaminantes do óleo, sendo necessária também no processo a utilização de materiais adsorventes (MORAIS *et al*, 2013; PATRICIO, HOTZA e JÚNIOR, 2014; SANTOS, 2011).

Boa parte dos artigos revisados utilizou vários solventes isolados ou misturados em diversas proporções com o óleo contaminado para determinar o rendimento do óleo base e em seguida fez o uso de materiais adsorventes, como pode ser visto na tabela 1.

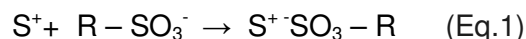
Na Tabela 1, observa-se que o melhor rendimento de óleo base foi na proporção 3:1 de solvente para óleo. Além disso, segundo os estudos de MOHAMMED *et al*, 2013, MARTINS *et al*, 2012 e DURRANI, PANHWAR e KAZI, 2011, o melhor processo de extração foi utilizando o solvente 1-butanol e para o acabamento do óleo lubrificante o uso de argilas ativadas com ácido (GHOUTI e ATOUM, 2009).

Boa parte dos artigos revisados utilizaram as argilas do grupo das esmectitas (montmorilonita, beidelita, bentonita, dentre outros) na forma natural e ativada com ácido. Esse grupo de argilas é conhecido como "argilas clareadoras" ou "argilas adsorventes", devido à sua estrutura lamelar, que proporciona elevadas áreas superficiais específicas (ERRAIS *et al*, 2011; SALEM; SALEM e BABAEI, 2015). Uma vez tratada com ácido, aumenta a eficiência do processo de adsorção de corantes.

A fórmula estrutural das esmectitas é do tipo, 2:1, isto é, são constituídos por duas folhas ou lamelas tetraédricas de silicato, e uma lamela central octaédrica do tipo Gibbsita ($Al_2(OH)_6$) e pode ser representada conforme a figura 1.

No processo de rerrefinamento, o pH do adsorvente, afeta a adsorção da cor e odor do óleo contaminado. A maioria dos estudos da Tabela 3 mostrou que a quantidade de adsorção é maior em argilas ativadas com ácido do que as argilas naturais. Isso acontece devido a protonação dos grupos hidroxila (OH^{+1}) da superfície do material adsorvente em meio ácido, pois a superfície protonada garante o processo de adsorção física por atração eletrostática com o contaminante; Já os grupos desprotonados (OH^{-1}) garantem adsorção química por ligação covalente e/ou de hidrogênio com o contaminante. O mecanismo de adsorção por atração eletrostática entre a superfície adsorvente (S^+) e o corante ($R - SO_3^{-1}$)

contaminante do óleo mineral pode ser ilustrado conforme a Equação 1. (MITROPOULOS *et al*, 2012):



Uma vez tratado, o OLUC possui todas as características necessárias para ser aditivado e voltar a ser comercializado (WILING 2001). Entretanto, a verificação das características dos óleos básicos far-se-á mediante o emprego das Normas Brasileiras Registradas-NBR e dos métodos da American Society for Testing and Materials – ASTM (SIMEPETRO, 2017).

Na Tabela 2, apresentam-se os resultados das caracterizações físicas e químicas, tais como, cor, viscosidade cinemática (cSt) a 40°C (Visc. 40 °C), viscosidade cinemática (cSt) a 100°C (Visc. 100 °C) e teor de cinzas (% cinzas) dos óleos recuperados. Encontrados nos artigos referenciados e sua classificação segundo a Portaria ANP130, 1999.

A partir da Tabela 2, verificou-se que os óleos recuperados com solvente polar e materiais adsorventes nos artigos de Mohammed *et al*, 2013; Salem, Salem, Babaei, 2015; Zaky e Tawfik, 2011; Emam e Shoab, 2013, são classificados em neutro pesado RR, neutro médio, neutro leve e neutro pesado RR, respectivamente.

CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização, tais como, infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), RMN ^{13}C e análise térmica (termogravimetria e calorimetria), indicam os produtos da reação de oxidação e degradação térmica nas amostras de óleo novo, OLUC e óleo recuperado (OLIVEIRA *et al*, 2004).

Dentre os artigos revisados, apenas o trabalho de DINIZ, ALMEIDA e SANTOS, 2009, caracterizaram as amostras de óleos, conforme a Tabela 3.

No trabalho de DINIZ, ALMEIDA e SANTOS, 2009, eles propuseram que no espectro do óleo novo, OLUC e óleo recuperado a região em 723 cm^{-1} , 821 cm^{-1} e 1158 cm^{-1} correspondem a formação C-H para os grupos CH_2 e CH_3 ; Já em 1378 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} correspondem ao aparecimento de compostos

orgânicos oxigenados no OLUK, em 1600 cm^{-1} indicam a provável ligação C-C no óleo novo, OLUK e óleo recuperado, em 1705 cm^{-1} sugere a deformação axial de C-O de álcoois no OLUK, consoante a Tabela 4.

A degradação da amostra precisa ser complementada por outras técnicas que identificam a degradação da amostra, como por exemplo, a análise térmica por termogravimetria (BURGUERA *et al*, 2005).

A termogravimetria é uma técnica de caracterização que determina a massa da amostra em função da temperatura ou tempo (SANTOS *et al*, 2013); Já a termogravimetria derivada (DTG), consiste da derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) que também é registrada em função da temperatura ou tempo.

O trabalho de DINIZ, ALMEIDA e SANTOS, 2009, utilizaram a TGA/DTG para analisar a estabilidade térmica para estudar o perfil da decomposição e estabilidade térmica do óleo lubrificante usado em relação aos óleos recuperado e novo. O processo de decomposição térmica do óleo novo, OLUK e óleo recuperado com 1-butanol teve início na temperatura de $126,18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $45,83^{\circ}\text{C}$, $35,24$, respectivamente. Segundo HSU (2005), uma vez que o óleo novo apresentou a maior temperatura de início de degradação térmica em condições inertes, ele obteve a maior estabilidade em relação aos óleos usado e recuperado (GUAN *et al*, 2011).

CONCLUSÕES

Os estudos das literaturas mostraram que com o aumento populacional do planeta, houve um aumento na utilização de óleo lubrificante por ano e com isso o seu tratamento inadequado por queimadas descontroladas, liberando altas concentrações de HPA's (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e dioxinas na atmosfera, altamente tóxicos e cancerígenos.

Para conter esses poluentes todos os artigos revisados, utilizaram o processo de rerrefinamento por extração utilizando solventes e/ou adsorção utilizando materiais adsorventes naturais e/ou ativados, não tóxicos, de baixo custo, facilmente disponíveis na natureza. Além disso, boa parte dos resultados mostrou que a melhor proporção de solvente para óleo na

obtenção do óleo base foi a de 3:1 e que o acabamento do óleo base lubrificante depende de materiais adsorventes. Estes resultados foram corroborados em alguns artigos pelas técnicas de caracterizações dos óleos por FTIR e TGA/DTG.

REFERÊNCIAS:

1. Ali, W. M. S., Ripin, A & Ahmad, A. Adsorption of heavy metal from recovered base oil using zeolite. *Journal of Applied Sciences*, **2010**, 10, 2688-2692.
2. Akimoto, M., Iida, T & Sato, S. "Hydrothermal Dechlorination of Reclaimed Oil in a Continuous Packed-Bed Reactor", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **2007**, 40, 874-878.
3. Angulo, J. Regeneracion de Aceites Usados por Extraccion con Propano. *Ing. Quim.* **2002**, 153.
4. Ashcroft, J. M., Hartman, K. B., Mackeyevy, Hofmann, C., Pheasant, S. Alemany, L. B & Wilson, L. J. Functionalization of individual ultra-short single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, **2006**, 17, 5033 – 5037.
5. Boughton, B & Horvath, A. Environmental assessment of used oil management methods. *Environ Sci Technol*, v. 38, n. 2, p. 353–358, 2004.
6. Bressani, F. A., Silva, H. O., Nóbrega, J. A. Costa, L. M & Nogueira, A. R. A. Digestão de óleo lubrificante encapsulado em forno de microondas com radiação focalizada por adição de amostra ao reagente pré-aquecido. *Química Nova*, **2006**, 29, 1210-1214.
7. Bu, D. *et al*. Remediation of Used Motor Engine Oil Contaminated Soil: A Soil Washing Treatment Approach. *Civil & Environmental Engineering*, **2013**, 3.
8. Burguera, J. L., Burguera, M., Anton, R. E & Carrero, P. Determination of aluminum by electrothermal atomic absorption spectroscopy in lubricating oils emulsified in a sequential injection analysis system. *Talanta*, **2005**, 68, 179-186.
9. Carey, J. T., Galiano-roth, A. S., Wu, M. M & Haigh, H. M. Low sulfur and low metal additive formulations for high performance industrial oils. US patent 8,394,746, **2013**, March 12.
10. Carreteiro, R.P & Moura, C.R.S. *Lubrificantes e Lubrificação*. São Paulo: L.T.C. Editora S.A, **1975**, p.493.
11. Castro, R & Castro, G. D. M. Gerenciamento do óleo lubrificante usado para a logística reversa: uma análise nos postos de combustíveis na cidade de pederneiras. XXX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. **2010**, SP, Brasil.

12. Chtourou, M., Frikha, H. M & Trabelsi, M. Modified smectitic Tunisian clays used in the formulation of high performance lubricating greases. *Applied Clay Science*, **2006**, 32, 210-216.
13. Chen, C. S., Chen, X. H., Liu, T. G., Yang, D., Zhang, G & Yi, G. J. Chemical modification of carbon nano-tubes and tribological properties as lubricant additive. *Acta Chim Sin*, **2004**, 62, 1367-1372.
14. Coleman, K.S., Bailey, S.R., Fogden, S & Green, M. L. H. Functionalization of single-walled carbon nanotubes via the Bingel reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125, 8722 – 8723.
15. Conama, Resolução nº 362, de 23 de junho de 2005. Ministério do Meio Ambiente, 2005.
16. Costa, J, *et al.* Monitoring genetically modified soybean along the industrial soybean oil extraction and refining processes by polymerase chain reaction techniques. *Food Research International*, **2010**, 43, 301-306.
17. Ghouti, M. A & Atoum, L. Virgin and recycled engine oil differentiation: A spectroscopic study. *Journal of Environmental Management*, **2009**, 90, 187-195.
18. Guan, L., Feng, X. L., Xiong, G & Xie, J. A. Application of dielectric spectroscopy for engine lubricating oil degradation monitoring. *Sensors and Actuators A: Physical*, **2011**, 168, 22-29.
19. Guimarães, J. Rerrefino de óleos lubrificantes de motores de combustão interna pelo processo de ultrafiltração e adsorção. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2006**.
20. Durrani, H. A., Panhwar, M. I & Kazi, R. A. Re-Refining of Waste Lubricating Oil by Solvent Extraction. *Mehran university research journal of engineering & technology*, **2011**, 30, 237-246.
21. Diniz, P. I., Almeida, A & Santos, J. C. O. Recuperação de óleos lubrificantes usados usando solvente polar: 1-butanol. VI Congresso de Iniciação Científica de Campina Grande, **2009**.
22. Errais, E. *et al.* Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*, **2011**, 275, 74-81.
23. Emam, A. E & Shoaib, M. A. Re-refining of used lube oil, by solvent extraction and vacuum distillation followed by hydrotreating. *Petroleum & Coal*, **2013**, 55, 179-187.
24. Filho, A. L. J., Moura, M. G. L & Ramos, S. C. A. Liquid-liquid Extraction and Adsorption on Solid Surfaces Applied to Used Lubricant Oils Recovery. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **2010**, 27, 687 - 697.
25. Gatto, V. J., Elnagar, H.Y., Moehle, W. E & Schneller, E. R. Redesigning alkylated diphenylamine antioxidant for modern lubricant. *Lubrication Science*, **2007**, 19, 25-40.
26. Hamad, A., AL-zubaidy, E & Fayed, M. Used lubricating oil recycling using hydrocarbon solvents. *Journal of Environmental Management*, **2005**, 74, 153-159.
27. Higgins, I. J., Gilbert, P. D & Wyatt, J. Microbial degradation of oil in environment. *Studies Environmental Science*, **1981**, 9, 85.
28. Hsu, S. M. Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism. *Tribology International*, **2005**, 38, 305-312.
29. Hu, J. *et al.* Microscopic investigation on the adsorption of lubrication oil on microplastics. *Journal of Molecular Liquids*, **2017**, 227, 351-35.
30. Gavrilesco, M., Demnerova, K.; Aamand, J., Agathos, J & Fava, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, **2015**, 32, 147-156.
31. Guimarães, J. Refino de óleos lubrificantes de motores de combustão interna pelo processo de ultrafiltração e adsorção. 2006. 95p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2006**.
32. Jamil, M. S., ALI, W. M., Ripin, A & Ahmad, A. Metals removal from recovered base oil using chitosan biopolymers. *Journal of Applied Sciences*, **2010**, 21, 2725-2728.
33. Jha, M. K. Re-refining of used lube oils: an intelligent and eco-friendly option. *Indian Chem Eng*, **2005**, 47, 209-211.
34. Khan, R. *et al.* Production of diesel-like fuel from spent engine oil by catalytic pyrolysis over natural magnetite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2016**, 120, 493-500.
35. Kuczenski, B *et al.* Material flow analysis of lubricating oil use in California. *Resources, Conservation and Recycling*, **2014**, 93, 59-66.
36. Lam, S. S., Russell, A. D & Chase, H. A. Microwave pyrolysis, a novel process for recycling waste automotive engine oil. *Energy*, **2010**, 35, 2985-2991.
37. Luna, F. M. T. *et al.* Assessment of biodegradability and oxidation stability of mineral, vegetable and synthetic oil samples. Elsevier, *Industrial Crops and Products*, **2011**, 33, 579-583.
38. Mangas, I., Sogorb, M. A & Vilanova, E. Lubricating oil. *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, **2014**, 3, 670-676.

39. Martins, S. J. *et al.* Recovery of lubricants used in diesel engines using polar solvents: 1-butanol and 2-propanol. IX Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, **2012**.
40. Melo, M. L. S & Souza, J. R. de. Estudo do efeito de matriz na determinação de metais em óleos básicos rerrefinados por fluorescência de raios x por energia dispersiva. *Quím. Nova*, **2015**, 38, 614-621.
41. Menzel, K., Lindner, J & Nirchl, H. Removal of magnetite particles and lubricant contamination from viscous oil by High-Gradient Magnetic Separation technique. *Separation and Purification Technology*, **2012**, 92, 122-127.
42. Mohammed, R. R. *et al.* Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 220, 343–351.
43. Morais, V. S. *et al.* Cor ASTM: um método simples e rápido para determinar a qualidade do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura. *Quím. Nova*, **2013**, 36, 587-592.
44. Mitropoulos, C. A., Lazaridis, K. N & Kyzas, Z. G. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 189 – 190, 148 – 159.
45. Ning, X., Wenxiang, W., Pingfang, H & Xiaoping, L. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 171, 914 – 917.
46. Oliveira, J. C., Garcia, I. M., Gouveia, A., Vitor, E., Fernandes, V. J & Silva, A. J. Thermoanalytical and Rheological Characterization of Automotive Mineral Lubricants after Thermal Degradation. *Fuel*, **2004**, 83, 2393.
47. Osman, D. I., Sayed, K. A & Taman, R. A. Recycling of used engine oil by different solvent. *Egyptian Journal of Petroleum xxx*, **2017**.
48. Parenago, O. P & Bakumin, V. N. Problem of inhibiting the high temperature oxidation of hydrocarbon, additive 97. *Proceedings of Hungarian Chemical Society*, **1997**, 81–88.
49. Pasila, A. A biological oil adsorption filter. *Marine Pollution Bulletin*, **2004**, 49, 1006–1012.
50. Patricio, S. J., Hotza, D & Júnior, N. A. Adsorbent clays applied in vegetable oil clarification. *Cerâmica*, **2014**, 60, 171-178.
51. Pavia, L. D., Lampman, M. G., Kriz, S. G & Vyvyan, R. J. *Introdução à espectroscopia*. 4ª ed. Cengage Learning, **2010**.
52. Pawlak, Z., Rauckyte, T & Oloyede, A. Oil, grease and used petroleum oil management and environmental economic issues. *Achiv Mater Manuf Eng.*, **2008**, 26, 11–17.
53. PETROBRÁS, **2017**. Disponível em: http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistencia_tecnica/public/downloads/manual_tecnico_diesel10_assistencia_tecnica_petrobras.pdf> acesso em 20/10/2017.
54. Pires, A & Martinho, G. Life cycle assessment of a waste lubricant oil. management system. *International Journal of Life Cycle Assessment*, **2012**, 18.
55. Priola, A., Farrone, V., Arrighetti, S & MANCINI, G. Heterogeneous cationic catalytic systems suitable for the oligomerization of linear non-terminal olefins and a process for preparing said oligomers using said system. *European patent 0068554 B1*, **1985**.
56. Povedano, M. M. D & Castro, M. D. Ultrasound-assisted extraction and in situ derivatization. *Journal of Chromatography*. **2013**, 226– 234.
57. Rasberger, M. Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants. *Chemistry and Technology of Lubricants*, **1997**, 98–143.
58. Rincon, J., Canizares, P & Garcia, T. M. Regeneration of Used Lubricant Oil by Polar Solvent Extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 4373–4379.
59. Rocher, V., Azimi, S., Moilleron, R & Chebbo, G. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area. *Science of the Total Environment*, **2004**, 337, 223-229.
60. Salem, S., Salem, A & Babaei, A. A. Application of Iranian nano-porous Ca-bentonite for recovery of waste lubricant oil by distillation and adsorption techniques. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2015**, 23, 154-162.
61. Santos, O. C. J., Almeida, A. R., Carvalho, C. N. W. M., Conceição, M. M., Pequeno, G. M & Souza, G. A. Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa de óleo lubrificante automotivo recuperado usando o solvente metil-etil-cetona. 5ª Congresso Norte – Nordeste de Química, **2013**.
62. Santos, J. C. O., Santos, I. M. G., Souza, A. G., Sobrinho, E. V., Fernandes & Junior, V. J. Thermoanalytical and rheological characterization of automotive mineral lubricants after thermal degradation. *Fuel*, **2004**, 83, 2393-2399.
63. Santos, E. H. Síntese e Caracterização de Biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado. Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, **2011**.
64. Senapati, S. K., Jaiswal, A. K., Mookerjee, R. T., Mishra, A. K, Srivastava, S. P e Bhatnagar, A. K. A new quality compressor oil with anti-wear

- performance. Proceedings of the 2nd International Symposium on Fuels and Lubricant (ISFL),**2000**, 143–148.
65. Shiung, L. S; Russell, A. D & Chase, H. A. Microwave pyrolysis, a novel process for recycling waste automotive engine oil. *Energy*,**2010**, 35, 2985–2991.
 66. Silveira, E. L. C. *et al.* Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes. *Quím. Nova*, **2006**, 29,1193-1197.
 67. Silveira, E. L. C. *et al.* Determinação de metais em óleos lubrificantes, provenientes de motores de ônibus urbano, utilizando a FAAS. *Quím. Nova*, v. 33, n. 9, p. 1863-1867, 2010.
 68. Simepetro. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em<http://www.simepetro.com.br/wpcontent/uploads/2009/05/portaria_130.pdf> Acesso em 27 out. 2017.
 69. Singh, M. P., Ali, N., Tyagi, B. R., Srivastava S. P & Bhatnagar A. K. Biodegradable lubricants. Proceedings of the 1st International Symposium on Fuels and Lubricants,**1997**, 369–374.
 70. Song, G.,Seo, Y.,Pudasainee& D., Kim, I. Characteristics of gas and residues produced from electric arc pyrolysis of waste lubricating oil. *Waste Management*, **2010**, 30, 1230 – 1237.
 71. Souza, O. F. Desenvolvimento de método de extração-floculação por aplicação de ondas ultrassônicas em óleo lubrificante usado. Dissertação de Mestrado, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA - PPGEN UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO, **2015**.
 72. Srivastava, S. P. *Advances in Lubricant Additives and Tribology*. New Delhi: Tech Books International,**2009**, 365–368.
 73. Srivastava, S. P. *Developments in Lubricant Technology*. Lubricant additives and their evaluation, **2014**, 1^a ed., cap. 5, p.61.
 74. Srivastava, S. P. *Developments in Lubricant Technology*. Rerefining and recycling of used lubricating oil,**2014**, 1^a ed., cap. 18, p. 299.
 75. Suen, Y. F., Ward, J & Miller, T. Lubricating composition containing multifunctional borated hydroxylated amine salt of a hindered phenolic acid. US patent 8,334,242,**2012**.
 76. Tagawa, K., Shimomura, Y., Sawada, K., Takigawa, K., Yoshida, T., Mitsumoto, S., Akiyama, E., Shibata, J., Suda, S., Yokota, H., Hata, H.,Hoshino, H., Nakao, H & Konishi, S. Compressor oil composition, US patent 8,299,006, **2012**.
 77. Tatsumi, Y., Umehara, K & Lino, S. Antioxidant composition and lubricating oil composition containing same. US patent 2013,0184,190,**2013**.
 78. Thoenes, H. W. Safety aspect for selection and testing of air compressor lubricants. *Lubr Eng*,**1975**, 25, 409–411.
 79. Tsai, W. T. An analysis of used lubricant recycling, energy utilization and its environmental benefit in Taiwan. *Energy*,**2011**, 36, 4333-4338.
 80. Wagner, H &Luther, R. Mang, L. Lubricant base fluids based on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification. Elsevier,**2001**, 429-442.
 81. Vazquez-duhalt, R. Environmental impact of used motor oils. *Science Total Environment*,**1989**, 79.
 82. Willing, A. Lubricants based on renewable resources - an environmentally compatible alternative to mineral oil product. *Chemosphere*, **2001**, 43, 89-98.
 83. Yao, T. *et al.* The effect of environmental factors on the adsorption of lubricating oil onto expanded graphite. *Journal of Molecular Liquids*,**2016**, 218, 611–614.
 84. Yang, H. *et al.* Effect of water chemistry on the adsorption of lubricating oil on oxidized graphite. *Journal of Molecular Liquids*,**2016**, 219, 1157–1160.
 85. YIN, T.,ZHANG, X.,LIU, X&WANG, C.Resource recovery of Eichhornia crassipes as oil superabsorbent. *Marine Pollution Bulletin*,**2017**, 118, 267-274.
 86. Zakarian, J. A., Robson, R. J & Farrell, T. R. All-hydroprocessing route for high-viscosity index lubes. *Energy Prog*,**1987**, 7, 59–64.
 87. Zaky, T. & Tawfik, M. S. Production of lubricating base oil from slop wax by different subsequent refining techniques. *Fuel Processing Technology*,**2011**, 92, 447–451.
 88. Zhang, H., Tang, J., Wang, L., Liu, J., Guray, G. R & Sun, K. A novel bioremediation strategy for petroleum hydrocarbon pollutants using salt tolerant *Corynebacterium variabile* HRJ4 and biochar. *Journal of Environmental Sciences*, **2016**, 47, 7-13.
 89. Zubaidy, E. A. H & Abouelnasr, D. M. Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Safety and Environmental Protection*, **2010**, 88, 318–326.
 90. Zzeyani, S., Mikou, M., Naja, J & Elachhab, A.Spectroscopic analysis of synthetic lubricating oil. *Tribology International*, **2017**, 114,27-32.

Tabela 1 -Tipos de solventes, proporção solvente/óleo, rendimento do óleo base em porcentagem e seus respectivos materiais adsorventes.

Solventes	Proporção solvente/óleo	Rendimento do óleo base	Materiais adsorventes	Referências
<i>n</i> - hexano, 1-butanol, éter de petróleo, 1-hexanol, cloreto de tetra-carbono e acetona	1:1, 2:1, 3:1 e 4:1	94,9; 95,7; 96,3; 96,1	Casca de amendoim, casca de noz, casca de ovo e argila ácida	MOHAMMED <i>et al</i> , 2013.
nd	nd	nd	Quitosana	JAMIL <i>et al</i> , 2010.
nd	nd	nd	Bentonita de cálcio ácida	SALEM; SALEM; BABAEI, 2015.
1 – butanol	1:1 e 15:1	83,37% e 38,83%.	nd	DINIZ; ALMEIDA; SANTOS, 2009.
Tolueno, butanol e metanol (A), tolueno, butanol e etanol (B) e {tolueno, butanol e isopropanol (C)	1:1, 2:1 e 3:1	81,1; 70,1; 44,4.	Alumina ácida	OSMAN; SAYED; TAMAN, 2017.
N-metil-2-pirrolidona	3:1	80,08	nd	ZAKY e TAWFIK, 2011
nd	nd	nd	Capim-cana (<i>Phalaris arundinacea</i>), linho (<i>Linum usitatissimum</i> L.) ou fibra de cânhamo (<i>Cannabis sativa</i> L.)	PASILA, 2004.
nd	nd	nd	Nano – polietileno e micro poliestireno	HU <i>et al</i> , 2017.
1-butanol e 2-propanol	3:1	78,45 e 42,17	nd	MARTINS <i>et al</i> , 2012.
25% 2-propanol, 37% 1-butanol e 38% de butanona	2:1; 3:1, 4:1; 5:1; 6:1; 7:1 e 8:1	87,6; 86,52; 86,06; 85,73; 85,46; 85,9; 86,35.	Argila ácida	DURRANI; PANHWAR; KAZI, 2011.
Metil etil cetona	3:1; 5:1; 7:1	72,4; 76,8 e 74,2	nd	EMAM e SHOAI, 2013.

nd: não determinado

Fonte: autoria própria

Tabela 2. Características dos óleos básicos recuperados.

Cor	Visc. 40 °C	Visc. 100°C	%Cinzas	Classificação ANP, 1999.	Referências
0,12;0,25;0,15.	85, 80, 75.	11,1; 9,8; 10,7.	nd	Neutro pesado RR	MOHAMMED <i>et al</i> , 2013.
nd	nd	nd	nd	nd	JAMIL <i>et al</i> , 2010.
nd	46,5	7,4	nd	Neutro médio RR	SALEM; SALEM; BABAEI, 2015.
nd	nd	nd	nd	nd	DINIZ; ALMEIDA; SANTOS, 2009.
nd	nd	nd	nd	nd	OSMAN; SAYED; TAMAN, 2017.
nd	36,08; 33,49; 30,49.	5,75; 5,53; 5,28.	33,66; 34,69; 41,88.	Neutro leve	ZAKY e TAWFIK, 2011
nd	nd	nd	nd	nd	PASILA, 2004.
nd	nd	nd	nd	nd	HU <i>et al</i> , 2017.
nd	nd	nd	nd	nd	MARTINS <i>et al</i> , 2012.
nd	nd	nd	nd	nd	DURRANI; PANHWAR KAZI, 2011.
6	75,6	9,9	nd	Neutro pesado RR	EMAM e SHOAB, 2013.

nd: não determinado

Fonte: autoria própria

Tabela 3: Técnicas de caracterização dos lubrificantes.

Caracterização dos lubrificantes	Referências
nd	MOHAMMED <i>et al</i> , 2013.
nd	JAMIL <i>et al</i> , 2010.
nd	SALEM; SALEM; BABAEI, 2015
FTIR e TGA/DTG	DINIZ; ALMEIDA; SANTOS, 2009.
nd	OSMAN; SAYED; TAMAN, 2017.
nd	ZAKY e TAWFIK, 2011
nd	PASILA, 2004.
nd	HU <i>et al</i> , 2017.
nd	MARTINS <i>et al</i> , 2012.
nd	DURRANI; PANHWAR; KAZI, 2011.
nd	EMAM e SHOAB, 2013.

nd: não determinado

Fonte: autoria própria

Tabela 4: Representação das bandas características do óleo novo, OLUC e óleo recuperado e suas respectivas atribuições.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
723, 821 e 1158	Deformação C-H para CH ₂ e CH ₃
1378 e 1470	Compostos orgânicos oxigenados
1600	C-C
1705	C-O

nd: não determinado

Fonte: autoria própria

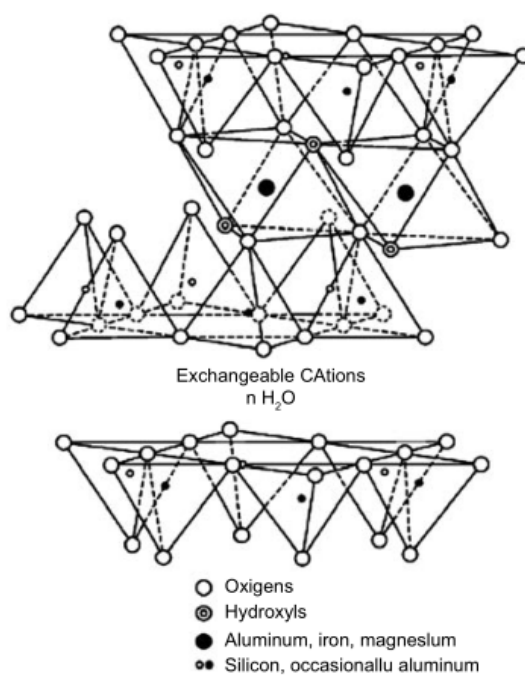


Figura 1. Representação da fórmula estrutural da esmectita.

Fonte: PATRÍCIO; HOTZA e JÚNIOR, 2014.



ELABORAÇÃO DE UM GUIA PARA RECUPERAÇÃO DE COMPONENTES DE PILHAS USADAS: UM PROJETO COM CONSCIÊNCIA AMBIENTAL E POSSIBILIDADE DE EXPLORAÇÃO DE CONCEITOS CIENTÍFICOS NO ESTADO DO TOCANTINS



ELABORATION OF A GUIDE FOR COMPONENTS' RECOVERY OF USED BATTERIES: A PROJECT WITH ENVIRONMENTAL CONSCIOUSNESS AND POSSIBILITY OF EXPLORATION OF SCIENTIFIC CONCEPTS IN THE STATE OF TOCANTINS

WOODLAND, Walmíria Costa¹; SILVA, Rogério Pinheiro¹; FRANCISCO, Wellington^{2*};

¹ Universidade Federal do Tocantins, Campus de Gurupi, Colegiado de Ciências Exatas e Biotecnológicas, R. Badejós, Lote 7, Chácara 69/72, Zona Rural, cep 77402-970, Gurupi – TO, Brasil
(fone: +55 63 3311 3504)

³ Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Av. Tancredo Neves, 6731, Bloco 6, cep 85867-970, Foz do Iguaçu – PR, Brasil
(fone: +55 45 3576 7309)

* Autor correspondente
e-mail: wellington.francisco@unila.edu.br

Received 15 September 2017; received in revised form 7 February 2018; accepted 7 February 2018

RESUMO

As pilhas são dispositivos eletroquímicos amplamente utilizados no mundo moderno. No entanto, o seu descarte não pode ser feito em lixo comum devido às características de corrosividade, toxicidade e reatividade. Embora existam leis que estabelecem uma destinação adequada, nem sempre isso é disponibilizado em todos os municípios do país. Nesse sentido, este artigo tem como objetivo apresentar um projeto de reciclagem de pilhas comerciais com a interação universidade-escola na vertente crítica da Educação Ambiental, culminando na elaboração de um guia procedimental de reciclagem. Nesse projeto, as pilhas foram obtidas em escolas públicas em Gurupi - Tocantins, após a realização de palestras para promover a conscientização ambiental sobre o assunto. Em seguida, elas foram abertas e os componentes zinco e pasta eletrolítica foram separados e tratados por métodos de lixiviação e precipitação até a formação de óxido de zinco, hidróxido de zinco, cloreto de zinco e óxido de manganês que oferecem menor risco para o meio ambiente. Por meio de análises térmicas e de difração de raios X foi possível caracterizar os produtos sintetizados, identificando a composição e a pureza dos compostos, evidenciando a recuperação dos componentes das pilhas coletadas. Tais resultados convergem com os princípios da Educação Ambiental crítica, em que a participação da sociedade é importante para desenvolver uma consciência ambiental sobre um problema ambiental local que por hora encontra-se esquecido no município.

Palavras-chave: Educação Ambiental, Reciclagem, Óxidos, Lixiviação, Precipitação.

ABSTRACT

Batteries are electrochemical devices widely used in the modern world. However, its disposal cannot be done in ordinary waste due to the characteristics of corrosiveness, toxicity and reactivity. Although there are laws that establish an adequate destination, this is not always available in all cities in the country. In this sense, this article aims to present a project of recycling commercial batteries with the university-school interaction in the critical aspect of Environmental Education, culminating in the elaboration of a procedural recycling guide. In this project, the batteries were obtained in public schools in Gurupi - Tocantins, after holding lectures to promote environmental awareness on the subject. Then they were opened and the components of zinc and electrolytic pulp were separated and treated by leaching and precipitation methods to the formation of zinc oxide, zinc hydroxide, zinc chloride and manganese oxide which offer less risk to the environment. By means of thermal analysis and X-ray diffraction it was possible to characterize the synthesized products, identifying the composition and the purity of the compounds, evidencing the components recovery of the collected cells. Such

results converge with the principles of Critical Environmental Education, in which the participation of society is important to develop an environmental awareness about a local environmental problem that is forgotten in the municipality.

Keywords: *Environmental Education; Recycling; Oxides; Leaching; Precipitation.*

INTRODUÇÃO

Pilhas são dispositivos eletroquímicos amplamente utilizados no mundo moderno, que fornecem energia para equipamentos convertendo energia química em energia elétrica (Afonso *et al.*, 2003; Rodrigues *et al.*, 2010). São constituídos por um ânodo e um cátodo – eletrodos negativos e positivos, respectivamente – e uma pasta eletrolítica, que é o sítio de todas as reações químicas que geram a corrente elétrica.

Devido às características de corrosividade, toxicidade e reatividade, as pilhas e as baterias são atualmente classificadas como resíduos perigosos de classe I, classe essa que abrange resíduos químicos perigosos, estimando-se que a cada pilha descartada inadequadamente em lixões ou aterros contamine cerca de um metro quadrado de solos (Silva *et al.*, 2011). Quando as pilhas são depositadas a céu aberto, seja em lixões e/ou aterros sanitários, elas sofrem efeitos corrosivos, ocasionando a liberação de espécies tóxicas, como os metais pesados presentes em seus constituintes (Afonso *et al.*, 2003; Rodrigues *et al.*, 2010).

Mesmo com a criação de resoluções CONAMA (atualmente nº 401/08) para estabelecer regras sobre descarte de pilhas e limites de metais pesados presentes nas mesmas, problemas ambientais relacionados a essa temática ainda são vivenciados (Brasil, 2015)⁴. Primeiro porque foram apenas estabelecidos limites para metais pesados e de alto risco como mercúrio, níquel e cádmio, geralmente presentes em quantidades minoritárias. No entanto, para os metais zinco e manganês, constituintes majoritários das pilhas comerciais e que também podem trazer danos ao ambiente quando em excesso, as resoluções não estabelecem limites (Macedo, Trindade, Soares, 2002).

Um dos pontos altos destas resoluções é que empresas comercializadoras de pilhas devem também disponibilizar coletores para

destinação final, a fim de possibilitar um descarte adequado para esses dispositivos (Brasil, 2015). No entanto, isso não faz parte de toda realidade brasileira, e tampouco da cidade de Gurupi.⁶

De acordo com o Plano Municipal de Resíduos Sólidos de Gurupi – TO, atualizado em 2013, quando se trata de pilhas e outros dispositivos eletrônicos, ainda “estão sendo feitos contatos para viabilizar a coleta e a disposição final ambientalmente correta, transportados para outros municípios”. Ou seja, atualmente não existe nenhum destino adequado para pilhas na cidade (Gurupi, 2015)⁶.

Nesse cenário, faz-se necessário a implementação de um meio de destinação adequada para estes dispositivos, além de viabilizar um possível tratamento dos constituintes majoritários. Para essa prática, a participação da sociedade e da universidade é importante, pois permite a criação de um sistema de coleta seletiva em trabalho conjunto sobre um problema ambiental local e conseqüentemente, possibilitando a geração de um plano de reciclagem de pilhas comerciais no município.

Para tal, é preciso que as ações desenvolvidas no planejamento de coleta e reciclagem de pilhas perpassem pela Educação Ambiental (EA) em uma vertente crítica. De acordo com Layrargues (2002) e Layrargues e Lima (2011), essa vertente crítica envolve a participação direta de toda a sociedade, buscando não apenas uma mudança ambiental, mas sim uma mudança ambiental por meio do compromisso social.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo apresentar um projeto de reciclagem de pilhas comerciais com a interação universidade-escola na vertente crítica da Educação Ambiental, culminando na elaboração de um guia procedimental de reciclagem de pilhas que possibilita a discussão e a aprendizagem de diversos conceitos químicos.

DESENVOLVIMENTO

O projeto iniciou-se com a realização de palestras intituladas “POR QUE RECICLAR AS PILHAS?”, ministradas nas escolas da cidade de Gurupi, Tocantins, em outubro de 2013 (Educandário Evangélico Ebenézer e Escola Estadual de Tempo Integral Girassol Presidente Costa e Silva, de ensino fundamental; Escola Estadual Ary Ribeiro Valadão Filho, de ensino médio). As palestras tinham como objetivos mostrar para a comunidade escolar (alunos e professores) os riscos para o meio ambiente gerados pelo descarte inadequado de pilhas, o valor social e ambiental de se realizar coletas seletivas e a importância que o projeto tem na arrecadação desses dispositivos para futuros procedimentos laboratoriais feitos na Universidade Federal do Tocantins (UFT) – Campus de Gurupi pelo curso de Química Ambiental, no intuito de minimizar os problemas ambientais.

Foram elaborados seis coletores de garrafa pet e cartolina, que tinham como “design” o formato de uma pilha e a frase “Recicle essa ideia!”, os quais foram espalhados nas escolas que receberam as palestras, juntamente com adesivos, a fim de uma maior divulgação do projeto.

Depois da arrecadação das pilhas foram realizados os procedimentos de abertura e separação de componentes. A abertura foi realizada de forma manual, separando os materiais de interesse – caneco ou chapa de zinco e sais de manganês para análise/recuperação. Os demais componentes das pilhas como plástico e componentes metálicos foram armazenados e enviados para reciclagem.

2.2. Sínteses de precursores do metal zinco das pilhas

Foram preparadas duas soluções de zinco adicionando-se 20,0g de zinco metálico, extraído das pilhas comerciais, em 120 mL de uma solução de ácido clorídrico concentrado 37%, até total dissolução. Os sólidos remanescentes foram removidos por filtração simples em papel de filtro.

Na primeira solução, gotejou-se lentamente com o auxílio de uma bureta de 25 mL uma solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/L (agente precipitante) até precipitação total, mantendo-se a solução sob agitação constante

durante todo o processo e mantendo o pH abaixo de 8,0 para evitar a dissolução do precipitado.

O precipitado obtido (hidróxido de zinco) foi filtrado em papel de filtro e lavado em pequenas quantidades de água por cinco vezes. Em seguida, este foi secado em estufa a 50°C e pesado em balança analítica. Parte desse precipitado foi pesado em uma balança analítica (5,0035g) e submetido a um tratamento térmico em mufla a 1200°C, durante 1h.

A segunda solução de zinco em ácido clorídrico preparada e filtrada foi submetida à evaporação até um volume de 1,0 mL para posterior cristalização em banho de gelo, obtendo-se assim outro precipitado (cloreto de zinco).

2.3. Sínteses de precursores da pasta eletrolítica das pilhas

Uma massa de 30,00 g de pasta eletrolítica extraída de pilhas comerciais foi adicionada a 48,04g de hidróxido de sódio em um cadinho de porcelana e submetidos a um tratamento térmico em mufla a 600°C por 5h. Após resfriamento, o sólido obtido foi solubilizado em água destilada até máxima dissolução.

Na solução resultante foram adicionadas gotas do agente redutor metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ – 0,1 mol/L) até uma mudança completa de coloração em temperatura ambiente. Após alguns minutos em repouso, a mistura foi filtrada em papel de filtro e o sólido obtido lavado cinco vezes com água destilada. O sobrenadante foi neutralizado com solução de ácido clorídrico e descartado.

O sólido obtido foi secado, pesado em balança analítica e teve então sua massa total submetida a tratamento térmico em mufla a 900°C por 4h.

2.4. Caracterização dos produtos sintetizados

As curvas de Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA) TG/DTA para os produtos de zinco foram obtidas em um analisador térmico simultâneo TG-DTA SDT 2960 da *TA Instruments*, com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, entre temperatura de 30-1000°C, em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min⁻¹, massa da amostra para o sólidos $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (7,4794 mg), ZnO (7,7636 mg) e ZnCl_2 (8,5615 mg), utilizando suporte de amostra aberto de α -alumina.

As curvas TG/DTA para os produtos do óxido de manganês foram obtidas em um analisador térmico simultâneo TG-DTA STA 449 F3 Júpiter® da Netzsch, com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, entre temperatura de 20-1400°C, em atmosfera oxidante de ar com vazão de 50 mL min⁻¹, massa de amostra sem prévio tratamento térmico de 34,760 mg e sólido após tratamento térmico de 35,706 mg, utilizando cadinho de platina com tampa e *washer*.

Os difratogramas de raios-X (XRD) foram obtidos em um equipamento Siemens D-5000, com radiação CuK α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), operando com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, fenda divergente 1,0 mm, fenda de coleta 0,2 mm, velocidade de varredura de 0,05 graus s⁻¹ em 2 θ e acumulação para leitura a cada 0,25 graus.

2.5. Atividade experimental na escola

Após a parte laboratorial ser concluída, retornou-se às escolas para a elaboração da atividade experimental “Moeda Dourada”. Este experimento consiste na reversão espontânea na superfície de uma moeda de cinco centavos de reais feita de cobre, primeiramente com zinco metálico (alterando a cor da mesma para prateado) e, posteriormente, por aquecimento, transformando a moeda prateada em dourada por meio da formação da liga metálica Zn-Cu conhecida como latão.

Nesta visita, os alunos da escola também tiveram a oportunidade de observar os produtos sintetizados e explorar as diferenciadas aplicações destes na sociedade. As atividades nas escolas foram encerradas com um questionário geral sobre a participação dos estudantes no projeto, assim como uma entrevista com a coordenadora para saber da importância do projeto para a escola e para os estudantes.

2.6. Elaboração do guia de tratamento de pilhas

O guia foi elaborado de acordo com os procedimentos utilizados e/ou desenvolvidos para abertura das pilhas, separação dos componentes, recuperação do zinco na forma de óxido de zinco ou hidróxido de zinco, além da metodologia para síntese de óxidos de manganês a partir da pasta eletrolítica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Da arrecadação e implantação de pontos de coleta

Ao todo foram coletadas 291 pilhas e 17 baterias, sendo a maioria das pilhas do tipo alcalinas ou de dióxido de manganês/zinco. Esta quantidade pode ser considerada satisfatória, uma vez que o tempo de arrecadação foi de aproximadamente um mês e se firmou parceria de início apenas com três escolas do município.

Este resultado realça a importância da realização das palestras nas escolas, em que a comunidade escolar se envolveu por inteiro na ação, não só nas coletas das pilhas, mas também na conscientização de não descartá-las inadequadamente, ou seja, engajaram-se em uma ação na perspectiva da mudança ambiental a partir do compromisso social da coleta seletiva (Layrargues, 2002; Layrargues e Lima, 2011; Layrargues, 2006).

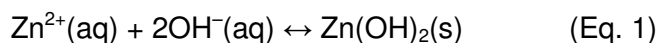
Ao abraçar esta causa, os envolvidos também praticaram os pressupostos sobre Educação Ambiental (EA) descrita no artigo primeiro da Política Nacional de Educação Ambiental, segundo o qual o indivíduo e a coletividade constroem valores sociais, conhecimentos, habilidades, atitudes e competências voltadas para a conservação do meio ambiente (Brasil, 2015).¹⁰

Além disso, a busca em prover um local de coleta seletiva de pilhas na cidade de Gurupi dentro das escolas reforça a ideia de EA com o compromisso social. Isso porque “propicia o desenvolvimento de uma consciência ecológica no educando, contextualizando-o a enfrentar também a padronização cultural, a degradação da natureza e a apatia política” (Layrargues, 2009) da gestão da cidade.

3.2. Da obtenção dos produtos sintetizados

3.2.1. Produtos de zinco

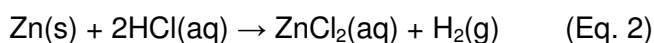
Na primeira etapa da síntese obteve-se um sólido branco granuloso, apresentando alta aderência em vidrarias, o que evidencia um produto com propriedades higroscópicas e com uma massa total de 34,0061 g. Trata-se do hidróxido de zinco, o qual a reação de síntese pode ser representada pela seguinte equação (Equação 1):



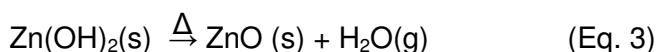
O precipitado obtido pode ser facilmente separado da solução mãe por meio de processo filtração, sendo a lavagem com água destilada utilizada para remover algumas impurezas durante a precipitação. Tais características indicam que as condições experimentais adotadas na síntese são adequadas para o desenvolvimento da precipitação de íons Zn^{2+} com os íons hidroxílicos. No entanto, devido à higroscopicidade apresentada pelo produto, o tempo de secagem do hidróxido é um pouco elevado.

O produto obtido no processo de cristalização da solução de zinco em ácido clorídrico foi um sólido cristalino branco com 0,9361 g de massa. O processo de evaporação provocado pelo aquecimento em placa aquecedora permitiu uma drástica redução do volume inicial da solução, fazendo com que o cloreto de zinco se cristalizasse no fundo do recipiente com auxílio de um banho de gelo.

O processo de resfriamento favorece a formação de cristais maiores, buscando diminuir as impurezas presentes no produto. A equação da reação (Equação 2) a seguir identifica o processo químico ocorrido:



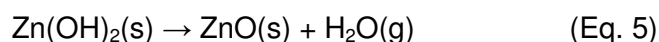
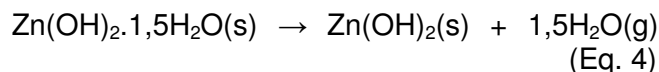
Já o sólido amarelado obtido a partir do tratamento térmico do hidróxido de zinco é resultado da decomposição térmica a altas temperaturas, o que gerou 2,4895 g de óxido de zinco, apresentado pela equação abaixo (Equação 3).



A caracterização dos três produtos precursores do zinco impuro das pilhas, no intuito de identificar a fórmula química de cada um, foi feita por análise térmica – para identificar as perdas de massas e a identidade térmica de cada processo – e por difração de raios-X. A Figura 1 apresenta as curvas de decomposição TG/DTA dos três produtos de zinco sintetizados.

A partir da análise da curva TG/DTA para o hidróxido de zinco foi possível identificar a fórmula mínima do produto como sendo $Zn(OH)_2 \cdot 1,5H_2O$ com pureza de 91,02 %. Observa-se que Figura 1a apresenta três perdas de massa, sendo as duas primeiras perdas, que se iniciam em 35 °C e perduram até 177,27 °C

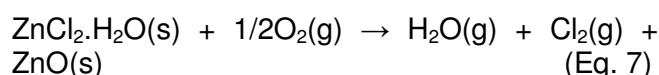
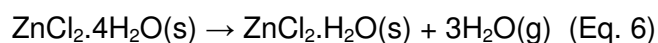
correspondentes ao processo de desidratação de uma molécula e meia de água (evento endotérmico) ligada superficialmente na estrutura do hidróxido de zinco. A terceira perda de massa, referente à água de constituição (evento endotérmico), se inicia em 400 °C e se estende até 513,6°C. O resíduo gerado foi identificado como óxido de zinco impuro. Estes processos térmicos podem ser representados pelas Equações 4 e 5.



Da análise da curva de TG/DTA apresentado na Figura 1b (óxido de zinco), pode-se observar que se trata de um composto estável termicamente, característica de óxidos metálicos, havendo apenas uma perda de 1,118% da massa inicial. Esta perda pode estar relacionada ou a pequena quantidade de água absorvida pelo composto da atmosfera ou a presença de impurezas no produto (pureza de ~98,88%).

Por meio das curvas TG/DTA do cloreto de zinco (Figura 1c), identificou-se a fórmula mínima como sendo $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$, observando-se duas perdas de massa. A primeira perda, que se inicia em 35 °C e termina em 318,18 °C, corresponde um processo de desidratação de três moléculas de água (evento endotérmico) ligada superficialmente na estrutura do $ZnCl_2$. A proposta de estrutura de $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$ é condizente com os resultados descritos por Yamaguchi, Hayashi e Ohtaki (1989) em relação as espécies hidratadas do $ZnCl_2$.

A segunda perda de massa é referente à perda de uma molécula de água seguida de uma de cloro gasoso (evento endotérmico), que se inicia em 431,82 °C e se estende até 581,82 °C. Estas reações podem ser visualizadas através das Equações 6 e 7.



A fim de confirmar o resultado obtido por TG/DTA, um padrão de cloreto de zinco ($ZnCl_2 \cdot 2H_2O$, marca Synth) foi comparado com o produto sintetizado e apresentado na Figura 1d. Pode-se observar uma diferença de 6,14% entre

o valor calculado e o experimental na segunda perda de massa, a qual pode ser explicada por dois fatores: impurezas presentes no composto sintetizado, evidenciado pelos patamares não constantes durante as perdas de massa na curva TG; e alta volatilidade do cloreto de zinco, que se volatiliza a 756 °C¹³, provocando uma diferença considerável entre a massa inicial e final.

Por outro lado, as semelhanças entre o padrão e o composto sintetizado indicam que este realmente se trata do cloreto de zinco, ambos apresentando similaridade entre as duas perdas de massa e o patamar do resíduo formado. O fato de que a curva TG do padrão apresenta os patamares das perdas bem definidos enquanto no produto sintetizado as perdas não são bem definidas pode estar relacionado a presença de impurezas.

Os difratogramas de raios-X dos produtos sintetizados de hidróxido de zinco, óxido de zinco e cloreto de zinco estão ilustrados na Figura 2.

Da análise do difratograma da Figura 2a observa-se que os picos de difração apresentam semelhanças com os picos de difração do padrão de Zn(OH)₂, identificados pelos espaçamentos d (hkl): (101), (103), (220), (105), (312), (215), (107), (332), (226), (008), (316), (118), (512), (336), (532), (613) e (630). Tais resultados indicam uma estrutura cristalina tetragonal para o Zn(OH)₂ sintetizado, de acordo com os resultados de Clark (1984).

Os picos bem estreitos e definidos indicam boa cristalinidade do produto, porém, como o composto sintetizado é hidratado e apresenta algumas impurezas, há a formação de picos adicionais no difratograma, influenciando na sua qualidade.

Através da análise por DRX da Figura 2b verificou-se a formação da fase hexagonal de ZnO do tipo wurtzita (Gusatti et al., 2011). Os picos de difração referentes aos espaçamentos d (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) e (202) são condizentes para esse tipo de estrutura cristalina, de acordo com o padrão ICSD Collection Code: 29272 (ICSD, 2007).

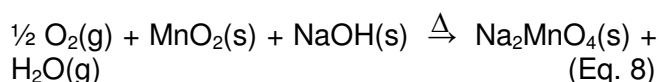
Os picos também são bem estreitos, o que indica um produto sintetizado de alta cristalinidade. Além disso, a ausência de picos adicionais indica que o ZnO sintetizado possui alta pureza. Assim, tais resultados apontam para uma boa alternativa de síntese do ZnO a partir

do tratamento térmico do Zn(OH)₂ e corroboram com o trabalho de Sabine e Hogg (1969).

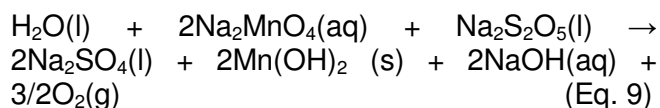
Ao analisar-se o difratograma da Figura 2c, encontram-se alguns picos de difração semelhantes ao padrão de ZnCl₂, podendo ser citados (110), (020), (120), (200), (121), (202), (212), (311), (213), (042), (412), (251) e (153), comparando-os com padrão estabelecido por ICSD Collection Code: 2459 (ICSD, 2007). Quanto a estrutura cristalina, é possível prever que o ZnCl₂ sintetizado apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica (Yakel e Brynstad, 1978), havendo uma desorganização cristalina no composto, proveniente de material amorfo presente. Além disso, podem-se notar alguns picos adicionais, possivelmente relacionados a impurezas contidas no composto.

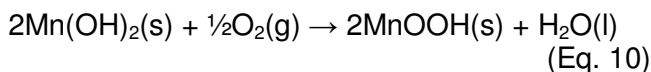
3.2.2. Produtos de manganês

A mistura de pasta eletrolítica com hidróxido de sódio submetida ao tratamento térmico resultou em um sólido preto com cristais azul-esverdeado nas laterais do cadinho, podendo ser facilmente solubilizado em água destilada, dando origem a uma solução límpida, de coloração verde e pH igual 12,16. Este sólido é o produto da reação entre o hidróxido de sódio e o óxido de manganês presente na pasta eletrolítica (Equação 8) na presença de oxigênio. Os íons manganatos são responsáveis pela coloração esverdeada e são estáveis em solução aquosa de pH altamente básico.¹

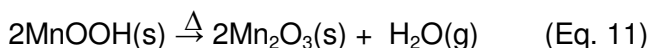


Com a adição do agente redutor metabissulfito de sódio, observou-se rapidamente o surgimento de uma coloração marrom terroso que, quando deixada em repouso, tornou-se límpida e transparente, com a deposição do sólido no fundo do recipiente. Este sólido é o produto da reação entre o agente redutor e o sal formado anteriormente – manganato de sódio, que levou à precipitação de hidróxido de manganês (Equação 9), que na presença de oxigênio e luz passa para a forma óxido de manganês hidratado (Equação 10). A separação do sólido do sobrenadante é facilmente obtida por filtração comum.





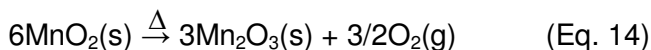
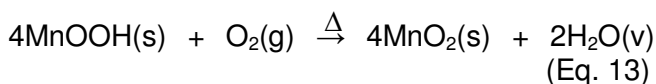
O óxido de manganês hidratado (massa total 29,84g), quando submetido ao tratamento térmico, perde moléculas de água, levando à formação de um óxido de manganês mais estável (Mn_2O_3 - 24,82g) na forma de um sólido preto (Equação 11). Todo esse processo apresenta cerca de 80% de rendimento na recuperação de dióxido de manganês.



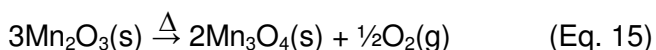
Ao se analisar o óxido de manganês hidratado termicamente (TG/DTA), podem ser observadas transformações que condizem com as equações das reações descritas em 11. Por exemplo, pode ser observada uma perda mássica de 14,5 % com temperatura de pico no sinal do DSC de 135,7 °C (Figura 3a). Perdas de massa em alta porcentagem (acima de 10%) em temperatura próxima a 100°C podem ser associadas à perda de água de hidratação e/ou substâncias voláteis. Neste caso, ocorreu um processo de desidratação de acordo com a equação 12.



Posteriormente, a amostra sofre uma perda mássica de 7,87 %, com duas temperaturas de pico de 549,1 e 769,4 °C. Esta perda é referente a duas transformações que acontecem simultaneamente, de acordo com as equações 13 e 14.



Na temperatura de 1236,6 °C a amostra sofre a última perda de massa que é possível visualizar nesta programação, com um valor de 1,71 %. Esta perda corresponde a liberação de oxigênio durante a conversão de óxido de manganês III para óxido de manganês II-III. Resultado similar também foi apresentado por Figueira e equipe (2008), que observou uma perda de 1,70% de massa referente à equação da reação 15.



Para análises da amostra de óxido de manganês III (sólido preto resultante do tratamento térmico em mufla do óxido de manganês hidratado) foi, primeiramente, observada uma perda mássica de 1,24 % com temperatura de pico no sinal do DSC de 121,5 °C (Figura 3b). Essa perda a baixa temperatura decorre da presença de algumas impurezas, que foram liberadas com o aquecimento. Posteriormente, a amostra sofre mais duas perdas mássicas de 2,72 e 1,93 %, com suas temperaturas de picos de 644,2 e 1238,1 °C. Estas perdas são referentes a perda de oxigênio durante a conversão de óxido de manganês III para óxido de manganês II-III, de acordo com a equação 15.

A partir dos resultados da caracterização por análise térmica é possível identificar a fórmula mínima do produto anterior ao tratamento térmico com sendo $\text{MnOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do produto posterior ao tratamento térmico como sendo Mn_2O_3 , este último apresentando 97,28% de pureza.

3.2. Da elaboração do guia operacional padrão para reciclagem de pilhas

Assumindo que a mudança social na EA perpassa pelo compromisso com a responsabilidade social, Layrargues (2009) aponta que é necessário uma reelaboração conceitual das estratégias de ação das práticas pedagógicas da EA. Nesta pesquisa apresentamos uma proposta de trabalhar a reelaboração conceitual em um ciclo contínuo, refletindo a mudança ambiental por meio da mudança social no tema reciclagem de pilhas, envolvendo a comunidade escolar e seus respectivos familiares e a comunidade acadêmica da cidade de Gurupi. Essa proposta de educação ambiental se encaixa na vertente crítica da EA, que tem como principal diferencial da corrente hegemônica da vertente conservadora a mudança social provocada pela sensibilização da problemática que se quer estudar (Dias e Bomfim, 2013).

Começamos com a ação de conscientizar e mobilizar os estudantes e professores das escolas da rede básica de ensino na cidade de Gurupi, sobre a problemática do descarte adequado das pilhas usadas, alertando sobre a falta de companhias de coleta na cidade. As palestras realizadas incentivaram a ação de coleta seletiva das pilhas, ressaltando os prejuízos causados ao meio ambiente quando

descartadas em lixo comum. A coleta seletiva foi o primeiro passo da inserção das escolas na participação direta da reciclagem e tentar, provisoriamente, criar uma estratégia de coleta seletiva devido à falta de pontos de coleta na cidade e região. A arrecadação de 291 pilhas apenas em um mês é um número considerável para um início de um projeto, porém, longe de ser suficiente para solucionar o problema.

O ciclo teve continuidade com as metodologias de sínteses, com a finalidade de produzir compostos de zinco e manganês a partir do material separado das pilhas: hidróxido de zinco, óxido de zinco, cloreto de zinco, e óxido de manganês, caracterizados por análise térmica e difração de raios-X.

A fim de promover uma maior visão do projeto aos estudantes das escolas participantes, foi promovido um retorno às escolas para a realização de atividades experimentais com os compostos sintetizados e caracterizados. Esse retorno vem a ressaltar a mudança ambiental com o compromisso social, pois se articulou discussões da relação entre o ser humano e a natureza, propiciando o desenvolvimento de uma consciência ambiental nos estudantes. A própria coordenadora de uma das escolas apontou que “Os alunos sabem da importância de não descartar (as pilhas) em qualquer lugar e de qualquer forma [...]”. Em outro momento, ela ressaltou que “Já está impregnado neles a importância de cuidar do meio ambiente [...] então eles tiveram vontade de saber o que foi feito [...]. Eu acho que é uma experiência boa, que é válida [...]”. Por fim, a coordenadora destacou que “A gente vê que os meninos têm certa consciência ambiental e acho que é um projeto que vem a somar”.

Mediante as próprias palavras da coordenadora, nota-se que tanto os estudantes como a escola enxergam a necessidade de ações que busquem a transformação social por meio da mudança ambiental. É justamente nesses aspectos que foi pertinente o retorno à escola, com atividades experimentais que demonstrem o que foi feito com a reciclagem das pilhas, além de propiciar mais uma atividade de aprendizagem.

De acordo com os próprios estudantes que participaram da atividade experimental, a maioria julgou a “participação pessoal e a participação da escola no projeto como importante e necessária, pois ensina a importância de reciclar as pilhas, de

conscientizar e preservar o meio ambiente” destacou um dos estudantes que participaram. A maioria dos estudantes também relata que participariam de outros projetos que visassem a mudança ambiental por meio da mudança social, pois “acharam interessante, legal, importante, divertido e necessário para a conservação do meio ambiente”.

No entanto, o projeto não acaba aí. A elaboração do guia procedimental para recuperação dos componentes de pilhas usadas permite que a comunidade acadêmica do Campus de Gurupi da Universidade Federal do Tocantins esteja envolvida diretamente na ação de tratamento de resíduos, tendo como consequência uma conscientização acerca da importância de não descartar dispositivos eletrônicos como pilhas e baterias inadequadamente, engajando assim uma ação na perspectiva da mudança ambiental a partir do compromisso social da coleta seletiva (Layrargues, 2002; Layrargues e Lima, 2011; Layrargues, 2006).

A participação da comunidade gurupiense continuará nesse projeto envolvendo a ação de depositar as pilhas usadas presentes em suas casas e trabalhos nos coletores criados e disponibilizados em escolas de ensino básico do município e também no campus universitário de Gurupi (Silva, 2015). A ideia de uma EA com compromisso social é promover a práxis do indivíduo que deposita a pilha no coletor e de que este material terá uma destinação final adequada, seja pelo tratamento realizado por estagiários no Laboratório de Química, ou pelo envio desses dispositivos para demais empresas (Layrargues e Lima, 2011; Layrargues e Lima, 2014). Para tal, pilhas serão coletadas na cidade de Gurupi e tratadas no Laboratório de Química da Universidade Federal de Gurupi, de acordo com o guia procedimental elaborado nesta pesquisa, apresentado no quadro 1.

CONCLUSÕES:

O projeto “POR QUE RECICLAR AS PILHAS?” possibilitou trazer à tona um dos principais pressupostos da Educação Ambiental (EA) Crítica: o compromisso socioambiental da comunidade.

Isso porque durante o projeto foi possível trabalhar em conjunto em prol do problema do descarte inadequado das pilhas usadas e

promover a práxis dos sujeitos participantes. Assim, a escola, juntamente com a sua direção e corpo docente abriram espaço para o desenvolvimento de atividades de conscientização e pontos de coleta a partir do coletor construído. Os estudantes fizeram seu papel em recolher suas pilhas e dos seus vizinhos para trazer para a escola. A universidade entrou com o conhecimento científico sobre a reciclagem, transformando seus componentes em outros produtos menos tóxicos ao mesmo ambiente e de fácil armazenamento.

Acredita-se que a elaboração do guia procedimental seja relevante para a continuidade das ações, uma vez que fornece orientações e procedimentos adequados para o processo de separação e reciclagem dos principais componentes químicos das pilhas comerciais.

AGRADECIMENTOS:

À UFT, às escolas participantes, ao CNPq pelo auxílio financeiro, à Netzsch do Brasil, ao Instituto de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul e ao Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), campus de Bauru e Araraquara pelas análises de caracterização.

REFERÊNCIAS:

1. Afonso, J.C., Barandas, A.P.M.G., Silva, G.A.P., Fonseca, S.G. *Quím. Nova*, **2003**, *26*, 573.
2. Rodrigues, M. A.; Silva, A. G.; Souza, D. A.; Filho, H. A. R.; Varao, L. H. R.; *Resumos do 15o Encontro Nacional de Ensino de Química*, Brasília, Brasil, 2010.
3. Silva, B. O.; Camara, S. C.; Afonso, J. C.; Neumann, R., Neto, A.A. *Quim. Nova*, **2011**, *34*, 812.
4. <http://www.mma.gov.br>, acessada em junho 2015.
5. Macedo, M.I.F., Trindade, R.B.E., Soares, P.S.M.; *Resumos do 19o Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Recife, Brasil, 2002.
6. <http://www.gurupi.to.gov.br>, acessada em julho 2015.
7. Layrargues, P.P.; *Resumos do 1o Encontro da Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade*, Indaiatuba, Brasil, 2002.
8. Layrargues, P.P.; Lima, G.F.C.; *Resumos do 6o Encontro "Pesquisa em Educação Ambiental"*, Ribeirão Preto, Brasil, 2011.
9. Layrargues, P.P. Em *Pensamento complexo, dialética e educação ambiental*; Loureiro, C.F.B.; Layrargues, P.P.; Castro, R.C.; orgs.; Cortez: São Paulo, 2006, cap. 4.
10. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9795.htm, acessada em junho 2015.
11. Layrargues, P. P. Em *Repensar a educação ambiental: um olhar crítico*; Loureiro, B. F. C.; Layrargues, P. P.; Castro, S. R.; Cortez: São Paulo, 2009, cap. 1.
12. Yamaguchi, T., Hayashi, S., Ohtaki, H., J. *Phys. Chem*, **1989**, *93*, 2620.
13. Wells, A. F.; *Structural Inorganic Chemistry*; Clarendon Press: Oxford, 1984.
14. Clark, M.A., Fejer, E.E., Couper, A.G., Jones, G.C. *Mineral. Mag*, **1984**, *48*, 267.
15. Gusatti, M.; Barroso, G. S.; Campos, C. E. M.; Souza, D. A. R.; Rosario, J. A.; Lima, R. B.; Milioli, C. C.; Silva, L. A.; Riella, H. G.; Kuhnen, N. C.; *Mat. Res*, **2011**, *14*, 264.
16. Sabine, M. T.; Hogg, S.; *Acta Crystallogr.* 1969, *25*, 2254.
17. Yakel, L.H., Brynestad, J. *Inorg. Chem*, **1978**, *17*, 3294.
18. Figueira, B.A.M., Angelica, R.S., Scheller, T. *Cerâmica*, **2008**, *54*, 193.
19. Dias, B. C.; Bomfim, A. M.; Em *9o Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências*, Águas de Lindóia, Brasil, 2013.
20. Silva, R. P.; *Monografia*, Universidade Federal do Tocantins, Brasil, 2015.
21. Layrargues, P.P., Lima, G.F.C. *Amb. & Soc*, **2014**, *17*, 23.

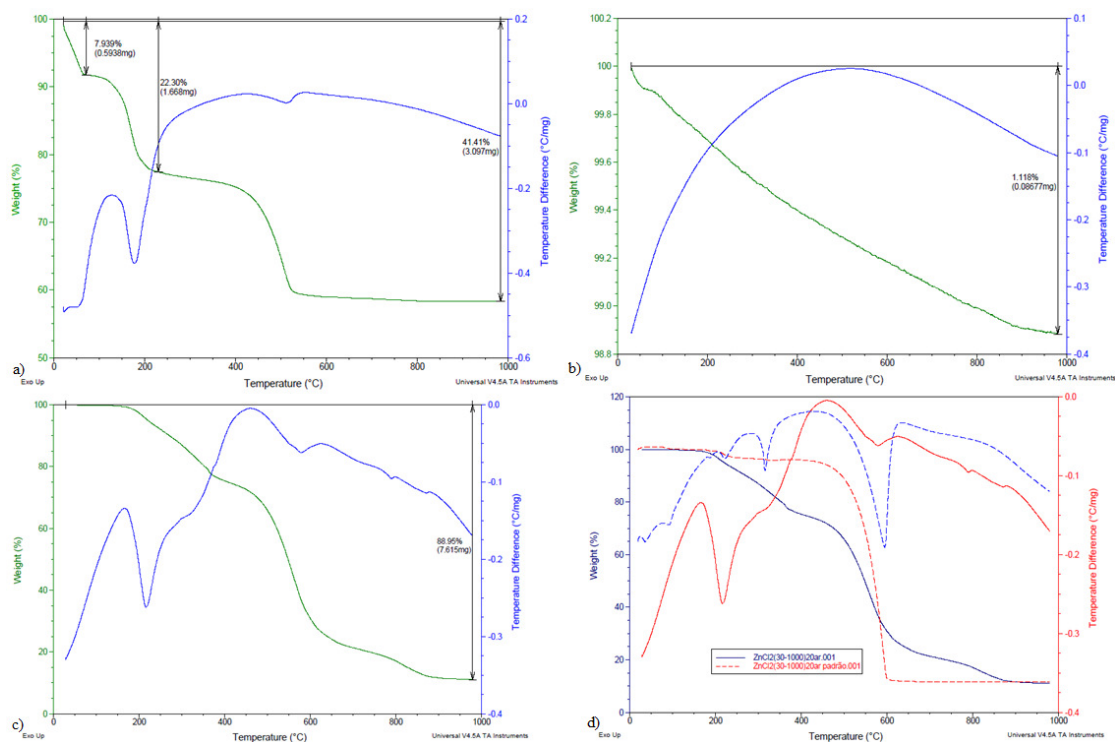


Figura 1. Curvas de TG/DTA obtida em razão de aquecimento de $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 100 mL min^{-1}), utilizando suporte de amostra aberto de α -alumina, para os compostos de zinco sintetizados: a) hidróxido de zinco; b) óxido de zinco; c) cloreto de zinco; d) Comparação entre uma amostra padrão de cloreto de zinco (vermelho) e a amostra sintetizada (azul)

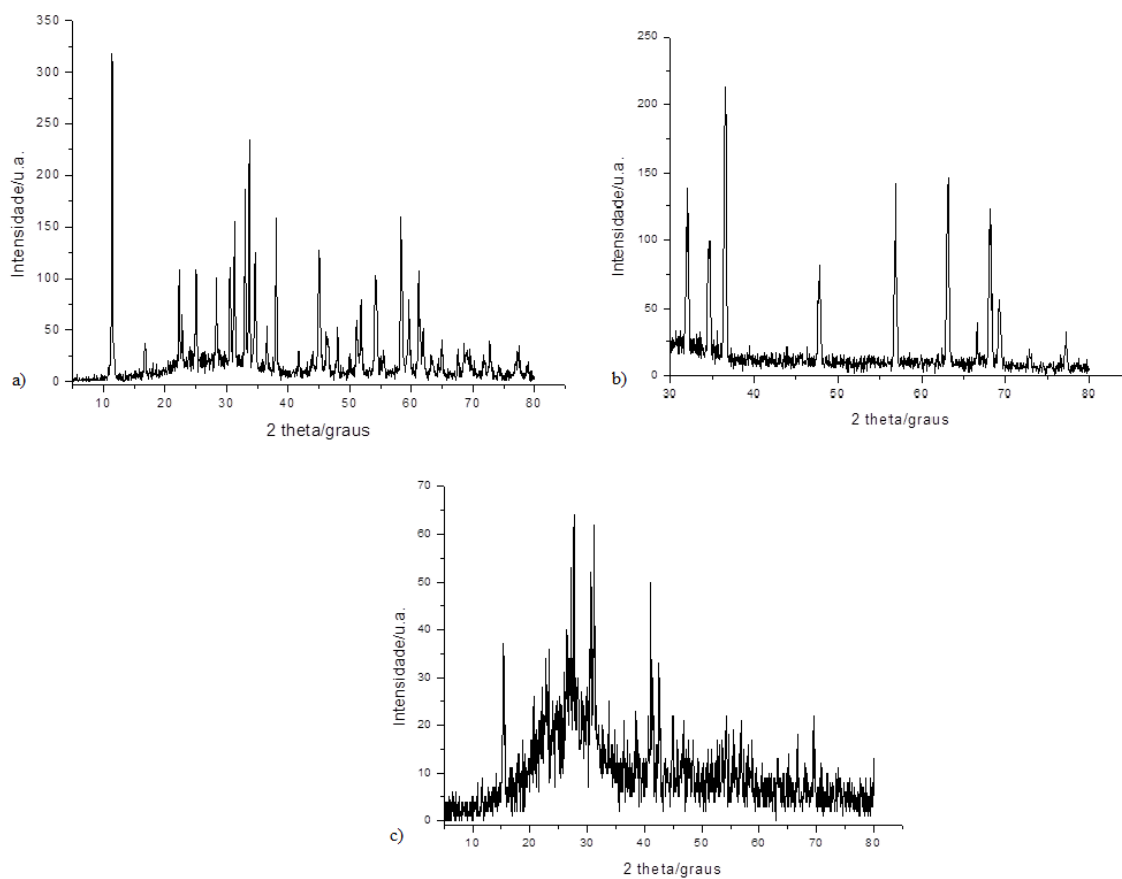


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos compostos de zinco sintetizados: a) $Zn(OH)_2 \cdot 1,5H_2O$; b) ZnO; c) $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$

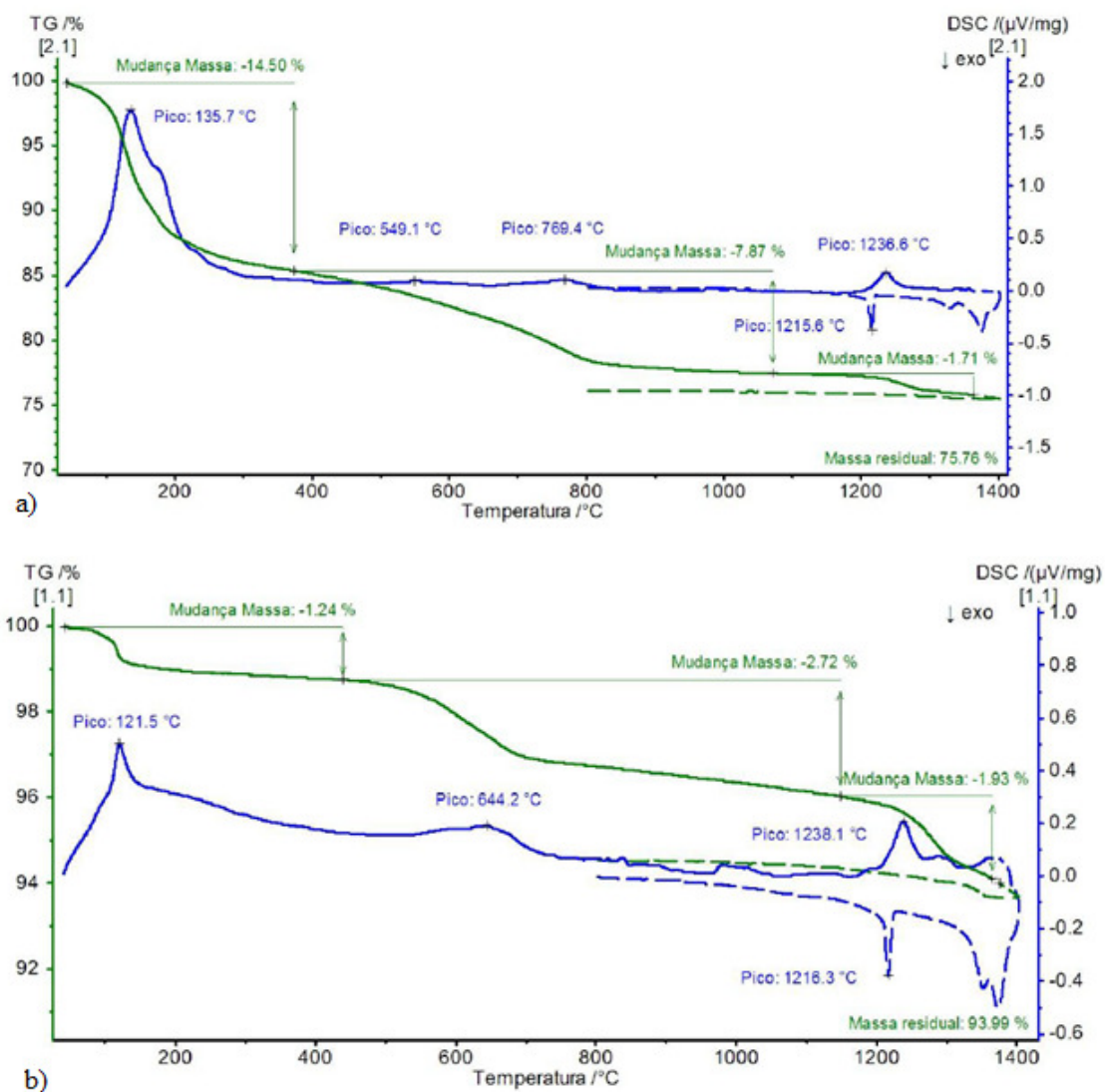


Figura 3. Curva TG/DTA obtida em atmosfera oxidante de ar com vazão de 50 mL min⁻¹, utilizando cadinho de platina com tampa e washer

Abertura das pilhas

O procedimento deve ser realizado em capela de exaustão utilizando jaleco e luvas de borracha para proteção individual. Usar como suporte a Figura 1.1.

1. Separar as pilhas alcalinas das pilhas de Zn/MnO₂, contar e pesar as pilhas em balança analítica.
2. Retirar o plástico que envolve a pilha com o auxílio de um estilete, removendo a tampa de contato e o anel de vedação com o auxílio de um alicate;
3. Retirar o cilindro de grafite com o auxílio de um alicate e separar o papel da pasta eletrolítica.
4. Pesar todos os componentes separadamente e armazená-los em containers de plástico ou papel.



Figura 1.1. Procedimento para abertura de pilhas do tipo Leclanché (Zn/MnO₂)

Observação sobre o processo: O procedimento pode variar de pilhas alcalinas para pilhas comuns, porém usam-se geralmente as mesmas técnicas.

Recuperação de zinco

1. Pesar em balança analítica a massa de zinco oriundo das pilhas que será usado no processo;
2. Solubilizar a massa de zinco pesada em ácido clorídrico concentrado (37%) em uma proporção de 0,2g de zinco/mL de ácido;
3. Gotejar hidróxido de sódio 0,5 mol/L com auxílio de uma bureta na solução zinco/HCl até precipitação total (pH próximo a 8 – esse valor não deve ser ultrapassado) mantendo a solução em constante agitação (agitador magnético).
4. Filtrar o precipitado obtido em papel filtro e lavá-lo com pequenas quantidades de água destilada por cinco vezes;
5. Secar o precipitado em estufa a 50 °C e pesar em balança analítica.
Se houver interesse na produção de óxido de zinco, continuar com as etapas 6 e 7.
6. Transferir o hidróxido de zinco para um cadinho e submetê-lo a tratamento térmico em mufla até a temperatura de 1200 °C, permanecendo por 1h;
7. Deixar o produto esfriar naturalmente, pesá-lo e armazená-lo em frasco de plástico.

Recuperação de óxidos de manganês

Antes que este procedimento seja iniciado, é importante assegurar que o responsável terá disponibilidade de dedicar-se ao processo por ao menos dois dias consecutivos, uma vez que o mesmo deve ser realizado sem longos intervalos.

1. Pesar em balança analítica a massa de pasta eletrolítica oriunda das pilhas na proporção de um grama de pasta eletrolítica para 1,6 g de hidróxido de sódio.
2. Misturar a pasta eletrolítica e o hidróxido de sódio pesados em um cadinho e submeter a mistura a um tratamento térmico em mufla até a temperatura de 600°C por 5h, deixando o produto esfriar por aproximadamente 15 h.
3. Solubilizar o sólido ainda morno em água destilada até máxima dissolução, procurando usar o menor volume de água possível e filtrar a solução em papel filtro para retirada de sólidos insolúveis.
4. Adicionar no sobrenadante, gota a gota, metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅ - 0,1 mol/L) até uma mudança completa de coloração. Deixar a solução em repouso por aproximadamente meia hora e filtrar em papel filtro.
5. Lavar o sólido obtido por cinco vezes com pequenos volumes de água destilada, repetindo o processo até precipitação total. Neutralizar o sobrenadante com ácido clorídrico e descartar na pia.
6. Secar o sólido obtido em estufa por 70 °C e pesar o sólido obtido em balança analítica.
7. Submeter a massa total do sólido a tratamento térmico em mufla até a temperatura de 900°C, por 4h, deixando o produto esfriar naturalmente. Pesar o produto e armazenar em frasco de plástico.

Quadro 1. Guia Operacional elaborado a partir de toda a pesquisa.



OS EFEITOS DA ILUMINAÇÃO SOBRE O DESENVOLVIMENTO INICIAL DE ANFÍBIOS (AMPHIBIA: ANURA E CAUDATA)



THE EFFECTS OF ILLUMINATION ON THE EARLY DEVELOPMENT OF AMPHIBIANS (AMPHIBIA: ANURA AND CAUDATA)

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕННОСТИ НА РАННЕЕ РАЗВИТИЕ ХВОСТАТЫХ И БЕСХВОСТЫХ ЗЕМНОВОДНЫХ (AMPHIBIA: ANURA AND CAUDATA)

RUCHIN, Alexander B.

¹ Mordovian State Nature Reserve, Pushta, Temnikov District, Republic of Mordovia, 431230 Russia.
Tel.: 89276409146; Tel./Fax: 8(83445)29648.

* Autor correspondente
e-mail: sasha_ruchin@rambler.ru

Received 12 June 2017; received in revised form 15 February 2018; accepted 15 February 2018

RESUMO

Foram estudados os efeitos da iluminação sobre o desenvolvimento precoce de quatro espécies de anfíbios - *Lissotriton vulgaris* (Linnaeus, 1758), *Triturus cristatus* (Laurenti, 1768), *Rana arvalis* (Nilsson, 1842) e *R. temporaria* (Linnaeus, 1758). Em geral, a taxa de desenvolvimento inicial é bastante independente da iluminação. Os ovos de anfíbios sem cauda desenvolvem-se quase igualmente sob quaisquer condições de iluminação, enquanto que os ovos de anfíbios com cauda melhoram a uma iluminação de 700 lx. A iluminação influencia principalmente a taxa de sobrevivência de embriões e prolarvas, que aumenta com baixas intensidades de iluminação e diminui no escuro. Possíveis mecanismos e causas subjacentes aos fatos observados são discutidos.

Palavras-chave: Anfíbios, Desenvolvimento, Mortalidade, Iluminação

ABSTRACT

The effects of illumination on the early development of four amphibian species — *Lissotriton vulgaris* (Linnaeus, 1758), *Triturus cristatus* (Laurenti, 1768), *Rana arvalis* (Nilsson, 1842), and *R. temporaria* (Linnaeus, 1758) — have been studied. In general, the rate of their early development is rather independent of illumination. The eggs of tailless amphibians develop almost similarly under any illumination conditions, whereas the eggs of tailed amphibians better develop at an illumination of 700 lx. Illumination mainly influences the survival rate of embryos and prolarvae, which increases at low light intensities and decreases in the dark. Possible mechanisms and causes underlying the observed facts are discussed.

Keywords: Amphibians, Development, Mortality, Illumination

АННОТАЦИЯ

Изучено влияние освещенности на раннее развитие четырех видов амфибий (*Lissotriton vulgaris* (Linnaeus, 1758), *Triturus cristatus* (Laurenti, 1768), *Rana arvalis* (Nilsson, 1842) и *Rana temporaria* Linnaeus, 1758). Темп их развития мало зависит от освещенности. При этом развитие икры бесхвостых амфибий протекает практически одинаково при всех условиях освещенности, тогда как развитие икры хвостатых амфибий улучшается при освещенности 700 лк. Основное влияние освещенность оказывает на выживаемость эмбрионов и предличинок, которая увеличивается при небольших величинах интенсивности светового воздействия, и уменьшается в темноте. Обсуждаются вероятные механизмы и причины полученных результатов.

Ключевые слова: Амфибии, Развитие, Смертность, Освещенность

INTRODUCTION

Illumination as an abiotic factor plays an important role in the life of juvenile and adult individuals of most animal species except for the species inhabiting caves as well as very turbid or deep water. The intensity of light penetration to aquatic habitats depends on several factors, such as sunlight reflection and refraction by the water surface and their absorption and scattering in the water column. The effects of illumination on the fish egg development have been studied by many researchers (Lyubitskaya, 1951; Chernyaev, 1984; Buchet *et al.*, 1995; Firat *et al.*, 2003; Menu and Girin, 1979; Ronzani and Macedo, 2001; Saka *et al.*, 2001; Karakatsouli *et al.*, 2010), who obtained quite different results. In particular, illumination may have both positive and negative effects on the development and is completely unnecessary for some (indifferent) species. However, the effects of illumination on the amphibian eggs and their early development starting from hatching to the beginning of active feedings are still vague (Hartman and Hailman, 1981; Perry *et al.*, 2008). For example, Terent'ev (1950) reported that the common frog eggs develop in the dark at the same rate as in the light other conditions being equal. Sytina and Nikol'skaya (1984) experimentally demonstrated that the common frog embryos from the upper and thus better illuminated layers of the egg clutch are the first to hatch despite a lower temperature during their development as compared with the centre of the clutch. It is evident that the published data on this issue are poor and contradictory.

MATERIALS AND METHODS

In our experiments, we have studied the effects of illumination on the early development and mortality rate of the eggs and prolarvae of four tailed and tailless amphibian species that differ in the duration of egg development in natural water bodies.

The common newt *Lissotriton vulgaris* (Linnaeus, 1758) and crested newt *Triturus cristatus* (Laurenti, 1768) (Caudata: Salamandridae) are typical species in central Russia. Both species have similar developmental biology. The clutches contain solitary eggs wrapped into a leaf of a higher aquatic plant by the hind limbs of the female. The moor frog *Rana arvalis* (Nilsson, 1842) and common frog

R. temporaria (Linnaeus, 1758) (Anura: Ranidae) belong to the group of true frogs. Characteristic of these species are short embryonic (5–15 days) and larval (to 65 days) development (Pyastolova and Ivanova, 1978). The egg clutches are always aggregated, forming a sort of mats, which protect them from predators and enhance temperature increase within the clutch. The clutches of the moor frog are looser as compared with the common frog.

The eggs were sampled from an individual pair (for one experiment) in the spawning water bodies directly after fertilization; among other matters, this simplified species identification. Each variant (one petri dish) of one experimental series contained 10–20 eggs from the same clutch. The cultivation temperature was $20 \pm 1^\circ\text{C}$ and oxygen concentration in water, 7.0–7.5 g/L. The developmental stages were identified 2–4 h later according to Liozner (1975) for the common and crested newts and according to Dabagyan and Sleptsova (1975) for the common and moor frogs. The developmental stages were identified on a regular basis. The developmental rate was calculated as the time necessary for a certain stage of each individual in experiment. The mortality rate was calculated as the number of died individuals relative to their total number in experiment.

Dead eggs were counted daily to record the mortality rate. In the “dark” variant (zero illumination), all manipulations were performed on a daily basis at a very low (0.001 lx) scattered illumination. The experiment was stopped after the larvae started active feeding. The body length of the hatched larvae was measured with the help of an eyepiece micrometer accurate to 0.01 mm (Fig. 1).

All experiments were conducted in four to seven replicates. The data listed in tables were averaged over all experimental series. Luminescent lamps, not heating during their work and providing sufficiently strong light flux, were used for illumination. “Dark” conditions (0 lx) were provided by a light-proof hood. Illumination intensity was determined on the water surface with a Yu-116 lux meter accurate to +5%. The white light fluorescent lamps (thereafter – fluorescent lamps) fluorescent lamps are intended for illumination of the closed premises, and also for external usage. They operate in AC networks with a voltage of 127–220 V, a frequency of 50 Hz. These lamps connect to the

AC network together with the corresponding start-control equipment, in the starter-ignition circuits. A fluorescent lamp has G13 socle type. These fluorescent lamps are characterized by high light output, low energy consumption and high life duration. The colour temperature of these lamps is 4200 K. The main reason that we have used this lamp type was that they have a low operating temperature (5–25 °C) (Afanasyeva & Skobelev, 1986). Thus, the lamps used in our study could not cause the water heating due to their low operating temperature, and also due to the location of these lamps at 15 cm from the water surface.

The data were statistically processed using a standard method with Student's *t*-test (Lakin, 1990).

RESULTS

The experiments with the common newt showed that the rate of its embryonic development accelerated at light intensities of 10 and 700 lx (Table 1). The hatching in these variants was recorded by 3.0 and 4.3% earlier, respectively, as compared with the control ($p < 0.05$). Unlike the tailless amphibians, characteristic of which is a considerable time span between hatching and the beginning of active feeding, the larvae of tailed amphibians start active feeding almost immediately. The situation observed in our experiments was analogous; however, a short period between hatching and active feeding was still recorded. This is associated with that the yolk plug needs some time to gradually leave the gut. The mortality rate of the common newt embryos and prolarvae decreased at a low illumination (1 and 10 lx) in a statistically significant manner. Note that the actively feeding larvae grown under an illumination of 1 lx were slightly smaller (Table 2). At a high illumination values, the mortality rate decreased insignificantly but the linear size of the larvae exceeded the control in a statistically significant manner ($p < 0.05$ and $p < 0.01$).

The crested newt embryos developed faster only at an illumination of 700 lx (exceeding the control by 3.8%, $p < 0.05$). At the other light intensities, the developmental rate was close to the control. Unlike the common newt, the mortality rate of the crested newt embryos significantly decreased only at an illumination of 10 lx. The differences for the remaining illumination modes were statistically insignificant.

The mortality rate at prolarval stages was almost equal in all variants. The body length of the actively feeding crested newt larvae increased in a statistically significant manner at low and medium illumination intensities (Table 2). Thus, larger-sized larvae of the common newt developed at medium and high light intensities and of the crested newt, at low and medium light intensities.

Illumination had no statistically significant effect on the egg development rate of both tailless amphibian species (Table 3). The time moments for prolarvae emergence in all variants were similar. Note only a certain trend of the shortening in embryonic development observable at illuminations of 550, 600, and 800 lx. However, the prolarval stage demonstrated that this trend was not retained, while the switching to active feeding accelerated at a low light intensity.

On the other hand, the embryos displayed different survival rates. Note that the tailless amphibians in all cases died at early developmental stages (stages 25–27). As is evident from Table 4, the maximum mortality rate was observed in the variant without any illumination and the minimum mortality rate, at light intensities of 150, 550, and 1400 lx. The differences in the remaining illumination variants were statistically insignificant.

As is evident from Table 4, the survival rate of common frog embryos displayed no distinct dependence on the illumination intensity. The mortality rate after hatching was lower at low illumination values (150 and 550 lx), i.e., a high percentage of survival was observed in the same modes. On the other hand, the mortality rate of prolarvae decreased in the other variants but the differences from the control were statistically insignificant. Similar to the developmental rate, the body sizes of the actively feeding larvae differed from the control variant but in a statistically insignificant manner. The experiments with the moor frog gave almost identical results. Statistically significant differences in the mortality rate from the control variant with a zero illumination were recorded in the variants with light intensities of 150, 600, and 800 lx ($p < 0.01$ and $p < 0.001$). Note that the moor frog displayed a very high mortality rate (at the level of 70%) during the embryonic development in the cases of high illumination, medium illumination (550 lx), and in the dark (Table 4).

Illumination also had no statistically significant effect on the body length of the hatched larvae. Presumably, the body length (correspondingly, measurements) of the survived larvae had a certain effect in this case. As is mentioned above, embryos mainly died at early developmental stages. Thus, it is rather likely that the observed increase in the size of the moor frog larvae at a zero illumination (in the control) is explainable by elimination of small individuals and survival of larger ones, the measurements of which contributed to the final result.

DISCUSSION

The overwhelming majority of amphibians have well developed organs of sight, represented by the lateral eyes and pineal complex. Interestingly, the latter develops earlier than the true eyes and can control the primitive looming escape response (Roberts, 1978; Moriya *et al.*, 1991). In addition, the pineal organ is an endocrine gland secreting melatonin. This hormone is present in the amphibian pineal gland and inhibits the growth of their larvae (Delgado *et al.*, 1987; Edwards and Pivorun, 1991). Its concentration is always higher in the dark and lower in the light (Gutierrez *et al.*, 1984; Green *et al.*, 1999; Kuznetsov, Ruchin, 2001; Ruchin, 2002, 2003, 2004). Thus, the pineal gland secretes a considerable amount of melatonin in the constant absence of light (in the dark), which can slow down the development of embryos and larvae. Melatonin appears as early as embryonic stages, and its effect becomes significant already in the spawn and further increases in the hatched larvae (Green *et al.*, 1999).

When the duration of experiments was extended (as in the case with newts), we observed that the larval body length differ in a statistically significant manner depending on illumination. The larvae grown in the dark and at an illumination of 1500 lx were the smallest. These results suggest the following scheme of how light influences the newt larvae. Different illumination intensities, acting via the visual analyzer (pineal organ and eyes), stimulate the anterior pituitary gland, which in turn releases the growth-stimulating hormones enhancing an increase in body size (Crim, 1975; Sakoe *et al.*, 1980).

CONCLUSIONS

Our results suggest that the effect of

illumination on the early development of amphibians is species-specific. In general, the rate of their development taking place under strictly controlled conditions is weakly dependent on illumination. In this process, the eggs of tailless amphibians develop almost identically under any illumination conditions, while the eggs of tailed amphibians better develop at an illumination of 700 lx. Presumably, this is associated with an extended embryonic development of the tailed amphibians and an increase in the light radiation accumulated by the embryo. It is possible that certain illumination level elevates secretion of growth-stimulating hormones, for example, prolactin. On the other hand, illumination has a considerable effect on the mortality rate of amphibian embryos and prolarvae. Thus, illumination mainly influences the survival of embryos and prolarvae, which elevates at a low level of light intensity and decreases in the dark. In any case, the mechanisms underlying the effect of light on the early development of amphibians require serious studies and clarification.

REFERENCES:

1. Afanasyeva, E.I., Skobelev, V.M., 1986: *Light sources and start-regulating equipment*. Energoatomizdat, Moscow.
2. Buchet, B.; Lagardere, F.; Duprat, L.; Hayet, F.; Palvadeau, H., 1995: Growth and survival of early sea bream larvae (*Sparus aurata*) reared semi-intensively under different light conditions. *Proceedings of the ICES Marine Science Symposium* **201**, 193–194.
3. Chernyaev, Zh.A., 1984: The effects of temperature and light factors on the embryonic development of the whitefishes in Baikal. In: *Ecologo-morphological Studies of the Early Ontogenesis in Vertebrates*. Nauka, Moscow, 97–119.
4. Crim, J.W., 1975: Prolactin–thyroxin antagonism and the metamorphosis of visual pigments in *Rana catesbeiana* tadpoles. *Journal of Experimental Zoology* **192**, 355–362.
5. Dabagyan, V.N.; Sleptsova, L.A., 1975: The common frog (*Rana temporaria*). In: *The Objects of Developmental Biology*.

- Nauka, Moscow, 442–462.
6. Delgado, M.J.; Gutierrez, P.; Alonso-Bedate, M., 1987: Melatonin and photoperiod alter growth and larval development in *Xenopus laevis* tadpoles. *Comparative Biochemistry and Physiology* **A 86**, 417–421.
 7. Edwards, M.L.; Pivorun, E.B., 1991: The effects of photoperiod and different dosages of melatonin on metamorphic rate and weight gain in *Xenopus laevis* tadpoles. *General and Comparative Endocrinology* **81**, 28–38.
 8. Firat, K.; Saka, S.; Coban, D., 2003: The effect of light intensity on early life development of common dentex *Dentex dentex* (L., 1758). *Aquaculture Research* **34**, 727–732.
 9. Green, C.B.; Liang, M.-Y.; Steenhard, B.M.; Beshare, J.C., 1999: Ontogeny of circadian and light regulation of melatonin release in *Xenopus laevis* embryos. *Developmental Brain Research* **117**, 109–116.
 10. Gutierrez, P.; Delgado, M.J.; Alonso-Bedate, M., 1984: Influence of photoperiod and melatonin administration on growth and metamorphosis in *Discoglossus pictus* larvae. *Comparative Biochemistry and Physiology* **79A**, 255–260.
 11. Hartman, J.G.; Hailman, J.P., 1981: Interactions of light intensity, spectral dominance and adaptational state in controlling anuran phototaxis. *Zeitschrift fur Tierpsychologie* **56**, 289–296.
 12. Karakatsouli, N.; Papoutsoglou, E.S.; Sotiropoulos, N.; Mourtikas, D.; Stigen-Martinsen, T.; Papoutsoglou, S.E., 2010: Effects of light spectrum, rearing density and light intensity on growth performance of scaled and mirror common carp *Cyprinus carpio* reared under recirculating system conditions. *Aquacultural Engineering* **42**, 121–127.
 13. Kuznetsov, V.A.; Ruchin, A.B., 2001: Effect of pH and illumination oscillations on growth rate and development of *Rana ridibunda* larvae. *Zoologicheskii Zhurnal* **80**, 1246–1251.
 14. Lakin, G.F., 1990: *Biometrics*. Vysshaya shkola, Moscow.
 15. Liozner, L.D., 1975: The newts *Triturus vulgaris* and *Triturus cristatus*. In: *The Objects of Developmental Biology*. Nauka, Moscow, 324–341.
 16. Lyubitskaya, A.I., 1951: The effect of different regions of the visible spectrum and ultraviolet radiation on the fish developmental stages. *Doklady Akademii nauk SSSR* **80**, 953–956.
 17. Menu, B.; Girin, M., 1979: Ponte, incubation et developement larvaire du rouget de roche (*Mullus surmulentus*) en laboratoire. *Vie et Milieu* **AB 28–29**, 517–530.
 18. Moriya, T.; Kito, K.; Miyashita, Y., 1991: The preference for background color of the tadpoles, *Xenopus laevis*. *Zoological Science* **8**, 1056.
 19. Perry, G.; Buchanan, B.W.; Fisher, R.N.; Salmon, M.; Wise, S.E., 2008: Effects of artificial night lighting on amphibians and reptiles in urban environments. *Herpetological Conservation* **3**, 239–256.
 20. Roberts, A., 1978: Pineal eye and behaviour in *Xenopus laevis*. *Nature* **273**, 774–775.
 21. Ronzani, C.V.; Macedo, B.A., 2001: Effect of light intensity on initial survival of fat snook (*Centropomus parallelus*, Pisces: Centropomidae). *Brazilian Archives of Biology and Technology* **44**, 343–349.
 22. Ruchin, A. B., 2002: Effects of monochromatic light on growth and development of the clawed frog *Xenopus laevis* larvae. *Zoologicheskii Zhurnal* **81**, 752–756.
 23. Ruchin, A. B., 2003: Effect of monochromatic light on the growth and development of brown frog (*Rana temporaria* L.) larvae. *Biology Bulletin* **30**, 482–484.
 24. Ruchin, A. B. 2004: Effects of temperature and illumination on growth and development of brown frog larvae (*Rana*

- temporaria). *Zoologicheskii Zhurnal* 83, 1463-1467.
25. Saka, S.; Firat, K.; Suser, C., 2001: Effects of light intensity on early life development of gilthead sea bream larvae (*Sparus aurata*). *Israeli Journal of Aquaculture* **53**, 139–146.
26. Sakoe, K.; Kazutoshi, Y.; Masako, M., 1980: Growth-promoting and antimetamorphic hormone in pituitary glands of bullfrogs. *General and Comparative Endocrinology* **41**, 212–216.
27. Sytina, L.A.; Nikol'skaya, N.G., 1984: Individual variation in the developmental rate of the common frog *Rana temporaria* L. embryos in nature and experiment. In: *Ecologo-morphological Studies of the Early Ontogenesis in Vertebrates*. Nauka, Moscow, 70–96.
28. Terent'ev, P.V., 1950: *The Frog*. Sovetskaya Nauka, Moscow.

Table 1 Duration (days after fertilization) of the early development of tailed amphibians depending on illumination ($M \pm m$)

Illumination, lx	Beginning of prolarval stage		Beginning of active feeding	
	<i>Tr. cristatus</i>	<i>L. vulgaris</i>	<i>Tr. cristatus</i>	<i>L. vulgaris</i>
0, control	16.14 ± 0.10	16.20 ± 0.11	16.22 ± 0.12	16.33 ± 0.32
1	16.33 ± 0.12	16.15 ± 0.13	16.37 ± 0.10	16.34 ± 0.31
10	16.17 ± 0.11	15.72 ± 0.11*	16.28 ± 0.10	15.81 ± 0.29
700	15.52 ± 0.09*	15.50 ± 0.12*	15.60 ± 0.12	15.62 ± 0.26
1500	16.37 ± 0.12	16.34 ± 0.31	16.45 ± 0.14	16.57 ± 0.42

* Statistically significant at $p < 0.05$.

Table 2 Mortality rate and body length of the hatched larvae of tailed amphibians depending on illumination ($M \pm m$)

Illumination, lx	Mortality rate at embryonic stages, %		Mortality rate at prolarval stages, %		Body length, mm	
	<i>Tr. cristatus</i>	<i>L. vulgaris</i>	<i>Tr. cristatus</i>	<i>L. vulgaris</i>	<i>Tr. cristatus</i>	<i>L. vulgaris</i>
0, control	45.6 ± 2.8	26.5 ± 1.6	8.9 ± 1.4	17.5 ± 0.8	8.95 ± 0.09	9.01 ± 0.07
1	42.3 ± 2.4	20.0 ± 2.3*	7.8 ± 0.8	12.8 ± 1.2*	9.75 ± 0.07*	8.95 ± 0.12
10	34.0 ± 2.6*	19.3 ± 2.0*	8.0 ± 1.2	10.3 ± 0.9†	10.56 ± 0.09†	10.34 ± 0.08†
700	42.5 ± 3.7	18.9 ± 3.4	8.2 ± 0.6	14.9 ± 2.0	9.83 ± 0.07*	10.83 ± 0.08†
1500	43.1 ± 4.5	20.6 ± 3.6	7.7 ± 0.9	15.3 ± 1.7	9.12 ± 0.07	9.42 ± 0.04*

Statistically significant at * $p < 0.05$ and † $p < 0.01$.

Table 3 Duration (days after fertilization) of the early development of the tailless amphibians depending on illumination ($M \pm m$)

Illumination, lx	Beginning of prolarval stage		Beginning of active feeding stage	
	<i>R. temporaria</i>	<i>R. arvalis</i>	<i>R. temporaria</i>	<i>R. arvalis</i>
0, control	3.54 ± 0.17	4.78 ± 0.09	9.36 ± 0.58	10.05 ± 0.33
5	3.50 ± 0.14	4.69 ± 0.12	9.04 ± 0.45	10.12 ± 0.24
150	3.65 ± 0.13	4.79 ± 0.15	9.65 ± 0.35	10.15 ± 0.25
550	3.33 ± 0.09	4.98 ± 0.11	9.41 ± 0.36	9.94 ± 0.45
600	3.29 ± 0.12	4.75 ± 0.09	9.34 ± 0.42	9.96 ± 0.23
800	3.36 ± 0.10	4.89 ± 0.11	9.26 ± 0.56	10.22 ± 0.40
1400	3.68 ± 0.12	4.95 ± 0.14	9.33 ± 0.78	10.08 ± 0.61

Table 4 Mortality rate and body length of the hatched larvae of tailless amphibians depending on illumination ($M \pm m$)

Illumination, lx	Mortality rate at embryonic stages, %		Mortality rate at prolarval stages, %		Body length, mm	
	<i>R. temporaria</i>	<i>R. arvalis</i>	<i>R. temporaria</i>	<i>R. arvalis</i>	<i>R. temporaria</i>	<i>R. arvalis</i>
0, control	30.3 ± 5.0	50.3 ± 5.6	20.0 ± 2.9	20.5 ± 2.6	10.42 ± 2.31	10.17 ± 5.51
5	16.6 ± 3.6	40.6 ± 2.3	14.4 ± 2.5	20.7 ± 5.3	11.76 ± 1.62	8.65 ± 1.54
150	12.2 ± 2.4†	17.4 ± 5.6†	8.5 ± 1.8†	11.4 ± 1.8*	11.55 ± 2.35	8.58 ± 1.42
550	8.6 ± 2.3†	50.8 ± 2.3	2.5 ± 0.3†	19.8 ± 2.4	10.37 ± 1.83	7.37 ± 2.58
600	18.5 ± 4.3	12.0 ± 2.5†	15.4 ± 5.7	4.4 ± 1.1†	10.53 ± 1.44	9.41 ± 2.39
800	22.8 ± 5.2	7.4 ± 3.6†	13.4 ± 6.4	5.6 ± 2.0†	10.35 ± 1.38	8.88 ± 1.82
1400	16.3 ± 3.0*	45.4 ± 4.5	14.7 ± 3.5	25.3 ± 6.4	9.56 ± 2.90	7.20 ± 3.38

Statistically significant at * $p < 0.05$, † $p < 0.01$, and ‡ $p < 0.001$.

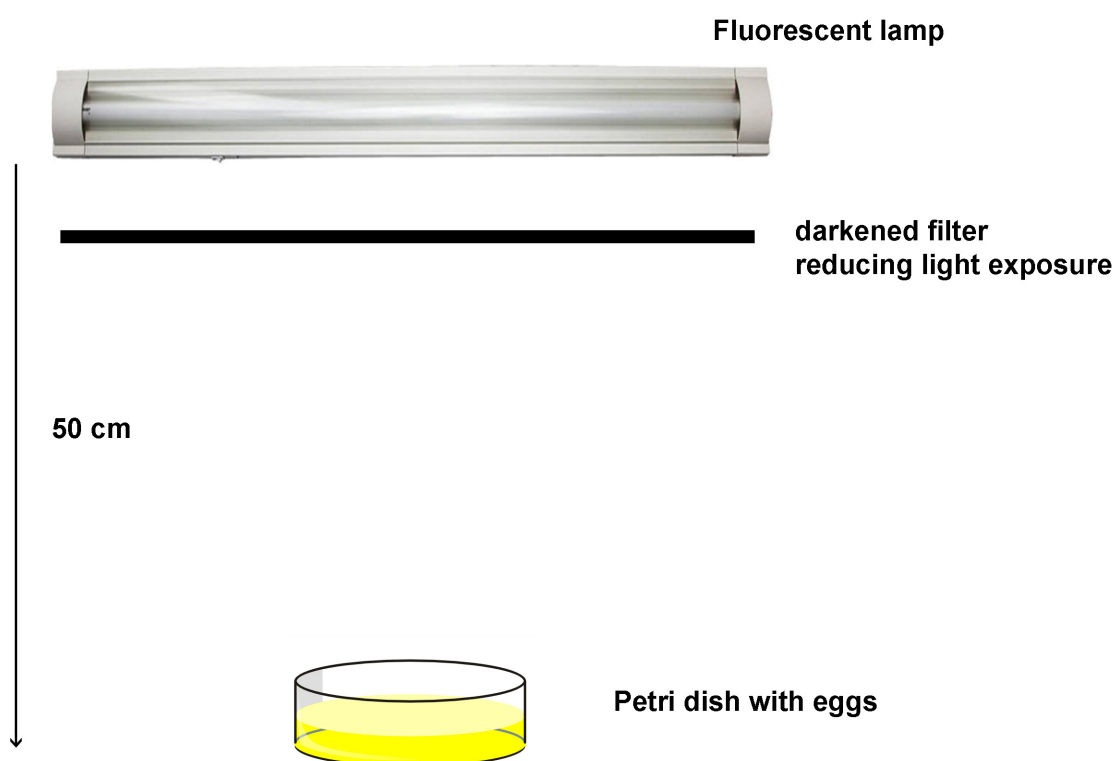


Figure 1. Scheme of the experiment.



AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO SOBRE O IGARAPÉ GRANDE EM BOA VISTA/RR



EVALUATION OF THE ENVIRONMENTAL IMPACTS OF THE DOMESTIC SEWAGE TREATMENT STATION ON THE GRANDE IGARAPÉ IN BOA VISTA /RR

SATELLES, José Lopes^{1*}; BEZERRA DA SILVA, Henrique Eduardo²; FARIAS, Leovergildo Rodrigues³; PANERO, Francisco dos Santos⁴.

¹ Centro de Hematologia e Hemoterapia de Roraima, Gestão de Resíduos Sólidos, Av Brigadeiro Eduardo Gomes, 3418, cep 69304-015, Boa Vista – RR, Brasil. (fone: +55 95 3623 1996)

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Av. Senador Salgado Filho, 3000, cep: 59.072-970, Natal - RN, Brasil. (fone: +55 84 3211-9224)

³ Instituto Federal de Roraima, Departamento de Ensino de Graduação, Av Glaycon de Paiva, 2496, cep 69303-340, Boa Vista – RR, Brasil. (fone: +55 95 3621 8000)

⁴ Universidade Federal de Roraima, Departamento de Química, Av Capitão Ene Garcês, 2413, cep 69310-000, Boa Vista – RR, Brasil. (fone: +55 95 3621 3100)

* *Autor correspondente*
e-mail: jsatelles@bol.com.br

Received 04 August 2017; received in revised form 07 February 2018; accepted 18 February 2018

RESUMO

O corpo hídrico, objeto deste estudo, o igarapé Grande, localiza-se no Município de Boa Vista, Estado de Roraima, na região Norte do Brasil. O presente estudo visa avaliar, através da determinação de parâmetros físico-químicos e biológico (clorofila-a) o impacto ambiental causado pelo aporte de substâncias no igarapé e possivelmente no rio Branco após receber efluente da ETE/Boa Vista-RR. Na realização deste estudo foram selecionados seis pontos de coletas considerados estratégicos para o alcance dos objetivos propostos. Foram analisados os parâmetros: cor, turbidez, condutividade, pH, temperatura, oxigênio dissolvido, nitrito, amônia, fósforo total, cloreto, DBO5, DQO, clorofila-a. O igarapé sofre o impacto humano através da retirada da cobertura vegetal, impermeabilização do solo pela ocupação das imediações e lançamentos de agentes poluidores. Através dos resultados foi possível confirmar o impacto do lançamento do efluente sobre igarapé Grande. Parâmetros como fósforo, amônia, nitrito e clorofila-a demonstraram que o igarapé Grande não possui capacidade de assimilação, em especial nos períodos de seca, dos nutrientes e espécies contaminantes durante o percurso até a sua foz no rio Branco. A análise dos dados obtidos em sua amplitude ambiental mostra a necessidade de programar ações para a reversão dos danos ambientais causados ao igarapé Grande e sua biodiversidade.

Palavras-chave: Boa Vista; Igarapé Grande; Efluente.

ABSTRACT

The water body, object of this study, Grande igarapé, is located in the Municipality of Boa Vista, State of Roraima, in the northern region of Brazil. The present study aims to evaluate the environmental impact caused by the contribution of substances in the igarapé and possibly in the Branco River after receiving the ETE / Boa Vista-RR effluent through the determination of physical-chemical and biological parameters (chlorophyll-a). In the accomplishment of this study six points of collections considered strategic to the attainment of the proposed objectives were selected. The parameters were analyzed: color, turbidity, conductivity, pH, temperature, dissolved oxygen, nitrite, ammonia, total phosphorus, chloride, BOD5, COD, chlorophyll a. The igarapé suffers the human impact through the withdrawal of the vegetal cover, waterproofing of the ground by the occupation of the surroundings and launches of polluting agents. Through the results it was possible to

confirm the impact of the discharge of the effluent on Grande stream. Parameters such as phosphorus, ammonia, nitrite and chlorophyll-a have shown that the Grande stream does not have assimilation capacity, especially during periods of drought, of nutrients and contaminating species during the journey to its mouth in the Branco river. The analysis of the data obtained in its environmental amplitude shows the need to plan actions to reverse the environmental damage caused to the Grande stream and its biodiversity.

Keywords: Boa Vista; Igarapé Grande; Effluent.

INTRODUÇÃO

Segundo relatório das Nações Unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos 2015: “água para um mundo sustentável”, até 2030, o planeta enfrentará um déficit de água de 40% entre procura e disponibilidade, a menos que seja melhorada dramaticamente a gestão desse recurso. A demanda de água doce continua aumentando (aumento do consumo na agricultura, indústria, produção de energia, uso doméstico e outros) e a não ser que o equilíbrio entre demanda e oferta seja restaurado, o mundo deverá enfrentar um déficit global de água cada vez mais grave (WWAP, 2015).

O Brasil possui uma posição privilegiada com aproximadamente 8 % da água potável do mundo, porém a situação dessas águas alcança níveis críticos quanto à manutenção de alguns ecossistemas. Os rios localizados próximos às cidades, em sua maioria, estão contaminados, enquanto as atividades de agropecuária e mineração com mercúrio trazem consequências diretas e indiretas ao meio ambiente e suas populações (LIMA, 2001).

O lançamento de resíduos líquidos nas redes públicas de esgotos ou diretamente nos cursos d'água é um dos fatores que contribui de maneira significativa com o comprometimento da qualidade das águas para abastecimentos públicos, fins industriais, recreativos ou práticas desportivas, causando danos aos peixes, prejuízos às propriedades do entorno, à agricultura, pecuária e à fauna natural (SCALIZE et al., 2008).

A Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011, define que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nessa Resolução e em outras normas

aplicáveis, cabendo aos órgãos fiscalizadores garantir o cumprimento do disposto em lei (BRASIL, 2011).

Diversos são os sistemas de tratamentos de efluentes. Segundo Scalize (2008) mesmo os sistemas mais avançados pressupõem uma carga residual a ser destinada aos corpos receptores. Considerando os aspectos legais, deve-se somente lançar a quantidade assimilável, isto é, aquela que não degrada fortemente o corpo hídrico, mantendo seu complexo ecossistema aquático.

No Brasil, diversas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) de pequeno e médio porte utilizam lagoas de estabilização (lagoa anaeróbia seguida de lagoa facultativa) como processo de tratamento, por ser uma alternativa de baixo custo e também pelas características regionais como o clima quente e grande disponibilidade de área, o que favorece a implantação e bom funcionamento do processo. A baixa eficiência com relação à remoção de nutrientes como o nitrogênio e fósforo e a presença de algas, que além de contribuir como fonte de matéria orgânica e nutrientes na forma orgânica prejudica a qualidade do efluente, não atendendo aos padrões de lançamento nos corpos receptores (FABRETI, 2006).

Nesse contexto, o investimento no gerenciamento de efluentes é uma das diversas soluções para preservar, minimizar os impactos e usar de forma sustentada a água, um recurso indispensável na sobrevivência humana. A região Norte do Brasil apresenta uma riqueza incomparável no que diz respeito a recursos naturais em especial os recursos hídricos, destacam-se importantes rios como o Amazonas, rio Negro, Solimões e o rio Branco, além de uma grande quantidade de lagos e igarapés.

O desenvolvimento deste trabalho se deu no Estado de Roraima que está situado no

extremo Norte do Brasil, na região Amazônica Ocidental. O Estado é cortado por um dos mais importantes rios da região Norte, o rio Branco. Boa Vista, a capital de Roraima, estrategicamente se estabeleceu às margens desse rio, que é também o manancial que abastece parte da cidade. Além do rio Branco, Boa Vista possui vários igarapés no perímetro urbano, dentre eles, o igarapé Grande que é o corpo receptor do efluente gerado no tratamento do esgoto pelo sistema de Lagoas de Estabilização (ESBELL, 2006). O igarapé Grande, deságua no rio Branco após percorrer uma distância aproximada de 3.800 m do ponto de recebimento de efluente proveniente da ETE- Boa Vista – RR.

O igarapé Grande, objeto deste estudo, sofre influência direta, através da ação antrópica: resíduos sólidos, efluentes de origem doméstica, retirada da mata ciliar e ainda substâncias carregadas através de águas de chuva. O principal impacto, visível, ocorre devido ao deságue de efluentes gerados a partir do sistema de lagoas de estabilização. Segundo relatório do IBAM (2005), considerando as condições físicas do sistema de lagoas de estabilização pode-se verificar a ineficiência do tratamento do esgoto pela empresa responsável.

Considerando os aspectos visuais do efluente gerado pelo sistema de lagoas de estabilização (esgoto tratado) da ETE-Boa Vista/RR, bem como o visível impacto sobre o corpo hídrico receptor, e ainda diante da possibilidade de impacto sobre o rio Branco torna-se importante a avaliação, através de parâmetros físico-químicos e biológico, do grau de comprometimento desse corpo receptor bem como o comportamento dos parâmetros ao longo de um período determinado, observando o que preconiza as Resoluções CONAMA 357/05 e CONAMA 430/11.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

O corpo hídrico, objeto deste estudo, é o igarapé Grande que se localiza na área urbana do Município de Boa Vista -RR; recebe as águas do igarapé da Paca, formando uma microbacia, e tem sua foz no Rio Branco. O igarapé Grande é um corpo d'água lótico, com uma extensão de aproximadamente 8.550 m e largura média de 10 m. Possui cerca de 1

m de profundidade média. Para realização deste estudo, foram selecionados ao longo do igarapé Grande cinco pontos de coleta de amostras: o primeiro ponto localizado à montante do lançamento do efluente "tratado" pelo sistema de lagoas de estabilização; o segundo, na calha de lançamento do efluente no igarapé; o terceiro, no deságue do efluente no igarapé (zona de mistura); o quarto e quinto pontos, após o igarapé receber o efluente proveniente da ETE- Boa Vista – RR. Diante da necessidade de averiguação da influência do igarapé da Paca sobre o igarapé Grande foi incluído um sexto ponto de coleta, denominado 4.1, localizado em uma área intermediária aos pontos 4 e 5. Esse ponto foi acrescentado aos locais de amostragem somente após a quarta coleta. O igarapé da Paca deságua no igarapé Grande, entre os pontos 4 e 5. Para a inclusão desse ponto, partiu-se da premissa de que aquele corpo aquático, ao desaguar no igarapé Grande, influencia nas características da água desse corpo aquático.

A quantidade dos pontos de coleta de amostras foi definida de modo que este estudo represente a real influência do lançamento dos efluentes gerados a partir do sistema de lagoas de estabilização da ETE Boa Vista no corpo receptor, o igarapé Grande. Além disso, tendo-se seis pontos de coleta, poder-se-á descrever e analisar o comportamento das águas do igarapé ao longo de seu curso e o possível impacto do efluente sobre o Rio Branco. Os pontos selecionados para a realização das coletas encontram-se nas seguintes coordenadas:

a) Ponto 1 – Montante: localizado a $02^{\circ} 47' 25,4''$ N e $060^{\circ} 42' 43,0''$, a montante do lançamento do efluente gerado pela ETE.

b) Ponto 2 – Calha de lançamento: situado a $02^{\circ} 47' 19,3''$ N e $060^{\circ} 42' 40,6''$ W, consiste no efluente do esgoto doméstico "tratado" pelo sistema de lagoas de estabilização.

c) Ponto 3 – Deságue do efluente no igarapé Grande: Localizado a aproximadamente 120 m de distância do ponto 1, a $02^{\circ} 47' 24,5''$ N e $60^{\circ} 42' 39,1''$.

d) Ponto 4 – Ponte BR - 174: localiza-se a $02^{\circ} 47' 1,4''$ N e $60^{\circ} 42' 7,3''$ W, à aproximadamente 1200 m do ponto 3.

e) Ponto 4.1 – Montante do deságue do igarapé da Paca no igarapé Grande: localiza-se a $02^{\circ}46'35,0''$ N e $60^{\circ}41'58,9''$ W, a aproximadamente 860 m do

ponto 4.

f) Ponto 5 – Foz do igarapé Grande no rio Branco: Localiza-se a 02° 46' 15" N e 60° 41' 29,9" W, a aproximadamente 1400 m do ponto 4.1.

Para situar o espaço geográfico delimitado para este estudo, confeccionou-se um mapa, utilizando-se o software Google Earth, onde se pode visualizar o trajeto do igarapé Grande, identificado por uma linha pontilhada de cor verde, até sua desembocadura no rio Branco. A Figura 1 traz, ainda, a indicação dos pontos de coleta das amostras, georeferenciados por GPS (*Global Positioning System*) etrex – Garmim e identificados por marcadores. As linhas pontilhadas na cor branca representam os leitos dos igarapés: igarapé grande na parte superior e igarapé da Paca na parte inferior da figura.



Figura 1 - Localização da área de estudo: sudoeste de Boa Vista.

Fonte: Google earth (2010).

Coleta, preservação e transporte das amostras.

As técnicas de coleta, transporte e preservação das amostras, obedeceram às recomendações da norma técnica - NBR nº 9898 - de junho de 1987, da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT.

A coleta das amostras foi realizada em seis campanhas, sendo a 1ª em agosto de 2008; 2ª, novembro de 2008; 3ª, maio de 2009; 4ª, agosto de 2009; 5ª, outubro de 2009; e a 6ª campanha, em dezembro de 2009. As coletas foram realizadas manualmente, mergulhando o recipiente de 15 a 30 cm abaixo da superfície, em sentido contrário ao da corrente, obedecendo a um horário pré-estabelecido (entre 6 e 10 h), utilizando frascos coletores com capacidade para 1 L. Foram utilizados cinco frascos em cada ponto de coleta, sendo

três em polietileno, destinados às determinações das concentrações de nutrientes e espécies metálicas, e dois frascos em vidro âmbar, destinados às determinações de DBO5 e clorofila-a. Cada frasco foi identificado com o nome do ponto de coleta correspondente, além da data e horário da sua realização.

Após a coleta e determinações de alguns parâmetros em campo, as amostras foram acondicionadas em caixas de isopor com gelo, para a manutenção das características das mesmas, e transportadas para o Laboratório de Águas da Universidade Federal de Roraima, a fim de receberem tratamento específico.

As amostras destinadas à análise de fósforo total foram acidificadas com ácido sulfúrico até pH menor que 2, armazenadas sob refrigeração à temperatura de 4 °C para a realização das determinações no prazo máximo de 28 dias.

Os prazos para as realizações das determinações, bem como a preservação das amostras, foram criteriosamente considerados a fim de se obter valores representativos.

Materiais e equipamentos

Os materiais utilizados (vidrarias e plásticos) foram previamente limpos observando as técnicas de limpeza de vidrarias e materias (GAVETTI, 2013), bem como as recomendações dos métodos utilizados (Tabela1). Para garantir maior confiabilidade nas análises, as vidrarias volumétricas foram previamente calibradas (SKOOG, 2006). Na preparação dos padrões e tratamento das amostras, foram utilizados reagentes de pureza analítica e água deionizada (ASTM, 1999).

Na Tabela 1 apresentam-se os parâmetros estudados e os métodos utilizados para a sua determinação, conforme o *Standart Methods for Examination of Water and Wasterwater*, em que os parâmetros pH, temperatura, OD, condutividade foram determinados *in loco*, por meio do uso de equipamentos portáteis, enquanto os demais foram determinados em laboratório.

A determinação do pH foi realizada através do instrumento pHmetro (phtec, pH-

100). A calibração do equipamento foi realizada utilizando-se solução tampão de pH igual a 4 e 7, conforme instruções do fabricante.

A determinação da condutividade elétrica deu-se por meio do aparelho condutivímetro (Handylab, LF1) o qual foi previamente calibrado com uma solução padrão de cloreto de potássio (KCl), 0,01 mol L⁻¹, conforme especificação do fabricante.

Para determinação do OD, recorreu-se ao uso do aparelho oxímetro (handylab, OX1/set) que foi previamente calibrado com uma solução padrão, conforme especificação do fabricante.

Na determinação da cor real, utilizou-se o instrumento Nessler Quanti 200. Com o turbidímetro (Alfakit, AT-2K) fez-se a determinação da turbidez. O instrumento foi previamente aferido com solução padrão de 100 NTU, Método nefelométrico. (Tabela 1).

As determinações de nitrito, amônia, fósforo total e clorofila-a foram realizadas através do método espectrofotométrico (HACH, DR/4000U).

Tratamento dos dados

O tratamento preliminar dos dados obtidos (cálculo de médias aritméticas e coeficiente de variação) foi realizado por meio do software Office Excel 2007 – Copyright© Microsoft Corporation. As curvas analíticas para a determinação dos parâmetros físico-químicos - nitrito, amônia e fósforo total - foram realizadas utilizando o programa Origin 7.0 SRO, versão 7.0220 (B), Copyright© 1991-2002. A análise por Componentes Principais foi realizada por meio do software Ein Sigth 3.0 Série nº 9203E30B20, Copyright© Infometrix, seattle, WA, 1991.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas análises dos parâmetros físico-químicos, realizadas nas águas do igarapé Grande e no efluente da ETE, durante o período de agosto de 2008 a dezembro de 2009, não evidenciou um padrão de distribuição definido em relação às estações climáticas: estação das chuvas, nos meses de abril a setembro e a estação de seca, nos meses de outubro a março. De acordo com dados fornecidos pelo Instituto Nacional de

Meteorologia - INMET ocorreram baixas precipitações pluviométricas em 2009, destacando-se o mês de maio com apenas 5,5 mm. Verifica-se que a estação seca, em 2009, estendeu-se até o mês de maio, enquanto que elevada precipitação pluviométrica ocorreu apenas nos meses de junho e julho, de acordo com a Tabela 2. Com exceção de alguns parâmetros, em geral foi possível observar uma tendência favorável na distinção espacial, possibilitando a diferenciação entre os pontos de coletas.

Segundo a Resolução do CONAMA 357/05, Art 42, enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas classe 2. Sendo assim, aplica-se para o corpo hídrico em estudo, o igarapé Grande, esta classificação como referência.

Os resultados médios obtidos na caracterização físico-química das amostras de água do igarapé Grande e do efluente da ETE - Boa Vista e seus respectivos coeficientes de variação(CV) estão expressos na Tabela 3.

pH

De acordo com a Tabela 3, os resultados obtidos para o parâmetro pH, em sua maioria, encontra-se em consonância com o CONAMA 430/11 (pH entre 6 a 9), com exceção do ponto 1, com pH em geral menor que sete, sendo que nas campanhas: ago/08, mai/09, out/09 e dez/09 o pH apresentou-se menor que o limite mínimo estabelecido pela legislação. O igarapé Grande possui naturalmente suas águas de cor escuras, devido a presença de materiais oriundo de plantas de suas margens, o que permite a produção de ácido úmicos e conseqüentemente um pH de águas ácidas, estando em acordo com a literatura para corpos de águas escuras da região amazônica (HORBE; OLIVEIRA, 2008).

O ponto 2 (efluente) apresentou águas com pH elevado, sendo que nas campanhas: maio/09, ago/09 e dez/09 os valores medidos, respectivamente (9,53; 9,10 e 9,10) foram maiores que o estabelecido pelo CONAMA 357/05 (pH entre 5 à 9) para padrões de lançamento de efluentes. Os valores elevados de pH influencia diretamente no equilíbrio aquático do efluente, bem como sobre as águas do corpo receptor cujo pH apresentou se maior nos locais próximos ao ponto de lançamento.

Os resultados para este ponto podem ser atribuídos ao consumo de gás carbônico no processo de fotossíntese realizado pelas algas que correlaciona às altas concentrações de clorofila-a encontradas, bem como as concentrações elevadas de oxigênio dissolvido nesse ponto.

Temperatura

A temperatura da água é um fator determinante para o desenvolvimento de vidas aquáticas, pois está relacionada com a solubilidade de oxigênio e com o metabolismo de microrganismos. O CONAMA 430/11 não estabelece limites para temperatura, na classificação de um corpo hídrico, porém estabelece uma temperatura máxima para padrões de lançamento de efluentes, de 40 °C. Observa-se que os pontos 2 (efluente) e 3 (zona de mistura) apresentam temperaturas um pouco mais elevadas, nas cinco primeiras campanhas, quando comparadas ao ponto 5, onde existe em suas margens vegetação ciliar. Em geral comparando os valores de temperatura nos pontos de amostragem e a variação temporal, verifica-se uma diferença entre os valores máximos e mínimos menor que 3 °C, com exceções dos pontos 2 e 3 cuja diferença foi de 5,5 °C.

Cor real

Analisando as variações dos resultados para esse parâmetro, pode-se perceber que em todos os pontos de coletas e nas 6 campanhas realizadas os valores foram menores que o valor máximo estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 que é de até 75 mgPtCo.L⁻¹, porém observa-se valores mais elevados para os pontos 2 e 3 o que pode-se atribuir a partículas dissolvidas provenientes do sistema de lagoas de estabilização. O ponto 1 apresentou valores baixo, correlacionando-se aos parâmetros analisados neste trabalho, sendo este o menos impactado pela ação humana. Desta forma, verifica-se que o sistema de lagoas de estabilização contribui de forma significativa para o comprometimento das águas do igarapé Grande, quanto ao uso para as mais diversas atividades.

Turbidez

O CONAMA 357/05 estabelece limite máximo de até 100 NTU (unidades nefelométricas) para este parâmetro. Observa-se que os valores de turbidez são elevados no ponto 2 (efluente) e no ponto 3 (zona de mistura) estando acima do valor limite estabelecido pela legislação, Ressalta-se ainda, que não há valor de referência estabelecido para lançamentos de efluentes.

Quanto aos pontos: P₄ (155,83 NTU), P_{4.1} (112,61 NTU) e P₅ (102,70 NTU), ambos na 5ª campanha (out/09), os valores encontrados foram relativamente superiores ao estabelecido pela resolução. Isto pode ser atribuído ao reduzido volume de água do igarapé no período de seca e conseqüentemente baixa diluição do efluente em suas águas.

Esse parâmetro demonstrou ser muito importante como indicativo da influência do sistema de lagoas de estabilização sobre a qualidade da água do igarapé Grande, principalmente quando consideramos os aspectos estéticos, tendo em vista que o ponto 1, apresentou, em todas as campanhas, baixos valores para turbidez, enquanto pontos mais impactados devido ao lançamento do efluente no igarapé, P₃ e P₄ e P₅ apresentaram valores mais elevados.

Condutividade elétrica

Não existe valor de referência para este parâmetro na resolução vigente, porém segundo a CETESB (2006), valores de condutividade acima de 100 $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados. Analisando os resultados para condutividade elétrica na Tabela 3, observa-se valores elevados nos pontos 2 e 3 relacionando-se diretamente ao efluente, podendo assim inferir a presença de grande quantidade de substâncias iônicas nesses dois pontos de coleta. Percebe-se, que o impacto causado pelo efluente, com relação a esse parâmetro, é percebido em todos os pontos de coletas a jusante, nos meses de seca out/08, out/09 e dez/09.

Nas campanhas realizadas nos meses de chuvas: ago/08, mai/09 e ago/09, os valores obtidos foram baixos, sendo que na primeira campanha (ago/08), observou-se valores menores no ponto 5, quando comparamos com o ponto 1, pois em agosto de 2008 o igarapé apresentou visivelmente o maior volume de água no período de estudo.

Cloreto

As águas doces têm baixos teores de sais. Os cloretos, em geral são os íons mais abundantes liberados na utilização das águas. As concentrações de cloreto foram em sua maioria menores que 100 mg.L^{-1} , através da Tabela 3 pode-se observar a relação entre o efluente e concentrações de cloreto, tendo em vista que no ponto 2 e ponto 3 observa-se concentrações elevadas quando comparamos com o ponto 1, a montante do lançamento.

De acordo com o CONAMA 357/05 a concentração máxima permitida é de 250 mg.L^{-1} . As concentrações aqui encontradas estão abaixo do limite máximo, estando assim de acordo com o que preconiza a legislação.

Pode-se observar uma correlação entre os valores de condutividade e as concentrações de cloreto, tendo em vista que esse parâmetro representa um dos principais íons presente em efluentes oriundos de esgotos domésticos. Desta forma, os níveis de cloretos influenciaram de maneira significativa na condutividade elétrica, podendo-se observar aumento da condutividade quase sempre que ocorria aumento de cloretos.

Em relação a variação temporal, observa-se no período de maior intensidade de chuvas (ago/09) concentrações de cloreto, em geral, menores que nas demais campanhas, enquanto que no período de seca (dez/10) as concentrações para os pontos P_2 e P_3 foram elevadas.

Oxigênio dissolvido

Analisando os resultados obtidos para OD, Tabela 3, observa-se que os valores médios para o ponto 2 (P_2), foi constatado valores maiores que 5 mg.L^{-1} , alcançando $10,89 \text{ mg.L}^{-1}$ na 2ª campanha. Considerando o aspecto da água e resultados de análises para nutrientes como o fósforo verifica-se grande quantidade de material de origem orgânica em amostra desse ponto (P_2), sendo assim, devido à proliferação de micro-organismos aeróbios, há uma tendência em um consumo maior de oxigênio dissolvido, porém esse comportamento não foi observado para o ponto em questão, visto que os valores apresentados são considerados elevados para a região onde está inserida a área de estudo. Esses

resultados podem ser atribuídos à presença de grande quantidade de organismos fotossintetizantes (concentrações elevadas de clorofila-a), cuja atividade permite a produção de oxigênio, aumentando assim a sua disponibilidade no meio. Além disso, a calha que dar acesso ao igarapé Grande possui certa declividade e desníveis entre os degraus o que provoca pequenas “corredeiras” aumentando a oxigenação do efluente.

Baixas concentrações de OD foram verificadas nos cinco pontos de coleta do igarapé Grande, em sua maioria menores que o valor mínimo estabelecido pelo CONAMA 357/05 que é de 5 mg.L^{-1} . O ponto 5 (foz do igarapé Grande) apresentou concentrações de OD, nas campanhas out/08, mai/09, ago/09, de acordo com a legislação. Valores mais elevados para P_5 pode-se relacionar a presença de grandes árvores e menores temperaturas. Os valores aqui encontrados para esse parâmetro assemelham-se aos de Esbell (2006) e Santana (2006).

As baixas concentrações de oxigênio geralmente observadas no igarapé Grande podem ser atribuídas à grande concentração de matéria orgânica presente na área sob estudo, o que proporciona uma elevada DBO_5 . Além desse fato, a temperatura apresenta-se elevada devido às características de clima da região, o que diminui a disponibilidade de oxigênio dissolvido e conseqüentemente dificulta a existência de seres aeróbios.

Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO_5

De acordo com a Tabela 3, percebe-se que os valores encontrados para este parâmetro foram elevados em todos os pontos de amostragem e nas campanhas realizadas.

Diferente do comportamento de outros parâmetros indicadores da qualidade da água como: cloreto, nitrito, amônia, clorofila-a, fósforo total que em geral apresentaram valores muito menores no ponto 1, os valores para DBO_5 , apresentaram-se também elevados em P_1 , indicando assim a influência antrópica à montante do lançamento do efluente, o que está em acordo com os resultados observados, para este corpo hídrico, em trabalho realizado por Esbell (2006). Os resultados obtido na análise de DBO_5 se relacionam com os valores para OD, tendo em vista baixas concentrações de OD encontradas nas águas do igarapé nos pontos analisados.

Demanda Química de Oxigênio - DQO

O indicador DQO não possui limite legal estabelecido pelo CONAMA 357/05, porém a DQO é muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO₅ para observar a biodegradabilidade de despejos. Considerando os resultados obtidos para DQO, Tabela 3, observa-se valores elevados para todos os pontos, o que está em acordo com os resultados obtidos para DBO₅, em geral também elevados, porém, conforme pode-se observar na Tabela 3, os valores para DQO apresentaram-se maiores nos pontos 2 e 3, o que se relaciona ao efluente proveniente do sistema de lagoas de estabilização, visto que apresenta alta carga orgânica.

Observa-se que o ponto 1, nas campanhas realizadas, apresentou valores menores que os demais pontos de coleta, demonstrando assim, que apesar de ser um ambiente impactado pela ação antrópica, esse ponto apresenta menores teores de material degradável, infatizando o lançamento de efluentes no Igarapé como o grande responsável pela degradação acelerada daquele corpo hídrico.

A razão DQO/DBO₅ variou de 1 até 3, o que indica maior quantidade de material biodegradável nas amostras, sendo que esta relação demonstrou-se mais elevada para o ponto 2 e menores valores para o ponto 1. Observa-se ainda que nos meses de chuva ago/08 e ago/09 os valores de DQO apresentaram-se menores, em todos os pontos de coletas, isto devido ao efeito de diluição do efluente pelo aumento do volume de água do corpo receptor.

Fósforo total

Os valores encontrados para o ponto 1, com exceção da campanha out/08 (0,11 mg.L⁻¹), apresentaram-se em geral, menores que o limite máximo estabelecido pelo CONAMA 357/05 (para ambientes lóticos, um valor máximo de 0,10 mg.L⁻¹). Os resultados obtidos neste ponto correlacionam-se com as baixas concentrações de clorofila-a, sabendo que pouca disponibilidade de nutrientes, em especial o fósforo implicam em ambiente raramente eutrofizado.

Pode-se observar na Tabela 3, que o ponto 2 (efluente) apresenta concentrações de

fósforo elevadas, quando comparadas ao ponto 1, isto indica alta carga orgânica, rica em nutrientes, oriunda do esgoto doméstico.

Com relação aos demais pontos de coletas: P₃, P₄, P_{4.1} e P₅, as concentrações encontradas foram maiores que o estabelecido pelo CONAMA 357/05. Observa-se ainda, que o ponto 3 apresentou valores bastante elevados para esse parâmetro tendo em vista o recebimento do efluente proveniente do sistema de lagoas de estabilização. Os demais pontos 4, 4.1 e 5 apresentaram valores intermediários, porém a contribuição da ETE com relação a esse nutriente é percebida por todo o curso do Igarapé à jusante do lançamento do efluente.

Amônia

São diversas as fontes de nitrogênio nas águas naturais. Os esgotos sanitários constituem em geral a principal fonte, lançando nas águas nitrogênio orgânico devido à presença de proteínas e nitrogênio amoniacal (MACEDO, 2007).

O CONAMA 357/05 considera, para a amônia, concentrações máximas diferenciadas, dependentes da faixa de pH encontrada na amostra de água em estudo: (3,7 mg.L⁻¹ para pH ≤ 7,5; 2,0 mg.L⁻¹, para 7,5 < pH ≤ 8,0; 1,0 mg.L⁻¹, para 8,0 < pH ≤ 8,5; 0,5 mg.L⁻¹, para pH > 8,5). Os valores de amônia encontrados para o ponto 1, nas seis campanhas realizadas, apresentaram-se em acordo com o CONAMA 357/05.

Com exceção do ponto 1, em todas as campanhas, e dos pontos 4 e 5 (ago/08), pontos 3 e 5 (ago/09) ponto 3 (out/09), todos os valores apresentaram-se acima do limite máximo estabelecido pela legislação, o que pode-se atribuir ao lançamento de efluentes provenientes da ETE. O efluente (P₂) apresentou concentrações menores que o valor máximo estabelecido pelo CONAMA 430/11 que é de 20 mg.L⁻¹, estando de acordo com os padrões de lançamento.

Observa-se uma relação entre as concentrações de amônia e os períodos de coleta, sendo que no período chuvoso (ago/09) verificou-se baixas concentrações para os pontos 4 e 5, enquanto no período de seca intensa (dez/09) as concentrações foram elevadas em todos os pontos a jusante do lançamento do efluente da ETE.

Através dos valores da Tabela 3 pode-se verificar que o sistema de lagoas de estabilização contribui de forma significativa na concentração de amônia em todos os pontos do Igarapé Grande à jusante do lançamento.

A toxicidade da amônia está relacionada aos valores do pH, ou seja, em pH mais elevado, uma grande percentagem de amônia total se converte na forma mais tóxica, que é a amônia não ionizada podendo causar a mortandade da fauna do corpo hídrico.

Nitrito

Analisando as variações nas concentrações de nitrito, é possível constatar que o ponto 1 apresentou concentrações muito baixas, menores de $0,003 \text{ mg.L}^{-1}$, o que representa que a montante do lançamento de efluentes no Igarapé não há comprometimento da água quanto a presença dessa espécie química. No ponto 3 pode-se observar um aumento significativo nas concentrações de nitrito, o que é devido à carga orgânica que o Igarapé recebe da ETE. Nos pontos 4 e 4.1 verifica-se valores mais baixos que os encontrados no ponto 3, o que está em acordo com a literatura, tendo em vista que o processo de oxidação do nitrogênio deve se encontrar em etapas finais nesses pontos.

O ponto 5 apresentou valores altos em algumas campanhas, o que pode estar relacionados ao estágio de maior conversão de amônia à nitrito. Existe em funcionamento um curtime antecedente a esse ponto. Dessa forma, examinou-se ao longo das margens do Igarapé a possível presença de fontes pontuais de efluentes ou materiais que pudessem ser causadores das elevadas concentrações de nitrito nesse ponto. Entretanto, não foi detectado nenhum lançamento de efluente no percurso examinado. De forma geral os valores encontrados estão em acordo com o CONAMA 357/05 cujo valor máximo para N-nitrito é de 1 mg.L^{-1} .

Parâmetro biológico

Para melhor relacionar os aspectos qualitativos da água às variáveis determinadas acrescentou-se às análises, a partir da 3ª campanha, o parâmetro biológico clorofila-a. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Clorofila-a

Os valores para o parâmetro clorofila-a, nas quatro campanhas realizadas, estão dispostos na Tabela 3. Observa-se que as concentrações no ponto 1, apresentaram-se inferiores às encontradas nos demais pontos de coleta, enquanto os pontos 2 e 3 apresentaram concentrações bem elevadas. Esses resultados observados experimentalmente estão em acordo com os aspectos visuais das águas nos pontos selecionados, conforme imagens dos pontos de coletas apresentados anteriormente.

Este parâmetro está associado à variáveis como a turbidez, cujos valores apresentados foram elevados nos pontos P₂ e P₃. Ressalta-se, que a eutrofização tem como consequência a produção de grandes massas de matéria orgânica, as quais decompõem-se causando demanda de oxigênio.

A resolução CONAMA 357/05 estabelece um limite máximo para a concentração de clorofila - a de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ para as águas de classe 2. Portanto, no que se refere a esse parâmetro, os pontos 1 e 4 (maio/09 e ago/09) e ponto 5 encontram-se de acordo com a legislação, uma vez que apresentaram concentrações inferiores ao valor supracitado. Os pontos 3, 4 (out/09 e dez/09) e 4.1 apresentaram valores maiores do que $30 \mu\text{g.L}^{-1}$. As concentrações elevadas de clorofila-a apresentadas nas campanhas (out/09 e dez/09) pode-se atribuir ao período de seca intensa o que ocasionou a diminuição do volume de água do Igarapé e consequentemente uma menor diluição do efluente.

Análise multivariada

Para fins de melhor interpretação dos dados obtidos, realizou-se a análise de componentes principais (PCA), onde foi verificado que as componentes PC₁ e PC₂ descrevem 74,7% da variação total dos dados, sendo a PC₁ responsável por 50,7% da discriminação dos dados e a PC₂ 23,8% e fornecem informações discriminatórias das amostras. Através do gráfico de "scores" (Figura 2) observa-se a formação de agrupamento dos pontos de coleta, por discriminação de período pluviométrico, ou seja, através da PC₂ é possível a discriminação dos pontos no período seco (S1, S2, S3, S4 e

S5) e chuvoso (C1, C2, C3, C4 e C5). As variáveis que mais influenciam esta separação pelo gráfico dos “loadings” (Figura 3) são: DBO, DQO e cloreto, pois no período seco elas apresentaram valores bem elevados quando comparado com período chuvoso.

Analisando a PC₁, observa-se o agrupamento dos pontos S2, S3, C2 e C3, que são os pontos de coleta que sofrem contaminação pelo efluente proveniente das lagoas de estabilização. Verifica-se, que através dos mecanismos naturais o igarapé consegue estabelecer condições muito próximas as que existiam antes da contaminação pelo efluente provenientes das lagoas de estabilização. Através do gráfico de “loadings” (Figura 3) é possível verificar quais foram os parâmetros que mais influenciaram na discriminação destes pontos. O Ponto 2 e 3, apresentaram os maiores valores de fósforo total, condutividade, amônia, cloreto, clorofila e turbidez, admitindo assim o impacto do efluente sobre o igarapé Grande.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises dos parâmetros físico-químicos, confrontados com os valores padrões das resoluções CONAMA 357/05 e CONAMA 430/11 forneceram informações sobre a qualidade da água do igarapé Grande, mostrando sua fragilidade a fatores de degradação de origem antrópica e ao despejo de efluentes provenientes da ETE. Através de tais análises torna-se possível concluir que:

1. A alteração da qualidade e a diminuição da quantidade da água deve-se à ocupação de áreas inadequadas, pela urbanização e falta de consciência ambiental, pois a degradação ocorre através da retirada da cobertura vegetal, impermeabilização do solo pela ocupação das imediações e lançamentos de agentes poluidores, como esgotos sanitários, águas da chuva, somados ao lixo e assoreamento.

2. Mesmo diante da ação de moradores adjacentes, o igarapé Grande apresenta para a maioria dos parâmetros analisados, água de qualidade compatível com alguns fins para os quais está sendo utilizada, porém após receber o efluente da ETE suas águas tornam-se impróprias aos mais diversos usos, devido aos aspectos visuais e olfativos, bem como as significativas alterações percebidas nas análises aqui realizadas.

3. Foi observada a presença de amônia, nitrito, fósforo e clorofila-a, em maiores concentrações no ponto 3 (deságüe do efluente) e nos pontos à sua jusante, o que vem a confirmar a contribuição do efluente na quantidade de nutrientes no corpo hídrico estudado. O aumento no suprimento e disponibilidade de nutrientes na água afeta a produção primária, modificando as condições ambientais, o que é visivelmente perceptível (água de cor esverdeada a jusante do lançamento).

4. Em relação ao parâmetro oxigênio dissolvido, mesmo em pontos menos impactados, mostrou-se com valores abaixo do preconizado pela Resolução CONAMA 357/05 para corpo hídrico de classe 2. Isto demonstra um nível de poluição no igarapé Grande que é prejudicial à vida de espécies aeróbias.

5. A DBO⁵ e DQO apresentaram-se elevadas, confirmando a disponibilidade de material orgânico, mesmo à montante do lançamento.

6. Com exceção das variáveis DBO₅, OD, pH (ago/08, maio/09, out/09 e dez/09) fósforo (out/08) o ponto 1 apresentou-se, em geral, em acordo com os valores de referência estabelecidos pelo CONAMA 357/05, enquanto que os pontos à jusante do lançamento, para a maioria dos parâmetros analisados, apresentaram-se valores fora dos limites estabelecidos.

7. Apesar de ser um período atípico em relação à sazonalidade, cuja precipitação pluviométrica em alguns meses de 2009 foi inferior à média normal, foi possível, através das variáveis analisadas, verificar uma nítida diferenciação entre período seco e chuvoso, quanto comparamos os meses de maio/09 (seco) e ago/09 (chuvoso).

8. As variáveis físico-químicas analisadas apresentaram-se sensíveis para diferenciar os pontos de coletas. Estes resultados foram confirmados através do método quimiométrico PCA, ocorrendo a separação entre os pontos montante, deságüe e pontos à jusante.

9. A análise dos dados obtidos em sua amplitude ambiental mostra a necessidade de implementação de ações conjuntas para a reversão dos danos ambientais causados ao igarapé Grande e sua biodiversidade, dentro de uma concepção de gerenciamento hidrológico com base no princípio de que a água é um recurso natural indispensável à vida, porém suscetível à escassez.

REFERÊNCIAS

1. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**: NBR 9897. Rio de Janeiro, 1987.
2. ALVES, R. I. S. **Avaliação de parâmetros limnológicos, parasitas, bactérias e metais pesados em água superficial no córrego Ribeirão Preto – Ribeirão Preto – SP**. Ribeirão Preto - SP, 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). D 1193 Standard Specification for Reagent Water, e1, 1999.
4. APHA – American Public Health Association. **Standart Methods for Examination of and Wasterwater**. 20. ed. Baltimore: United Book Press, 1999.
5. BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
6. BOLLIMANN, H. A.; MARQUES, D. M. L. M. influência da densidade populacional nas relações entre matéria orgânica carbonácea, nitrogênio e fósforo em rios urbanos situados em áreas com baixa cobertura sanitária. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. João Pessoa – PB, v. 11, n. 4. p. 343-352, out/dez, 2006.
7. BORSOI, Z.; LUCIA, M.; LANARI, N.; TORRES, S.; GOMES, S. M. **Tratamento de esgoto: tecnologias acessíveis**, 1997.
8. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011, Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, 16 de Maio. 2011.
9. BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 de mar. 2005.
10. CANADA (New Brunswick Water/Economy Agreement). **Monitoring Surface Water Quality – A Guide for Citizens, Students and Communities in Atlantic Canada**. New Brunswick: / Environment Canada. 1994. 76 p.
11. CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Variáveis de Qualidade das Águas**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis>>. Acesso em: 10 mar. 2009.
12. CREPALLI, M. S. **Qualidade da água do rio Cascavel**. Cascavel – PR, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE.
13. ESBELL, D. M. **Influência do deságüe do sistema de lagoas de estabilização na quantidade de nutrientes no igarapé Grande**, Boa Vista, 2006. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais) – Universidade Federal de Roraima.
14. FABRETI, A. A. **Pós-tratamento de efluente de lagoa de estabilização através de processo físico-químico**. 2006. 155 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - ESC POLITÉCNICA, Universidade de São Paulo, São Paulo.
15. FATMA. Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina. **Relevância de parâmetros de qualidade das águas aplicados às águas correntes. Parte I: Características gerais, nutrientes, elementos-traço e substâncias nocivas inorgânicas, características biológicas**. Florianópolis: FATMA/GTZ, 1998 p.108.
16. FARIAS, M. S. S. **Monitoramento da Qualidade da Água na Bacia Hidrográfica do Rio Cabelo**. Julho, 2006. Tese (Monitoramento e Controle da Degradação Ambiental) - Universidade Federal de Campina Grande – PB.
17. GAVETTI, S. M. C. Guia de utilização de laboratório químicos e biológicos. UNESP, Sorocaba, 2013.
18. GROppo, D. J. **Estudo de tendências nas séries temporais de qualidade de água de rios do estado de São Paulo com diferentes graus de intervenção antrópica**. Piracicaba-SP, 2005. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistema) – Universidade de São Paulo.
19. HARRIS, D.C., **Análise Química**

- Quantitativa**, 8ª Ed., LTC Editora, Rio de Janeiro, 2012.
20. HAVENS, K. E., et al. N:P ratios, light limitation, and cyanobacterial dominance in a subtropical lake impacted by non-point source nutrient pollution. **Environmental Pollution**, v. 122, p. 379-390, 2003
 21. HORBE, A. M. C.; OLIVEIRA, L. G. S. Química de igarapés de água preta do Nordeste do Amazonas - Brasil. **Acta Amazônica**. 38(2): 753-760.2008.
 22. IBAM - Instituto Brasileiro de Administração Municipal. **Abastecimento de água e esgotamento sanitário, produto 7** – Diagnóstico municipal integrado, 279-295 p., 2005.
 23. LIMA, M. J. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Prado**, São Paulo. 2001. 210 f. Dissertação (Mestrado em Química). Comissão nacional de energia nuclear instituto de pesquisas energéticas e nucleares – IPEN. São Paulo.
 24. MACEDO, M. F. **Avaliação do Sistema de Monitoramento de Recursos Hídricos e a Viabilidade Técnica, Legal e Econômica da Aplicação da Resolução Conama 357/2005 para a Sub-bacia do Ribeirão das Cruzes (Araraquara- SP)**. Araraquara – SP. 2007. Dissertação (Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) - Centro Universitário de Araraquara.
 25. MELLO, J. H. T. M.; AUGUSTO, F.C.; ESPESCHIT, J. N.; **Capacidade de Auto-Depuração do Rio Manhuaçu Avaliação dos Impactos Sanitários e Ambientais do Lançamento dos Esgotos Domésticos da Cidade de Manhuaçu em Seu Rio**. Tema: Recursos Hídricos. Sétima Exposição de Experiências Municipais em Saneamento, 2004.
 26. MICARONI, R. C. C. M. **Gestão de Resíduos em Laboratórios do Instituto de Química da UNICAMP**. Campinas – SP fev/2002. 127 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
 27. NAIME. R.; FAGUNDES, R. S. **Controle da Qualidade da Água do Arroio Portão Portão, RS**. Pesquisas em Geociências, Portão – RS, v. 32, n. 1, P. 27-35, 2005.
 28. NIEWEGLOWSKI, A. M. A. **Indicadores de Qualidade da Água na Bacia Hidrográfica do Rio Toledo**. Curitiba, 2006. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.
 29. ORSSATTO, F. **Avaliação do Oxigênio Dissolvido da Água de Um Corpo Receptor a Montante e a Jusante ao Lançamento de Uma Estação de Tratamento de Esgoto Sanitário**. In: XVII Semana da Biologia. Set. de 2007. UNIOESTE, Cascavel – PR.
 30. SANT'ANA, A. C. **Análise multivariada da qualidade da água superficial no município de Boa Vista – RR**. Boa Vista, 2006. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais) – Universidade Federal de Roraima.
 31. SCALIZE, P. S.; LEITE, W. C. A.; RODRIGUES, J. M.; VENUZO, S. B.; LOMBARDI, R.; OLIVEIRA, S. C.; SANTOS, M. F. **Avaliação da autodepuração do Ribeirão das Cruzes através da depressão do oxigênio dissolvido após receber efluente da Ete-Araraquara**. Fev. 2008. Disponível em: <http://www.semasa.sp.gov.br>. Acesso: 15 jun. 2008.
 32. SKOOG, A. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8ª Ed. Thomson, São Paulo, 2006.
 33. TOMAZELA, D. P. **Monitoramento espacial e temporal de parâmetros físicos, químicos e biológicos da bacia hidrográfica do rio Capivari (Norte da ilha de Santa Catarina)**. Florianópolis, 2008. Trabalho de Conclusão de Curso (Ciências Biológicas) - Universidade Federal de Santa Catarina.
 34. VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v.1. 3ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.
 35. WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Copper**. Genova: WHO, 1998.
 36. WWAP (United Nations World Water

Assessment Programme). 2015. **The United NationsWorld Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World**. Paris, UNESCO.

Tabela 1. Metodologias de análises

Variável	Unid.	Campo	Laboratório	Método
pH	-	X		APHA (1998) – Seção 4500 – Método eletrométrico
Temperatura da água	°C	X		APHA (1998) – Seção 2550 B. – Método de análise de campo
Oxigênio dissolvido	mg.L ⁻¹	X		APHA (1998) – Seção 4500 O. – Método do eletrodo de membrana
Cor real	mg/Pt		X	APHA (1998) – Seção 2120 B. – Método da comparação visual.
Turbidez	NTU		X	APHA (1998) – Seção 2130 B. – Método neflométrico.
Condutividade	µS/cm	X		APHA (1998) – Seção 2510
Cloreto.	mg.L ⁻¹		X	APHA (1998) – Seção 4500 B. – Método argentimétrico
DBO ₅	mg.L ⁻¹		X	APHA (1998) – Seção 5210 B. – Método de incubação.
DQO	mg.L ⁻¹		X	APHA (1998) – Seção 5220 C. – Método de refluxo fechado.
Fósforo total	mg.L ⁻¹		X	APHA (1998) – Seção 4500 Fósforo E. – Método ácido ascórbico
Nitrogênio amônia	mg.L ⁻¹		X	APHA (1998) – Seção 4500-NH ₃ F. Método Fenato
Nitrogênio nitrito	µg.L ⁻¹		X	APHA (1998) – Seção 4500 B. – Método colorimétrico.
Clorofila-a	µg.L ⁻¹		X	WISCONSIN STATE LAB OF HYGIENE (1991) ESS.Method 150. 1: Chorophyll-Spectrophotometric
Espécies metálicas	mg.L ⁻¹		X	APHA (1998) – Seção 3111 – Espectrometria de absorção atômica por chama.

Tabela 2 - Regime pluviométrico em Boa Vista

ANO	NORMAL		2010		2009		2008	
MÊS	mm	dias	mm	dias	mm	dias	mm	Dias
JAN	27,4	4	18,8	7	84	9	44,5	4
FEV	28,1	3	69,3	9	31,8	6	31	7
MAR	46,7	5	24,8	3	48,9	7	66,7	7
ABR	119,9	10	258,9	16	115,2	4	57,9	9
MAI	282,1	19	264,1	20	5,5	4	377,8	22
JUN	355,6	23	-	-	462,9	21	240,5	23
JUL	353	19	-	-	323,6	21	455,1	21
AGO	218,6	17	-	-	85,8	17	73	17
SET	96,6	8	-	-	*	*	135,6	11
OUT	60,4	5	-	-	*	*	100,3	13
NOV	53,4	5	-	-	*	*	162,4	8
DEZ	43,7	5	-	-	69,9	-	293,3	18
TOTAL	1685,5	123	635,9	55	1227,6	89	2038,1	160

* Não Coletados

Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia – INMET

Tabela 3 – Resultados das análises e seus respectivos coeficientes de variação

Campanhas		Camp. 1	Camp. 2	Camp. 3	Camp. 4	Camp. 5	Camp. 6
Parâmetros		(ago/08)	(out/08)	(mai/09)	(ago/09)	(out/09)	(dez/09)
pH	P ₁	3,6 (0,00)	6,30 (0,00)	5,60 (0,00)	6,30 (0,00)	5,60 (0,00)	5,60 (0,00)
	P ₂	NR	8,90 (0,00)	9,53 (0,61)	9,10 (0,00)	7,83 (0,74)	9,10 (0,00)
	P ₃	7,60 (0,00)	7,60 (0,00)	8,40 (0,00)	7,70 (0,00)	7,10 (0,00)	7,30 (0,00)
	P ₄	5,67 (0,00)	6,60 (0,00)	6,77 (0,85)	6,23 (0,93)	6,40 (0,00)	6,50 (0,00)
	P _{4.}	NR	NR	NR	NR	6,60 (0,00)	6,80 (0,00)
	P ₅	5,30 (0,00)	6,40 (0,00)	7,40 (0,00)	6,77 (0,85)	7,00 (0,00)	7,40 (0,00)
Temperatura °C (CV)	P ₁	28,00 (0,00)	27,00 (0,00)	28,33 (2,04)	27,00 (0,00)	28,00 (0,00)	27,00 (0,00)
	P ₂	NR	30,00 (0,00)	29,00 (0,00)	32,00 (0,00)	29,00 (0,00)	26,50 (0,00)
	P ₃	30,00 (0,00)	30,00 (0,00)	28,00 (0,00)	32,00 (0,00)	29,00 (0,00)	26,50 (0,00)
	P ₄	29,00 (0,00)	27,50 (0,00)	29,00 (0,00)	28,00 (0,00)	28,50 (0,00)	27,00 (0,00)
	P _{4.}	NR	NR	NR	NR	28,00 (0,00)	27,00 (0,00)
	P ₅	28,00 (0,00)	27,50 (0,00)	27,00 (0,00)	27,33 (2,11)	27,50 (0,00)	25,50 (0,00)
Cor (mg Pt-CoL ⁻¹) (CV)	P ₁	5,00 (0,00)	10,00 (0,00)	20,00 (0,00)	20,00 (0,00)	10,00 (0,00)	5,00 (0,00)
	P ₂	NR	40,00 (0,00)	50,00 (0,00)	50,00 (0,00)	50,00 (0,00)	30,00 (0,00)
	P ₃	30,00 (0,00)	40,00 (0,00)	50,00 (0,00)	60,00 (0,00)	40,00 (0,00)	30,00 (0,00)
	P ₄	20,00 (0,00)	20,00 (0,00)	30,00 (0,00)	30,00 (0,00)	20,00 (0,00)	15,00 (0,00)
	P _{4.}	NR	NR	NR	NR	30,00 (0,00)	15,00 (0,00)
	P ₅	10,00 (0,00)	20,00 (0,00)	30,00 (0,00)	40,00 (0,00)	30,00 (0,00)	10,00 (0,00)
Turbidez (NTU) (CV)	P ₁	7,07 (0,00)	20,01 (0,06)	21,22 (0,91)	24,67 (2,34)	18,90 (0,03)	23,33 (2,47)
	P ₂	NR	506,2 (0,03)	612,81 (0,00)	599,17 (0,18)	954,03 (0,00)	568,00 (0,50)
	P ₃	550,44 (0,00)	505,8 (0,10)	392,20 (0,04)	350,50 (0,14)	458,52 (0,01)	386,00 (1,79)
	P ₄	38,93 (0,00)	60,54 (0,07)	98,20 (0,17)	91,14 (0,13)	155,83 (0,02)	95,00 (2,11)
	P _{4.}	NR	NR	NR	NR	112,61 (0,01)	36,00 (2,78)
	P ₅	36,28 (0,00)	88,26 (0,26)	73,48 (0,04)	71,93 (0,08)	102,70 (0,01)	57,67 (1,00)
Cloreto mg.L ⁻¹ (CV)	P ₁	10,16(2,84)	18,99 (2,63)	46,82 (3,43)	14,85 (1,68)	16,83 (1,71)	28,49 (4,64)
	P ₂	NR	42,65 (0,83)	69,81 (3,04)	32,29 (0,00)	44,15 (0,80)	99,64 (0,71)
	P ₃	32,99 (1,52)	38,32 (1,51)	67,65 (0,43)	31,86 (1,57)	32,66 (0,88)	95,97 (4,13)
	P ₄	17,66 (3,27)	18,49 (7,15)	42,32 (6,51)	13,41 (3,23)	23,66 (1,22)	32,99 (1,52)
	P _{4.}	NR	NR	NR	NR	23,66 (0,00)	28,66 (1,01)
	P ₅	5,00 (0,00)	12,66 (2,28)	40,49 (6,53)	13,55 (1,84)	22,49 (1,84)	28,16 (1,02)
OD mg.L ⁻¹ (CV)	P ₁	3,93 (0,00)	4,47 (0,00)	2,57 (2,25)	4,46 (0,00)	2,40 (0,24)	2,99 (0,88)
	P ₂	NR	10,89 (0,00)	6,77 (0,00)	5,88 (1,20)	5,01 (0,00)	6,72 (0,00)
	P ₃	4,40 (0,00)	1,90 (0,00)	4,00 (0,00)	4,61 (0,00)	4,87 (0,00)	4,85 (0,00)
	P ₄	0,94 (0,00)	0,80 (0,00)	0,63 (9,12)	8,95 (0,45)	0,70 (0,00)	4,20 (0,14)
	P _{4.}	NR	NR	NR	NR	2,35 (0,00)	2,73 (0,00)
	P ₅	4,10 (0,00)	5,11 (0,00)	5,73 (1,01)	5,34 (0,22)	4,60 (0,25)	4,82 (0,00)
DBO ₅ mg.L ⁻¹ (CV)	P ₁	NR	55,25 (5,10)	113,67 (0,05)	32,70 (4,23)	49,04 (4,41)	52,49 (6,93)
	P ₂	NR	83,55 (0,00)	113,80 (0,00)	54,39 (7,86)	101,45 (1,71)	53,16 (3,22)
	P ₃	NR	73,69 (3,94)	111,02 (2,51)	65,79 (5,25)	87,80 (0,00)	77,84 (4,44)
	P ₄	NR	48,60 (1,16)	103,15 (0,28)	33,01 (4,23)	62,48 (0,00)	28,98 (4,82)
	P _{4.}	NR	NR	NR	NR	39,43 (9,12)	71,41 (9,23)
	P ₅	NR	51,34 (5,59)	109,98 (0,00)	79,78 (4,44)	48,60 (6,95)	38,89 (0,00)
DQO mg.L ⁻¹ (CV)	P ₁	8,00 (0,00)	79,20 (1,01)	116,93 (0,20)	67,02 (2,84)	70,31 (2,71)	NR
	P ₂	NR	253,33 (0,00)	297,33 (0,95)	149,42 (1,56)	269,17 (4,33)	NR
	P ₃	170,67 (5,41)	208,00 (3,85)	205,33 (2,25)	142,61 (1,07)	164,80 (0,00)	NR
	P ₄	58,67 (7,87)	87,20 (0,92)	119,73 (0,39)	71,19 (2,45)	115,91 (0,82)	NR
	P _{4.}	NR	NR	NR	NR	98,88 (0,00)	NR
	P ₅	33,33 (6,93)	95,47 (0,48)	237,33 (1,95)	96,68 (1,97)	126,35 (7,53)	NR

NR – Não realizado

LOQ – Limite de quantificação

Tabela 3 – Resultados das análises e seus respectivos coeficientes de variação (Continuação)

P _{total} mg.L ⁻¹ (CV)	P ₁	0,09 (2,35)	0,11 (2,77)	0,06 (2,43)	0,07 (3,26)	0,01 (7,66)	0,04 (8,95)
	P ₂	NR	1,12 (1,12)	1,89 (0,37)	1,33 (1,73)	1,49 (1,94)	1,27 (1,31)
	P ₃	0,79 (1,51)	0,74 (0,48)	1,91 (2,06)	1,30 (1,77)	1,38 (9,38)	1,03 (0,12)
	P ₄	0,21 (1,86)	0,22 (1,84)	0,73 (0,34)	0,24 (1,38)	0,49 (1,45)	0,39 (3,45)
	P ₄	NR	NR	NR	NR	0,44 (1,66)	0,34 (0,36)
N-NH ₃ mg.L ⁻¹ (CV)	P ₅	0,13 (9,36)	0,18 (2,16)	0,57 (0,43)	0,19 (2,85)	0,38 (2,08)	0,39 (0,94)
	P ₁	0,34 (0,00)	0,19 (5,88)	<LOQ	0,18 (3,53)	<LOQ	0,09 (5,96)
	P ₂	NR	9,51 (0,00)	10,26 (1,28)	1,48 (4,69)	2,02(1,17)	10,42 (3,92)
	P ₃	9,51 (0,07)	20,57 (1,20)	13,41 (0,82)	1,36 (5,29)	3,02 (6,13)	10,83 (9,78)
	P ₄	0,07 (0,00)	11,47 (0,00)	9,16 (1,86)	6,16 (10,58)	10,98 (3,67)	13,40 (3,23)
N-NO ₂ ⁻ mg.L ⁻¹ (CV)	P ₄	NR	NR	NR	NR	15,62 (7,26)	16,45 (5,03)
	P ₅	0,57 (1,10)	7,40 (0,60)	3,97 (0,99)	2,64 (4,86)	6,24 (5,18)	7,85 (2,11)
	P ₁	0,003 (8,30)	0,003 (6,73)	0,002 (0,00)	0,001 (0,00)	0,001 (8,12)	0,001 (0,00)
	P ₂	NR	0,070 (2,73)	0,012 (2,00)	0,002 (0,00)	0,004 (0,00)	0,001 (0,00)
	P ₃	0,079 (2,22)	0,086 (1,80)	0,005 (3,53)	0,009 (4,31)	0,009 (8,64)	0,004 (5,07)
Clorofila-a Mg.L ⁻¹ (CV)	P ₄	0,011 (3,85)	0,012 (2,76)	0,007 (4,99)	0,001 (6,71)	0,002 (0,00)	0,001 (4,35)
	P ₄	NR	NR	NR	NR	0,004 (9,62)	<LOQ
	P ₅	0,011 (0,00)	0,037 (1,04)	0,117 (0,33)	0,009 (0,00)	0,086 (6,46)	0,147 (1,33)
	P ₁	NR	NR	1,03 (5,93)	1,37 (5,93)	1,00 (5,70)	1,37 (5,70)
	P ₂	NR	NR	56,87 (1,00)	69,52 (3,91)	94,88 (1,58)	94,88 (1,58)
Clorofila-a Mg.L ⁻¹ (CV)	P ₃	NR	NR	100,03 (5,57)	119,44 (0,57)	79,68 (1,54)	79,68 (1,54)
	P ₄	NR	NR	4,43 (8,97)	25,30 (4,85)	44,27 (5,23)	44,27 (5,23)
	P ₄	NR	NR	NR	NR	35,22 (7,37)	35,22 (7,37)
	P ₁	0,09 (2,35)	0,11 (2,77)	0,06 (2,43)	0,07 (3,26)	0,01 (7,66)	0,04 (8,95)

NR – Não realizado

LOQ – Limite de quantificação

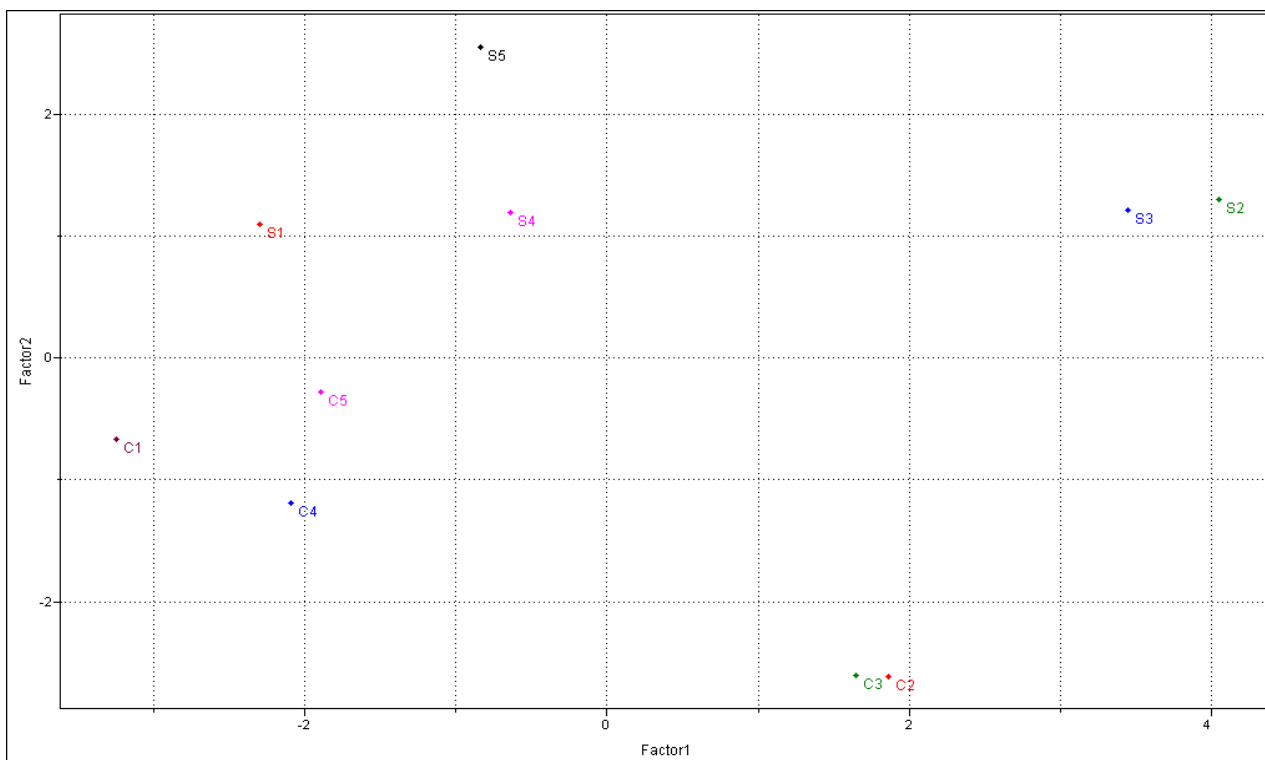


FIGURA 2 - Gráfico dos scores de PC₂ vs PC₁, autoescalamo, var. tot. 74,7%, discriminação dos pontos de coleta do Igarapé Grande e dos períodos seco e chuvoso do ano de 2009.

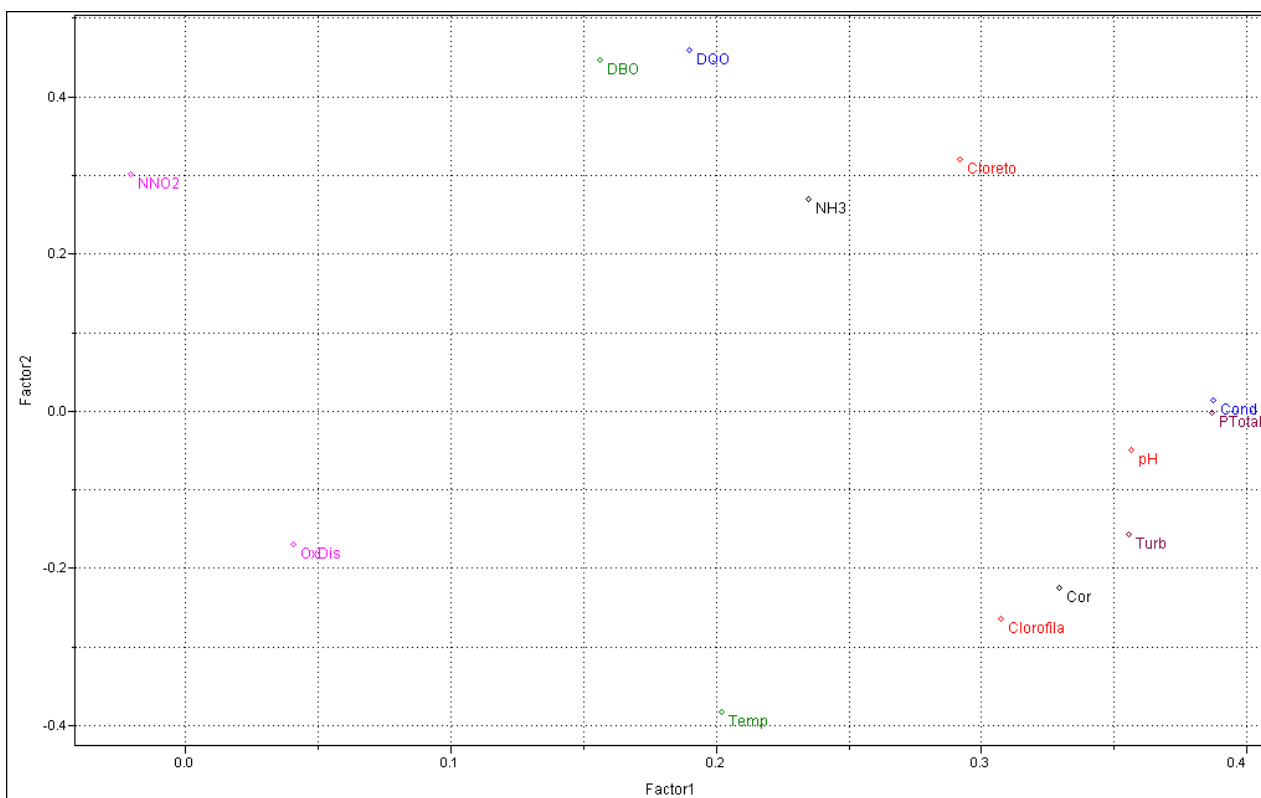


FIGURA 3 - Gráfico dos loadings de PC₂ vs PC₁, autoescalamo, var. tot. 74,7%, influência das variáveis na discriminação dos pontos de coleta do Igarapé Grande e dos períodos seco e chuvoso do ano de 2009.



AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS MARÉS NOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PRESENTES NAS ÁGUAS DO RIO GUARAGUAÇÚ, PR



EVALUATION OF THE INFLUENCE OF THE TIDES ON THE PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS PRESENT IN THE WATERS OF THE GUARAGUAÇÚ RIVER - PR

STASZCZAK, Isabela¹; ROCHA, José Roberto Caetano da^{2*}

^{1,2} Universidade Estadual do Paraná, *Campus Paranaguá*, Colegiado de Ciências Biológicas, Rua Comendador Corrêa Junior, 117, CEP 83203-560, Paranaguá – PR, Brasil
(fone: +55 41 3423 3644; fax: +55 41 3423 1611)

* *Autor correspondente*
e-mail: jose.rocha@unespar.edu.br

Received 11 September 2017; received in revised form 10 February 2018; accepted 18 February 2018

RESUMO

O Rio Guaraguaçu é um importante ecossistema litorâneo Paranaense. À medida que esse corpo hídrico se aproxima da foz do rio, a água doce mistura-se gradualmente com a água salgada do oceano pela ação do ciclo de marés, caracterizando assim o ambiente estuarino. Nesse estudo realizaram-se ensaios gravimétricos para determinar a concentração de sólidos totais dissolvidos nas amostras do referido rio. Estes valores foram comparados com os de condutividade elétrica e com os de salinidade das amostras. Para efetuar esses ensaios foram coletadas dezesseis amostras em cada um dos dois períodos amostrais, sendo o primeiro período realizado com maré alta e o outro com maré baixa. Para homogeneidade dos resultados, a distância entre os pontos amostrais foi de 1100m, perfazendo o total de 18km. Avaliando-se os resultados obtidos se percebe que na mistura das águas se formam três zonas muito distintas: a primeira é aquela em que há predominância de água continental; a segunda é onde ocorre a mistura das águas continental e oceânica e a terceira é aquela em que há a predominância de água oceânica. Na segunda zona amostral se observa nitidamente o aumento nos valores dos resultados obtidos quanto mais às mesmas se aproximam da foz do rio.

Palavras-chave: *Métodos gravimétricos. Médio estuário. Concentração de soluções.*

ABSTRACT

The Guaraguaçu River is an important Paranaense coastal ecosystem. As this water body approaches the mouth of the river, fresh water is gradually mixed with the salt water of the ocean by the action of the tidal cycle, thus characterizing the estuarine environment. In this study gravimetric tests were carried out to determine the concentration of total solids dissolved in the samples of said river. These values were compared with those of electrical conductivity and the salinity of the samples. Sixteen samples were collected in each of the two sampling periods, with the first period being high tide and the other with low tide. For the homogeneity of the results, the distance between the sampling points was 1100m, making the total of 18km. By evaluating the results obtained, one can notice that in the mixing of the waters three very distinct zones are formed: the first is the one in which there is predominance of continental water; the second is where the mixture of continental and oceanic waters occurs and the third is where there is predominance of oceanic water. In the second sampling zone, the increase in the values of the obtained results is clearly observed, the closer they are to the mouth of the river.

Keywords: *Gravimetric methods. Middle estuary. Concentration of solutions.*

INTRODUÇÃO

Na costa atlântica brasileira existem vários ambientes estuarinos que sofrem diferentes impactos em sua estrutura. Devido à importância social e econômica desses ambientes vários são os trabalhos que avaliam as características físicas (SCHETTINI, 2002), químicas (MATOS *et al*, 2011) e biológicas (CUNHA *et al*, 2004) dos mesmos. As principais preocupações relatadas nesses trabalhos estão relacionadas com as alterações provocadas no ambiente estuarino devido às atividades antrópicas, bem como para avaliar a fauna e a flora de manguezais que estão presentes nesses ambientes.

Esses ambientes são considerados como tal, devido às variações hidrodinâmicas induzidas por processos marinhos e fluviais (NICOLITE *et al*, 2009). Durante esse processo ocorre a diluição mensurável de água salgada proveniente do oceano com água doce, proveniente do continente, entre elas as águas de rios. Para melhor entendimento do ambiente, o mesmo é dividido em três regiões. A primeira é o alto estuário, que é a região onde não existe a presença física de águas oceânicas, porém existem os efeitos causados pelas marés. A segunda região é o médio estuário, onde ocorre a interação entre as águas oceânicas e as águas continentais, sendo a principal preocupação desse trabalho. A terceira região é o baixo estuário onde ocorre a predominância das águas oceânicas em detrimento das águas continentais (SCHETTINI, 2002).

No litoral paranaense existem duas bacias hidrográficas que são subdivididas em outras sub-bacias. Essas bacias hidrográficas formam ambientes estuarinos de grande importância social e ecológica para o litoral paranaense. A bacia da Baía de Guaratuba é um deles, e está localizada próxima na divisa com o estado de Santa Catarina. Já a bacia da Baía de Paranaguá, que engloba os espaços que pertencem aos municípios de Antonina, Guaraqueçaba, Pontal do Paraná, e obviamente de Paranaguá, é o outro (SATO, ÂNGULO, 2002).

O rio Guaraguaçu, pertencente à bacia de Paranaguá, é um ecossistema litorâneo paranaense importante pela sua dimensão e volume d'água. À medida que esse corpo d'água

se aproxima da foz do rio, a água doce mistura-se gradualmente com a água salgada do oceano adjacente pela ação do ciclo de marés, caracterizando o ambiente estuarino (TREMARIN *et al*, 2008a; TREMARIN *et al*, 2008b). Esse rio é o principal do município de Pontal do Paraná, que têm suas nascentes na Serra da Prata e sua foz no município vizinho, especificamente no Canal da Cotonga na Baía de Paranaguá. Sendo que o seu curso inferior é influenciado pelas marés. Os principais afluentes deste rio encontram-se na sua margem esquerda, e entre eles estão o rio Pequeno, São Joãozinho, Vermelho, das Pombas, da Colônia Pereira, Branco, Pai Antônio, Cambará. E na sua margem direita o único afluente é o Rio Peri. O Rio da Colônia Pereira tem nascentes na Serra da Prata a mais de 800 m de altitude, desta forma é nítido que a bacia do Guaraguaçu está dividida em dois grandes compartimentos. O primeiro está localizado nas áreas dominadas pela Serra do Mar e apresenta relevo bastante acidentado, e o segundo compartimento está localizado nas áreas arenosas da planície litorânea (SATO, ÂNGULO, 2002).

Devido à importância desse rio se torna necessário conhecer algumas características físico-químicas do mesmo. Desta forma nesse estudo realizaram-se ensaios gravimétricos para determinar a concentração de sólidos totais dissolvidos nas amostras do Rio Guaraguaçu.

Todos os recursos hídricos de água doce, ao nível do mar, sofrem influência das marés em maior ou menor intensidade, dependendo entre outros parâmetros de sua extensão e distância em relação ao oceano. Os rios normalmente apresentam baixa concentração de sólidos totais dissolvidos, sendo a média de 100 mg.L^{-1} (SZIKSZAY, 1993). Na maioria das vezes esses sólidos são constituídos de pequena concentração de substâncias que são lixiviadas dos solos próximos ao referido recurso hídrico. Já os oceanos apresentam grande quantidade de substâncias iônicas dissolvidas, portanto grande quantidade de íons, ou seja, ânions e cátions. Assim os principais íons presentes, nessas águas, são os íons cloretos, sódio, cálcio, potássio, magnésio e sulfato, que são denominados de componentes conservativos (COSTA *et al*, 2008).

Outro parâmetro físico-químico que está relacionado com a concentração de sólidos totais dissolvidos é a condutividade elétrica. Essa

característica analítica depende do conteúdo iônico presente na solução avaliada, implicando que uma elevada condutividade elétrica indica maior influência marinha, visto que as águas oceânicas apresentam elevada concentração de íons (BORDALO, MOURA, SCHELLER, 2007).

Sabe-se que os organismos unicelulares e multicelulares, que vivem nos ambientes estuarinos, se adaptam para utilizar os sólidos totais dissolvidos e os sólidos suspensos em seus metabolismos (SZIKSZAY, 1993). Mesmo assim, se torna necessário conhecer a extensão aproximada do médio estuário que as marés formam no Rio Guaraguaçu. Desta forma se tem noção da região onde esses seres precisam estar ou ainda se adaptar, para viverem nas condições desenvolvidas pelas marés no processo de mistura das águas oceânicas com as águas continentais.

Tendo conhecimento destes fatos, um dos peixes mais encontrado no rio Guaraguaçu é o Robalo da família *Centropomidae*, que se distribui desde o sul da Flórida (EUA) até Florianópolis, cidade Catarinense. Esse peixe apresenta características potenciais como qualidade da carne, crescimento satisfatório, demanda comercial e facilidade de adaptação a diversos ambientes salinos (FERRAZ, CERQUEIRA, 2010; TSUZUKI, BERESTINAS, 2008).

Assim um importante parâmetro a ser analisado quando se fala de robalos ou *camorins*, *Centropomus*, é a salinidade, pois este é um animal capaz de suportar fortes variações abióticas. Quando juvenis são encontrados em áreas vegetadas e de baixa salinidade, já quando adultos são encontrados em hábitat como áreas rasas de plataforma, lagunas, manguezais e desembocaduras de rios. Sabe-se que o ambiente de estuário muda diuturnamente e sazonalmente, porém tais indivíduos mostram ter preferências já pré-definidas e estabelecidas. Segundo SANCHES, TOSTA e SOUZA-FILHO (2013) obteve-se relatos de má formação esqueléticas em animais da espécie *Centropomus undecimalis*, por estarem sendo submetidos a condições experimentais associadas à temperatura e salinidade insatisfatórias. Dentre as espécies presentes no Brasil, a *Centropomus parallelus*, Poey, 1860, é encontrada em ambientes onde ocorre oscilação de salinidade. Na Baía de Guaratuba-PR, sul do país, animais juvenis são encontrados em águas

rasas de cabeceira, e animais adultos registrados ocupando regiões de manguezal em períodos de maturação (CHAVES, NOGUEIRA, 2013).

Assim conhecendo as características físicas das águas do Rio Guaraguaçu, pode-se melhor compreender os locais onde são encontradas essas espécies de peixe nas suas diferentes fases de vida.

PARTE EXPERIMENTAL

Definição dos Pontos de Coleta

As amostras superficiais das águas do Rio Guaraguaçu foram coletadas em dezesseis pontos amostrais, distribuídos ao longo do percurso do mesmo. Estas posições geográficas foram determinadas utilizando um GPS e as mesmas estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1: Coordenadas geográficas dos pontos de coleta que foram realizadas no percurso do Rio Guaraguaçu - PR.

Ponto de Amostragem	Posição Geográfica
1	-25,670420, -48,512917
2	-25,660188, -48,515465
3	-25,654101, -48,506023
4	-25,647436, -48,496743
5	-25,636244, -48,502909
6	-25,625780, -48,505509
7	-25,627968, -48,484153
8	-25,615557, -48,489877
9	-25,607320, -48,484838
10	-25,595452, -48,483484
11	-25,591916, -48,480359
12	-25,586515, -48,493336
13	-25,582533, -48,481570
14	-25,572989, -48,474516
15	-25,563850, -48,475899
16	-25,548570, -48,466084

Para melhor visualizar essas posições geográficas é possível observar o mapa apresentado na Figura 1. Nele estão registrados os dezesseis pontos amostrais.

Coleta de Dados

O processo de amostragem ocorreu em dois períodos do ano. O primeiro ocorreu no dia 09 de março de 2016, para assim observar a influencia da maré alta no período de verão. O segundo ocorreu no dia 12 de julho 2016, para que dessa forma fosse possível observar a influencia da maré baixa no período de inverno.



Figura 1: Mapa com a localização dos dezesseis pontos amostrais do Rio Guaraguaçu (Fonte: adaptado do Google earth).

Os pontos amostrais foram definidos seguindo critérios de distancia existente entre eles, que é de aproximadamente de 1.200m. As amostras superficiais desse rio foram coletadas com o auxílio de um frasco coletor de polietileno. Simultaneamente foram determinados os valores de temperatura da água do rio e os valores de temperatura do ar. Esses últimos aproximadamente a 10 cm acima da superfície do rio. Foram retiradas as amostras em um total de 16 pontos durante o percurso do rio, realizado com embarcação apropriada. Para coleta, as amostras foram armazenadas em garrafas plásticas previamente lavadas com água do rio e encaminhadas para determinações analíticas no Laboratório de Avaliação dos Impactos Ambientais da Região de Paranaguá (LAVIMA) da Universidade Estadual do Paraná – *Campus* Paranaguá. Todos os ensaios analíticos foram realizados com cinco repetições, para que desta forma fosse determinado o valor médio dos ensaios realizados, bem como o desvio relativo que demonstra os níveis de confiança de cada medida.

Metodologia

Os ensaios físico-químicos foram avaliados de acordo com metodologias analíticas específicas e oficiais, que são descritas na literatura científica (RICE *et al.*, 2012) e em ambiente com temperatura $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Determinação de Sólidos Totais Dissolvidos

Para a quantificação dos sólidos totais dissolvidos utilizou-se a metodologia gravimétrica. Para tanto foram adicionados, nas cápsulas previamente aferidas, de 30 mL a 35 mL de amostra do Rio Guaraguaçu e determinou-se assim a massa do recipiente. As cápsulas foram transferidas para a chapa aquecedora DB-IVAC e posteriormente para a estufa A1SH da DeLeo por duas horas a 105°C . O procedimento se repetiu até que a determinação da massa fosse constante. Por fim foram realizados os cálculos específicos para determinação da concentração dos sólidos totais dissolvidos.

Determinação da condutividade elétrica

A determinação da condutividade elétrica de cada amostra foi realizada utilizando condutímetro de bancada modelo W12D Bel Engineering. Inicialmente o aparelho foi calibrado com solução padrão $146,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ para que posteriormente se realizasse os ensaios com cinco réplicas de cada um dos pontos amostrais.

Determinação do pH

Os valores de pH foram determinados utilizando pHmetro de bancada modelo PHS-3E da PHTEK calibrado com soluções tampão pH 4,01 a 25°C e pH 6,86 a 25°C , em seguida foram realizados cinco ensaios em cada uma das amostras.

Determinação da salinidade

Os ensaios para determinar os valores de salinidade foram realizados utilizando o refratômetro RTS-101ATC, sendo que o processo de calibração foi realizado com água destilada. Posteriormente foram realizados ensaios com cinco repetições em cada uma das amostras retirada do Rio Guaraguaçu.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 estão apresentados os valores máximos preconizados pela Resolução Normativa N° 357/2005 do CONAMA, referentes à qualidade de recursos hídricos avaliando os ensaios citados na mesma. Na mesma Tabela são apresentadas as unidades de medida dos mesmos. Esses valores são apresentados para

que desta forma, seja possível comparar esses valores com aqueles obtidos durante os ensaios analíticos realizados no presente trabalho.

Tabela 2: Valores máximos dos parâmetros físico-químicos estipulados pelo CONAMA 357/2005.

Parâmetros Físico-Químicos	Unidade de Medida	CONAMA
Temperatura	°C	---
pH	---	Águas continentais: 5,00 a 9,00 Águas oceânicas: 6,00 a 9,00
Condutividade elétrica	mS.cm ⁻¹ ou µS.cm ⁻¹	---
Salinidade	%	Águas continentais ≤ 0,5 Águas oceânicas ≥ 30
Sólidos Totais Dissolvidos	mg.L ⁻¹	Águas continentais 500

Na Tabela 3 são apresentados os valores dos resultados analíticos obtidos no primeiro processo de amostragem, portanto aquele onde se observa o período de maré alta.

Avaliando esses resultados se percebe que ocorrem três grandes zonas de amostragem. A primeira é aquela onde ocorre a predominância de águas continentais, que acontece até o ponto amostral de número 7, ou seja, em um percurso de aproximadamente 7,2km do Rio Guaraguaçu. A segunda zona de amostragem é aquela onde se percebe a mistura das águas continentais com as águas marinhas em uma extensão aproximada de 10,8km. No último ponto amostrado, o 16, a terceira zona, onde percebe-se avaliando o valor de salinidade que a concentração de águas marinhas é elevada, porém nessa região ainda existe influência das águas continentais.

Tabela 3: Valores médios dos resultados do primeiro período de amostragem (Período de maré alta).

Am.	T _{Água} / °C	T _{Ar} / °C	pH	Cond. / mS cm ⁻¹	Sal. / %	STD / mg L ⁻¹
1	24,0	26,0	6,14	0,08	0,0	100
2	24,0	26,0	6,03	0,07	0,0	150
3	24,0	26,0	5,87	0,07	0,0	220
4	24,0	26,0	5,93	0,07	0,0	93
5	24,0	26,0	5,84	0,07	0,0	187
6	24,0	26,0	5,76	0,06	0,0	100
7	24,0	26,0	5,79	0,06	0,0	488

8	24,0	26,0	5,29	0,08	1,0	515
9	25,0	26,0	5,10	0,48	2,0	550
10	25,0	26,0	5,84	3,08	2,0	1.146
11	25,0	26,0	6,37	13,52	8,2	6.028
12	25,0	26,0	6,72	21,26	11,6	9.242
13	25,0	26,0	6,99	31,66	19,0	17.628
14	25,0	26,0	7,16	37,48	23,8	21.064
15	25,0	26,0	7,37	38,36	24,4	24.702
16	25,0	26,0	7,59	75,57	29,8	31.070

Legenda: Am. = Amostra; T_{Água} = Temperatura da água; T_{Ar} = Temperatura do ar; Cond. = Condutividade Elétrica; Sal. = Salinidade; STD = Sólidos Totais Dissolvidos.

A variação de temperatura observada entre aquela verificada na água e aquela verificada no ar variou de 1 a 2°C, portanto demonstrando apresentar um equilíbrio térmico entre os dois compartimentos ambientais. Sendo que esse equilíbrio térmico é um parâmetro muito importante quando avaliado a qualidade de um determinado ambiente.

Normalmente a temperatura superficial de um recurso hídrico sofre interferência de vários fatores como período do dia, profundidade, latitude e altitude, estações do ano e taxa de fluxo do mesmo; sendo que o aumento dessa temperatura pode ser provocado por despejos industriais e também por usinas termoeletricas (CETESB, 2009).

No meio aquático a temperatura tem um papel muito importante, pois condiciona influências físico-químicas. Variáveis como condutividade térmica e pressão de vapor aumentam enquanto calor latente de vaporização, constante de ionização, calor específico, compressibilidade, viscosidade e tensão superficial diminuem à medida que há variação de temperatura entre 0° e 30°C (CETESB, 2009).

Ao analisar organismos aquáticos percebe-se que existem limites de tolerância térmica superior e inferior para determinados parâmetros durante seu período de vida, como desova e incubação do ovo, temperaturas ótimas para crescimento, limitações de temperatura para migração e temperatura preferida em radientes térmicos.

Já os sólidos totais dissolvidos podem causar danos aos peixes e a toda vida aquática, visto que algumas espécies não conseguem sobreviver com concentrações elevadas desses materiais. Estas espécies podem sedimentar no leito dos rios destruindo organismos que

fornece alimentos ou, também, podem danificar os leitos onde ocorre a desova de peixes. Os sólidos totais dissolvidos podem reter bactérias e resíduos orgânicos no fundo dos rios, promovendo decomposição anaeróbica devido à diminuição do oxigênio dissolvido nessa região do recurso hídrico. Altos teores de sais minerais, particularmente sulfato e cloreto, estão associados à tendência de corrosão em sistemas de distribuição, devido principalmente ao seu poder oxidativo, além de conferir sabor às águas (CETESB, 2009).

Na Tabela 4 são observados os valores dos parâmetros avaliados no segundo período de amostragem, ou seja, o de maré baixa. Assim nesse período é possível visualizar as duas zonas bem definidas de amostragem. A primeira que corresponde a 9,6km do espaço amostrado e é composta por águas continentais. A segunda que é a mistura das águas continentais com as águas marinhas, por um espaço correspondente de 8,4km, totalizando 18km de rio amostrado. Já a terceira zona amostral corresponde ao ponto 16, onde se percebe a predominância de águas marinhas.

Tabela 4: Valores médios dos resultados do segundo período de amostragem (Período de maré baixa).

Am.	T _{Água} / °C	T _{Ar} / °C	pH	Cond. / mS cm ⁻¹	Sal. / %	STD / mg L ⁻¹
1	19,0	19,5	6,41	0,13	0,0	126
2	19,0	20,0	6,59	0,16	0,0	150
3	19,0	19,5	6,61	0,16	0,0	310
4	19,0	20,0	6,29	0,14	0,0	690
5	19,0	20,0	6,48	0,10	0,0	232
6	19,0	20,0	6,59	0,11	0,0	146
7	19,5	20,0	6,64	0,13	0,0	328
8	19,5	20,0	6,66	0,25	0,0	574
9	20,0	20,0	6,63	2,66	0,0	1.462
10	20,5	20,5	6,58	7,76	3,2	4.196
11	21,0	20,5	6,73	10,96	5,2	6.288
12	21,0	20,5	6,85	14,83	8,2	9.060
13	21,0	20,5	6,93	20,38	9,0	13.585
14	21,0	20,5	7,09	25,28	13,4	17.158
15	21,0	20,5	7,31	28,10	18,2	21.044
16	20,5	20,5	7,68	32,28	23,2	25.852

Legenda: Am. = Amostra; T_{Água} = Temperatura da água; T_{Ar} = Temperatura do ar; Cond. = Condutividade Elétrica; Sal. = Salinidade; STD = Sólidos Totais Dissolvidos.

Os valores obtidos, nos ensaios para determinar os sólidos totais dissolvidos, apresentaram resultados semelhantes àqueles

esperados em amostras de águas de rios e de águas oceânicas. Bem como os valores obtidos das amostras retiradas na interface desses dois ecossistemas, onde se percebe nitidamente a prevalência de um ou do outro.

Na Figura 2 pôde-se perceber que em ambos os períodos amostrados os valores de pH ocorreram de forma afim, onde se apreende três sequências específicas de pH. A primeira onde há a predominância de águas continentais (amostra de 1 a 6). Na segunda onde existe a mescla, em proporções diferentes, dos dois ecossistemas (amostra de 7 a 11). Na terceira região onde existe a predominância das águas oceânicas (amostra de 12 a 16).

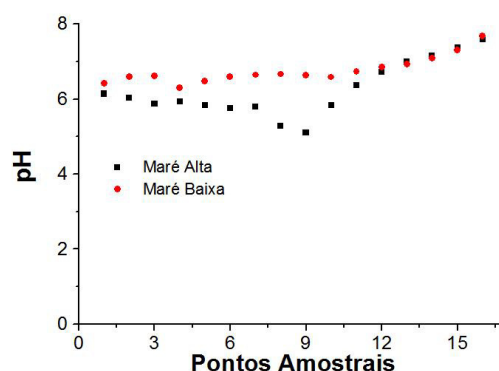


Figura 2: Gráfico com a sobreposição dos valores de pH nos dois períodos amostrais.

Na Figura 3 se observa os valores de condutividade elétrica nos dois períodos amostrais, sendo que estes valores variaram proporcionalmente aos valores obtidos nos ensaios de sólidos totais dissolvidos. Esse fato é lógico, pois quanto maior a concentração de sais em soluções aquosas maior é a presença de íons e assim maior será a condutividade elétrica provocada pela presença dos íons. Nota-se ainda que no período de maré alta as concentrações de sólidos totais dissolvidos são ligeiramente superiores do que no período de maré baixa, visto que nesse período ocorre uma barreira natural de águas oceânicas que retém o escoamento das águas oceânicas. Inclusive se percebe que essa barreira permite que o processo de mistura dos dois ecossistemas ocorra mais próximo da foz do rio Guaraguaçu.

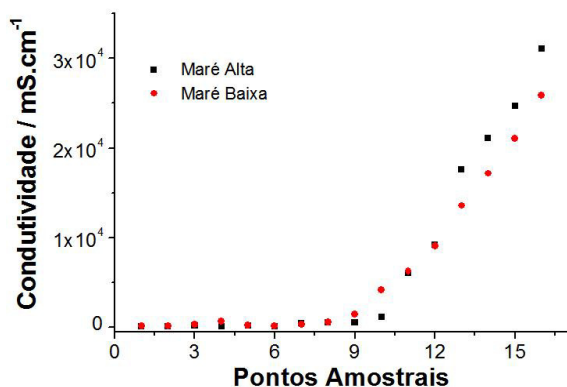
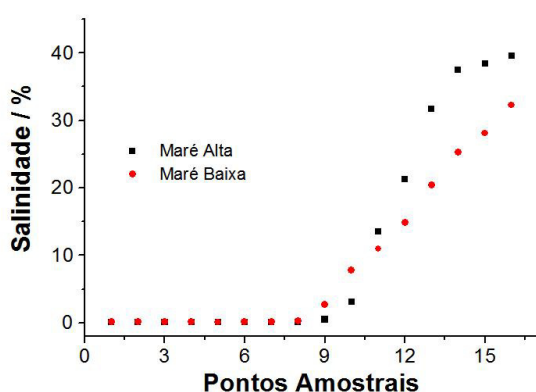


Figura 3: Representação gráfica dos valores de condutividade elétrica nos dois períodos de maré alta e baixa.

Na Figura 4 estão representados os valores de salinidade nos dois períodos de amostragem. Assim se percebe mais nitidamente as informações discutidas nos resultados de condutividade elétrica, onde nos mesmos pontos amostrais durante o período de maré alta as concentrações de sais dissolvidos são maiores do que no período de maré baixa. O Rio Guaraguaçu é muito utilizado para pesca esportiva e também pesca de subsistência. Segundo relatos de moradores e de turistas se observa que os peixes juvenis de robalos são realmente encontrados em regiões de água continental, portando mais distantes da região de encontro dos dois ecossistemas aquáticos. Enquanto que os robalos adultos são encontrados em regiões de confluência desses



dois ecossistemas.

Figura 4: Representação gráfica dos valores de salinidade nos dois períodos amostrais.

A partir dos resultados obtidos e dos relatos de pescadores ribeirinhos e de turistas observa-se que há a interferência das marés na vida animal do rio. Dependendo da intensidade dos fatores físico-químicos decorrentes do habitat em que vivem, podem ser favoráveis ou prejudiciais a espécie de Robalo-flecha presente no rio. Não esquecendo que uma das principais características desta espécie de peixe adulto seja a deles serem animais eurialinos, portanto espécies que possuem adaptações fisiológicas para suportarem largas faixas de variação de salinidade.

CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos nos ensaios analíticos conclui-se que existem três zonas amostrais, ou seja, aquele percurso do rio em que há predominância das águas continentais, de aproximadamente 7,2 Km da extensão avaliada, aquele percurso do rio em que há a mistura gradativa das águas provenientes do continente com as águas provenientes do mar, de aproximadamente 10,8 Km e aquele com predominância das águas oceânicas. Essas extensões dependem de forma significativa do período de maré. No período de maré alta se percebe que a região da Bacia de Paranaguá sofre influencia significativa das águas continentais. Já no período de maré baixa a influencia na região da Bacia de Paranaguá é proveniente do mar, portanto das águas oceânicas. Desta forma caracterizando as espécies de fauna e flora que estão presentes nesse ambiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Araucária e a PRPPG da UNESPAR pela bolsa PIC concedida conforme Edital 009/2015 da PRPPG-UNESPAR.

REFERÊNCIAS

- Bordalo, A. O.; Moura, C. A. V.; Scheller, T. Determinação da Composição Isotópica do Estrôncio em Águas Naturais: Exemplos de sua Aplicação em Águas Superficiais da Zona Costeira da Região Bragantina – PR. Química Nova, v. 30, n. 4, 2007, p. 821-827.

2. CETESB, Significado Ambiental e Sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo. Governo do estado de São Paulo - Secretaria do Meio Ambiente, 2009, p. 43.
3. Chaves, P. T.; Nogueira, A. B. Influência da Salinidade no Desenvolvimento e Relação Peso-Comprimento do Robalo-Peva. Boletim Instituto de Pesca, São Paulo, v. 39, n. 4, 2013, p. 423-432.
4. Costa, C. R.; Olivi, P.; Botta, C. M. R.; Espindola, E. L. G. A Toxicidade em Ambientes Aquáticos: Discussão e Métodos de Avaliação. Química Nova, v. 31, n. 7, 2008, p. 1820-1830.
5. Cunha, A. C.; Cunha, H. F. A.; Brasil Junior A. C. P.; Daniel, L. A.; Schulz, H. E. Qualidade Microbiológica da Água em Rios de Áreas Urbanas e Periurbanas do Baixo Amazonas: O caso do Amapá. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 9, n. 4, 2004, p. 322-328.
6. Ferraz, E. M.; Cerqueira, V. R. Influência da Temperatura na Maturação Gonadal de Machos do Robalo-Flexa, *Centropomus undecimalis*. Boletim Instituto de Pesca, São Paulo, v. 36, n. 2, 2010, p. 73-83.
7. Matos, F. O.; Pinheiro, L. P. S.; Morales, G. P.; Vasconcelos, R. C.; Moura, Q. L. Influência da Maré na Dissolução de Poluentes Gerados no Depósito de Resíduos Sólidos da Região Metropolitana de Belém-PR. Enciclopédia Biosfera, v. 7, n. 13, 2011, p. 1166-1176.
8. Muller, R. G. The 2000 stock assessment update of common snook, *Centropomus undecimalis*. Fish and Wildlife Conservation Commission. Florida Marine Research Institute. St. Petersburg, Florida, 2000, p. 22.
9. Nicolite, M.; Truccolo, E. C.; Schettini, A. A. F.; Carvalho, C. E. V. Oscilação do Nível de Água e Co-Oscilação da Maré Astronômica no Baixo Estuário do Rio Paraíba do Sul, RJ. Revista Brasileira de Geofísica, v. 27, n. 2, 2009, p. 225-239.
10. Pereira, M. E. G. S.; Silva, B. B., Rocha, R. M.; Asp-Neto, N. E.; Silva, C. S.; NUNES, Z. M. P. Bioecologia do Robalo-Flexa, *Centropomus undecimalis*, em Lagoa Costeira Tropical Norte do Brasil. Boletim Instituto de Pesca, São Paulo, v. 41, n. 3, 2015, p. 457-469.
11. Rice, E. W.; Baird, R. B.; Eaton, A. D.; Clesceri, L. S. (ed.) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition. Washington: American Public Health Association, 2012.
12. Sato, M. C.; Ângulo, R. (Org.). Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano de Pontal do Paraná. 1º Caderno. Imprensa Municipal: Pontal do Paraná, 2002, p. 30.
13. Schettini, C. A. F. Caracterização Física do Estuário do Rio Itajaí-Açu, SC. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 7, n. 1, 2002, p. 123-142.
14. Szikszay, M. Geoquímica das Águas. Boletim IG-USP. Série Didática. n. 5, 1993, p. 1-166.
15. Tremarin, P. I.; Ludwing, T. A. V.; Filho, H. M. *Eunotia Ehrenberg* (*Bacillariophyceae*) do Rio Guaraguaçu, Litoral do Paraná, Brasil. Acta Botânica Brasília, v. 22, n. 3, 2008a, p. 845-862.
16. Tremarin, P. I.; Ludwing, T. A. V.; Filho, H. M. *Thalassiosirales* (*Diatomeae*) do Rio Guaraguaçu, Bacia Litorânea, PR, Brasil. Acta Botânica Brasília, v. 22, n. 4, 2008b, p. 1101-1113.
17. Tsuzuki, M. Y.; Berestinas, A. C. Desempenho de Juvenis de Robalo-Peva *Centropomus parallelus* com Diferentes Dietas Comerciais e Frequências Alimentares. B. Instituto de Pesca, São Paulo, v. 34, n. 4, 2008, p. 535-541.



PRODUÇÃO DE COSMÉTICO A PARTIR DA GLICERINA DO BIODIESEL



COSMETIC PRODUCTION FROM GLYCERINE THE BIODIESEL

Pereira, B. R.¹; DE CARVALHO, R. M. M.²; CAETANO, S. T.³

^{1,2,3} Faculdade de Ciências e Tecnologia de Viçosa (UNIVIÇOSA – Unidade 1)
Av. Maria de Paula Santana, 3815, Bairro: Silvestre, 36570-000, Viçosa – MG, Brasil

* *Raquel Moreira Maduro de Carvalho*
e-mail: raquelmaduro@gmail.com

Received 17 October 2017; received in revised form 22 February 2018; accepted 27 February 2018

RESUMO

O presente estudo tem como objetivo produzir uma emulsão cosmética que contenha o coproduto glicerina, gerado na produção do biodiesel pela transesterificação do óleo de canola. A primeira parte do trabalho consistiu na produção do biodiesel pela transesterificação por rota metílica do óleo de canola bruto, utilizando hidróxido de potássio como catalisador, com uma razão molar óleo:metanol 1:6 e temperatura de 25 °C. A mistura reacional final precisou ser lavada e filtrada para a obtenção de biodiesel, que foi caracterizado e considerado dentro das especificações da Agência Nacional do Petróleo. A segunda etapa baseou-se na pré-purificação da glicerina através de uma hidrólise ácida, pela adição de ácido fosfórico concentrado/glicerina bruta na proporção molar 2:3. Essa etapa foi importante para retirar impurezas como o catalisador e ácidos graxos para posteriormente utilizar a glicerina na manipulação do creme. Por fim, foram realizadas as formulações do creme Lanette[®], sendo uma com a glicerina farmacêutica outra para a glicerina pré-purificada do biodiesel. Adicionalmente, foram feitos testes comparativos entre elas, que comprovaram a viabilidade da pré-purificação da glicerina residual do biodiesel.

Palavras-chave: *glicerina, ecológico, creme, pré-purificação*

ABSTRACT

The present study aims to produce a cosmetic emulsion containing the co-product glycerine, generated in the production of biodiesel by the transesterification of canola oil. The first part of the work consisted in the production of biodiesel by the transesterification of crude canola oil, using potassium hydroxide as catalyst, with a molar ratio of oil:methanol (1:6) and a temperature of 25 °C. The final reaction mixture had to be washed and filtered to obtain biodiesel, which was characterized and considered within the specifications of the National Oil Agency (ANP). The second step was based on the pre-purification of the glycerine by acid hydrolysis, by the addition of concentrated phosphoric acid/crude glycerin in the 2:3 molar ratio. This step was important to remove impurities such as the catalyst and fatty acids to later use the glycerine in the manipulation of the cream. Finally, the formulations of the Lanette[®] cream were made, one with the pharmaceutical glycerine other for the pre-purified glycerine of the biodiesel, and comparative tests were made among them, which proved the viability of the pre-purification of the residual glycerine of the biodiesel.

Keywords: *glycerin, ecologic, cream, pre-purification*

1. INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são não-renováveis, isso leva a busca por fontes alternativas de energia. Nesse contexto, o biodiesel surge como uma fonte energética alternativa, renovável e limpa.

O biodiesel é um combustível com propriedades muito semelhantes às do diesel fóssil, com baixa viscosidade, sendo uma excelente alternativa a este derivado de petróleo (LOFRANO, 2008).

Pode ser considerado como uma classe de biocombustível biodegradável derivado de fontes renováveis de óleos vegetais e gorduras animais. Ele é produzido no Brasil através de diferentes espécies oleaginosas (mamona, dendê, canola, girassol, amendoim, soja, algodão), e também de matérias primas de origem animal (sebo bovino, gordura suína) (ANP, 2016).

Dentre as espécies oleaginosas a canola, é a terceira mais cultivada a nível mundial. Gerada por melhoramento genético da colza, a canola produzida no Brasil é muito utilizada na produção de biodiesel, por ser constituída em aproximadamente 38 % de óleo, superando a soja, da ordem de 18 % (EMBRAPA, 2009).

O método mais comum para produção de biodiesel no Brasil é a transesterificação. Possui rota tecnológica em que o triacilglicerol, vindo dos óleos e gorduras, reage com um álcool de cadeia curta, o etanol ou metanol, na presença de catalisador para produzir ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. São preceitos básicos para se alcançar altas taxas de conversão da reação, outras condições de reação como temperatura controlada, agitação intensa e excesso de álcool (MA e HANNA, 1999).

Em volume, o Brasil tem capacidade para produzir cerca de 80 milhões de biodiesel. Levando em conta a lei nacional que determina a adição de 7 % de biodiesel ao óleo diesel, sendo que em 2020, a adição obrigatória será de 10 %, o Brasil deverá possuir um mercado de 2,4 bilhões de litro/ano (ANP, 2016).

Nesse contexto, a utilização do biodiesel como combustível aumentou em nível mundial, e seu mercado é crescente. A sua produção é promissora para diversificar a matriz energética, além de contribuir para a conservação do meio ambiente, diminui as emissões dos gases estufa e aumenta o desenvolvimento econômico e

social (LOFRANO, 2008).

Se por um lado perspectivas colocam nosso país à frente da produção de biodiesel, elas também contribuem para o aumento dos coprodutos da produção de biodiesel como a glicerina (MOTA *et al.*, 2009).

A glicerina bruta obtida pela reação de transesterificação, é um subproduto considerado rentável que, como está no seu estado impuro, para agregar valor, tem que ser pré-purificada e purificada. A glicerina, após a pré-purificação e purificação, tem muitas aplicações dentre elas, destacam-se a utilização na área farmacêutica, de cosméticos, onde o mercado cresce 4 % ao ano.

Assim, o presente estudo objetiva-se reproduzir em escala laboratorial, o processo de transesterificação, para obtenção de biodiesel reproduzindo a metodologia proposta por Albuquerque (2006). Além disso, utilizar o subproduto da produção do biodiesel, a glicerina a qual será pré-purificada para a obtenção de uma emulsão através da metodologia descrita por Côrrea (2012).

Os resultados evidenciam contribuir para indústrias de biocombustíveis e farmacêuticas gerado pelo sistema em estudo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes

A água utilizada nos experimentos foi destilada e deionizada com resina de troca iônica. Os demais reagentes foram usados sem nenhuma purificação adicional, com as características próprias do fabricante.

2.2. Produção do Biodiesel

A obtenção do biodiesel deu-se a partir do óleo de canola encontrado no comércio local da cidade de Viçosa – MG. Marca Vitaliv[®], tipo 1, lote LUDIO124 01: 58 h.

O biodiesel foi obtido através da reação de transesterificação via catálise básica, utilizando como catalisador o hidróxido de potássio (KOH) e como álcool o metanol. De acordo com a metodologia proposta por Albuquerque (2006) a reação de síntese, utiliza uma razão molar (óleo:álcool) de 1:6 na presença de 1 % de hidróxido de potássio.

Após a formação do metóxido de potássio, foi acrescentado o óleo de canola, em agitação

constante, sobre uma placa de agitação magnética. Essa mistura ficou sendo agitada por 45 minutos, em temperatura de 25 °C.

Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, na qual permaneceu por um período de 24 h e em repouso. O funil foi enrolado em papel alumínio para não ter exposição a luz. Ao final desse tempo foi observado a formação de duas fases, uma clara e menos densa, rica em ésteres metílicos e a outra mais escura e mais densa, rica em glicerina. Em sequência toda a glicerina foi recolhida por escoamento e posteriormente foram determinados a massa e volume do biodiesel e da glicerina.

Logo após ser separado da glicerina bruta o biodiesel de canola passou por processos de lavagens que consistiram em diversas etapas consecutivas. Na primeira etapa o biodiesel foi lavado com água destilada a 70 °C sendo 15 % do volume inicial do biodiesel. Logo após, foi lavado com solução aquosa de ácido clorídrico a 0,5 v/v (5 % do volume inicial do biodiesel). Em seguida, a lavagem foi feita com água a 70 °C (10 % do volume inicial do biodiesel), até que o pH atingisse um valor próximo da água destilada. Após cada lavagem a mistura ficou em repouso durante 5 minutos até promover a separação de fases. Então foi coletada a fase aquosa e medido o pH do biodiesel. Este procedimento foi repetido várias vezes até completa remoção dos contaminantes e até que um pH próximo da água destilada fosse obtido.

A próxima etapa do processo foi a realização da secagem do biodiesel. Para isso foi adicionado 1 % do volume de biodiesel purificado de sulfato de sódio anidro, a fim de retirar a água do óleo, sob agitação por 15 minutos. Em seguida, o biodiesel passou pelo processo de filtração simples e foi pesado. A partir dessa obtenção do biodiesel de canola, foram recolhidas amostras para fazer a caracterização. Essas caracterizações indicam a qualidade do mesmo, para evitar danos ao motor.

2.1.1 Caracterização do biodiesel

Para caracterizar o biodiesel que foi sintetizado, foram feitas análises físico-químicas, através da realização de alguns testes característicos: o aspecto, a densidade, o índice de acidez e o teor de umidade. Para isso foi seguida a metodologia estabelecida pela Portaria 25/2014 da ANP e os resultados obtidos foram comparados com os valores da norma. As análises do biodiesel foram baseadas nas

seguintes normas:

- Aspecto - NBR 14954: límpido e isento de impurezas;
- Densidade – NBR 7148
- Índice de acidez- NBR 14448: determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica;
- Teor de umidade - ASTM D 6304: Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives.

2.3. Pré Purificação da Glicerina obtida a partir da produção do biodiesel

A glicerina bruta foi pré-purificada no Laboratório de Química da UNIVIÇOSA. Para realizar a pré-purificação da glicerina bruta, foram seguidos os métodos propostos por Costenaro (2009) e Viesser (2010). A pré-purificação foi realizada através de uma hidrólise ácida utilizando o ácido fosfórico.

Em um erlenmeyer, foi adicionada à glicerina bruta/ácido fosfórico 85 % na razão molar de 3:2. Em seguida, a mistura foi agitada por 30 minutos, sob manta aquecedora e a temperatura foi mantida à 55 °C. Posteriormente a mistura ficou em repouso por 30 minutos sobre banho-maria. A mistura foi transferida para um funil de separação, onde ocorreu a separação das fases. Após a separação total das fases, as fases foram retiradas pela região superior do funil com o uso de espátula de forma a obter somente a glicerina (VIESSER, 2010).

2.3.1. Análises físico-químicas da glicerina pré-purificada

Aspecto: as amostras da glicerina pré-purificada foram analisadas visualmente, para verificar características físicas (ANVISA, 2016). Por exemplo, se é um líquido xaroposo, quase incolor e higroscópico.

Teste de identificação: em um vidro de relógio foi feita uma mistura de 1 mL da amostra de glicerina pré-purificada e 0,5 mL de ácido nítrico. Logo após foi acrescentado 0,5 mL de dicromato de potássio a 10,6 % (p/v) (ANVISA, 2016). Se na superfície de contato desenvolver um anel azul que não se difundir na camada inferior temos a identificação de glicerina.

2.4. Formulação do creme Lanette®

O creme Lanette® foi preparado no Laboratório de Controle de Qualidade da UNIVIÇOSA. O Quadro 1 apresenta os

componentes da formulação.

Quadro 1- Formulação do creme Lanette®

Fase A (fase aquosa)		
Componente	Quantidade (%)	Massa (g)
Glicerina	4	10
Metilparabeno ou Nipagin	0,15	0,3
EDTA	0,1	0,25
Água Destilada	Qsp	
Fase B (fase oleosa)		
Componente	Quantidade (%)	Peso (g)
Lanette®	15	37,5
BHT	0,05	0,125
Óleo mineral ou vaselina Líquida	5,0	12,5
Propilparabeno ou Nipasol	0,1	0,25
Fase C		
Componente	Quantidade (%)	Peso (g)
Ciclometicone volátil	2,0	5

Fonte: CÔRREA,2012.

Para preparar o creme Lanette®, primeiramente os componentes das fases A e B (Quadro 1), foram aquecidos separadamente em um béquer sob manta aquecedora, até atingirem a faixa de temperatura de 75-80 °C, com agitação constante e suave. Em seguida, a fase aquosa foi vertida sobre a oleosa sob agitação vigorosa durante 5 minutos. Após os 5 minutos a velocidade de agitação foi reduzida, mas manteve-se constante até que a formulação se resfriasse. Em sequência, a fase C (Quadro 1) com temperatura abaixo de 40 °C, foi adicionada a mistura. A homogeneização continuou até o creme atingir a temperatura ambiente. Por fim, foi envasado em recipiente plástico.

2.5. Caracterização das formulações de creme Lanette®

2.5.1 Estabilidade acelerada

As amostras do creme Lanette® foram

armazenadas em béquer, no qual o produto foi mantido a 25 °C durante 24 h após sua formulação. Em seguida, as amostras foram armazenadas em recipientes plásticos de boa vedação e foram expostas, há três diferentes condições de armazenamento: geladeira a (5 ± 2)°C, estufa a (45±2)°C e a temperatura exposta com incidência de luz solar direta em janela.

Para o estudo de estabilidade foram utilizados os seguintes tempos (0) 24 h, durante 7 e 15 dias, sendo que o tempo zero foi realizado 24 h após a fabricação do creme.

Seguindo uma recomendação constante do Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos, descrito pela ANVISA, e que assegura o resfriamento e acomodação estrutural do produto. As características avaliadas para o padrão foram de acordo com o Aspecto, Cor, Odor e pH (todos seguem a metodologia descrita por ANVISA, 2016) do produto no tempo zero, após sua fabricação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O processo escolhido para a obtenção do biodiesel de óleo de canola virgem foi o de transesterificação via catálise básica, em razão da sua maior rapidez e eficiência, em relação aos outros processos existentes. O hidróxido de potássio foi o catalisador básico utilizado devido seu menor custo e maior disponibilidade no mercado. Quanto ao álcool utilizou-se o metanol por ser muito reativo e apresentar cadeia carbônica curta facilitando a reação, além de facilitar a retirada da glicerina do produto final, elevando o rendimento final da reação.

A glicerina bruta do processo de transesterificação contém impurezas, que se não forem retiradas inviabilizam a utilização da mesma para outros fins, restando como destino o descarte desse resíduo. Então este, foi armazenado, para posterior pré-purificação através de hidrólise ácida, a fim de gerar um produto aproveitável, adquirindo assim valor de mercado favorável.

Após a retirada da glicerina bruta, o biodiesel ainda no funil de decantação, foi lavado. Esta etapa é necessária para retirar o excesso de catalisador, metanol e glicerina que ainda estão presentes. A primeira lavagem foi feita com água destilada a 70 °C, a segunda com ácido clorídrico, que é adicionado ao produto para neutralizar qualquer catalisador residual e quebrar todo sabão que tenha se formado

durante a reação e por fim novamente com água até atingir o pH 7. Estas lavagens com água destilada a 70 °C, foi repetido algumas vezes até completa remoção dos contaminantes, que foi monitorada pela coloração da fase inferior que ficava mais clara a cada lavagem sendo que no início apresentava coloração branca e ao final incolor, e pelo pH.

Quando o valor do pH é aproximadamente igual ao valor da água destilada, indica que todo catalisador foi neutralizado. O fator mais importante nesta etapa é a remoção das impurezas do biodiesel, indicada pela qualidade de separação entre as duas fases. A dificuldade de separação das fases nesta etapa é devido à formação de emulsões, durante a agitação da fase aquosa com a fase orgânica, associada à presença de catalisador, ácidos graxos, sais e glicerina. Após cada lavagem, a quantidade de sabão diminuiu e a fase superior (biodiesel) se tornou mais límpida, indicando a remoção das impurezas.

Após atingir pH de interesse o biodiesel é agitado com sulfato de sódio anidro para que a água presente seja drenada. Em seguida, a amostra foi filtrada, obtendo o biodiesel purificado, finalizando assim o processo de obtenção.

3.1 Caracterização do Biodiesel

A caracterização do biodiesel é feita através dos resultados de alguns parâmetros, através dos quais pode-se avaliar a qualidade do biodiesel produzido, que tem relação direta com funcionamento e o tempo de vida de um motor. Assim foi possível averiguar a qualidade do biodiesel produzido e a possível utilização em automóveis.

No Quadro 2, são apresentadas as metodologias utilizadas em cada parâmetro, os resultados obtidos pelas análises do biodiesel de canola, seguido dos limites estabelecidos pela legislação vigente no Brasil, que é a Resolução ANP, 2004.

A ANP classifica como biodiesel límpido e isento de impurezas, quando não há presença de contaminantes, como impurezas ou turvações. No biodiesel produzido neste experimento não houve constatação destes. Sendo assim o biodiesel encontra-se dentro da especificação citada.

Para a análise da densidade, utilizou-se a Equação 1.

$$d = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \quad (\text{Eq. 1})$$

na qual: d: densidade g/mL; M₀: massa do picnômetro vazio, em gramas; M₁: massa do picnômetro com água destilada, em gramas e M₂: massa do picnômetro com a amostra, em gramas.

Quadro 2 - Resultados obtidos para os testes de índice de acidez (mg KOH/g), densidade relativa (g/m³) e teor de umidade (mg/kg), seguido da norma ANP.

Parâmetros	Metodologia adotada	Biodiesel de canola obtido	Resolução ANP, 2004
Aspecto	NBR 14954	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Densidade	NBR 7148	0,862	0,850 a 0,900
Índice de acidez	NBR 14448	0,221	<0,5
Teor de umidade	ASTMD 6304	81,4	<200,0

A temperatura do sistema foi controlada durante toda a análise de acordo com a ANP. Como pode ser visto no Quadro 2, o valor da densidade do biodiesel produzido, encontra-se dentro do limite especificado pela ANP, e indica que o biodiesel está puro, visto que a densidade tem relação direta com a pureza do produto.

Segundo a ANP o índice de acidez indica a quantidade de ácidos graxos existentes no biodiesel. Esta propriedade está relacionada com a validade do combustível. Após titulação, e a partir da Equação 2, obteve o valor do índice de acidez do biodiesel.

$$AC = \frac{(V_{amostra} - V_{branco}) \cdot M_{base} \cdot C_{base}}{M_{amostra}} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde: AC: Índice de acidez; V_{amostra}: volume de solução de KOH utilizado na titulação da amostra (mL); V_{branco}: volume de solução de KOH utilizada na titulação do branco (mL); M_{base}: massa molar do KOH (g/mol); C_{base}: concentração molar da solução de KOH (mol/L) e M_{amostra}: massa da amostra (g);

O resultado obtido para o índice acidez, consta no Quadro 2, e está dentro das normas

da ANP para a amostra de biodiesel obtido a partir do óleo de canola.

Para a análise do teor de umidade foi utilizada a Equação 3. Pode-se verificar de acordo com o Quadro 2, que o teor de umidade se encontra dentro do padrão estabelecido pela ANP.

Teor de Umidade = Peso inicial do almofariz com biodiesel – peso final do almofariz com biodiesel
Eq. 3

A presença de água é um problema porque reduz o calor de combustão do combustível como um todo. Isto significa mais fumaça, partida mais difícil, menos potência. Além de tudo, água provoca corrosão dos componentes vitais do sistema de combustível. Por isso esse é um padrão que tem que ser sempre monitorado, pois quanto menor a quantidade de água no biodiesel, maior será a qualidade do combustível.

O rendimento deste experimento foi de 74,5 %, inferior ao rendimento obtido por Albuquerque (2006), que foi de 96,7 %. Vários são os fatores interferentes no rendimento, como por exemplo o tipo de óleo vegetal utilizado e a temperatura de reação.

Os parâmetros analisados com o biodiesel de óleo de canola foram adequados, visto que todos se enquadraram nos limites da ANP.

3.2 Pré-Purificação Da Glicerina Bruta

Na hidrólise ácida, o ácido fosfórico reagiu com os sabões que estavam presentes na glicerina formando assim ácidos graxos. Ocorreu também a reação do glicerato de sódio presente na glicerina, que reagiu com o ácido e formou o glicerol e um sal. À temperatura de 25 °C a glicerina se depositou na parte inferior do funil de separação e os ácidos graxos na parte superior, desta forma a glicerina foi separada (COSTENARO, 2009).

O ácido fosfórico concentrado, ao entrar em contato com a amostra de glicerina, hidrolisa os sabões e os ésteres existentes em ácidos graxos livres e reage com o catalisador formando sais, gerando ao fim três fases, ácidos graxos livres, sais (fosfato de sódio) e a glicerina.

Pode-se considerar a pré-purificação como satisfatória porque aumentou a pureza da glicerina, eliminando vestígios de catalisador e ácidos graxos. Quanto ao rendimento desta etapa, temos uma percentagem de 11,4 %. Esse

rendimento foi baixo, devido aos métodos seguidos, ao recolher a glicerina purificada pela parte de cima do funil de decantação, com auxílio de espátula. Isto ocorre grande perda da glicerina nas paredes do funil de decantação.

3.3 Análises Da Glicerina Pré-Purificada

Foram realizadas duas análises, uma quanto ao aspecto e outra quanto à identificação, para verificar presença de glicerol. Quanto ao aspecto a glicerina pré-purificada ficou mais viscosa em relação a farmacêutica, além de apresentar um leve odor característico do biodiesel de canola. Um teste de identificação foi realizado e constatou-se a presença de glicerina ao se perceber nitidamente a formação de um anel azul, que permaneceu por dez minutos sem se difundir.

3.4 Formulação Do Creme Lanette®

Para formular o creme Lanette® foi seguido fielmente o método de Côrrea (2012). Foram feitas duas formulações, com uma única diferença entre elas, em uma formulação foi utilizada a glicerina farmacêutica para ser utilizada como padrão, e na outra a glicerina pré-purificada do biodiesel de canola. Após serem formuladas e no tempo zero (24 h), foram armazenadas em béquer de 500 mL, logo após foram envasadas em recipientes plásticos para serem expostas a diferentes condições.

3.5 Caracterização das formulações de creme Lanette®

A vida útil de um produto pode ser prevista através da observação de separação de fases que ocorre quando um sistema é submetido a diferentes condições gravitacionais.

As formulações apresentaram-se normais, sem alteração após o teste de centrifugação, não se observou nenhum tipo de modificação de aspecto na amostra. A ausência de cremação ou separação de fases frente ao teste de centrifugação supõe que esta emulsão, em condições normais de gravidade, poderá ser fisicamente estável (TADROS, 2004).

O acompanhamento dos valores do pH durante o estudo de estabilidade fornece informações a respeito da estabilidade química da formulação, ou seja, decréscimos desses valores podem estar relacionados à oxidação da fase oleosa com a formação de cadeias oxidadas

ou ainda a hidrólise de triglicerídeos, manifestada pela formação de ácidos graxos livres (MASMOUDI *et al.*, 2005). Sendo assim, a análise do pH é importante para avaliar alterações na estrutura da formulação que nem sempre são perceptíveis sensorialmente (análises organolépticas). Desde o tempo zero até o tempo de 15 dias as formulações mantiveram o mesmo valor de pH, a formulação com glicerina pré-purificada apresentou pH 5, já a glicerina farmacêutica pH 6. Os valores de pH obtidos mostraram que as formulações são compatíveis com a pele, uma vez que essa apresenta valores levemente ácido devido a composição acídica do manto hidrolipídico que oscila entre 4,5 a 6,0 (BOOCK, 2007).

As características organolépticas determinam os parâmetros de aceitação do produto pelo consumidor, ou seja, essas análises têm como objetivo garantir que possíveis alterações que possam ocorrer no produto não serão perceptíveis pelos sentidos e não trarão qualquer perda de benefício ou segurança do produto.

Os resultados obtidos referentes aos parâmetros organolépticos no tempo zero quanto ao aspecto, pode-se observar que ambos estavam homogeneizados e apresentavam algumas estrias, o creme com a glicerina farmacêutica era um pouco mais viscoso em relação ao creme com a glicerina pré-purificada e permaneceram assim durante todo o estudo de estabilidade. Isso se explica pelo fato da glicerina pré-purificada ser menos pura em relação a farmacêutica.

Quanto ao odor, a formulação preparada com a glicerina farmacêutica desde o tempo zero, até os quinze dias permaneceu inodoro, já a formulação preparada com a glicerina pré-purificada apresentou um leve odor, característico do biodiesel.

A coloração das emulsões se diferiu muito pouco na tonalidade branca, sendo a emulsão com a glicerina farmacêutica levemente mais esbranquiçada que a emulsão com a glicerina pré-purificada, o que também não se alterou durante o período de testes de estabilidade.

Apesar dos parâmetros de pH, aspecto, cor e odor das amostras terem permanecido inalterados na temperatura de 25 °C durante 24 h após sua formulação e durante 15 dias quando expostos a 25 °C, geladeira a 5 °C ± 2 °C e a estufa à 45 °C ± 2 °C, não demonstra que as formulações são estáveis, só teríamos essa garantia se o estudo de estabilidade fosse realizado por completo, sendo as análises

realizadas semanalmente, durante um período de 90 dias (BRASIL, 2004). Mas no estudo realizado, os valores de pH, foram compatíveis com o pH cutâneo. As formulações ficaram aparentemente homogêneas, com coloração branca, odor característico e aspecto brilhoso durante todo o período de armazenamento (RAAB e KINDL, 1999).

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliado a produção de uma emulsão cosmética através do coproduto glicerina, gerado na produção do biodiesel pela transesterificação do óleo de canola

O biodiesel foi caracterizado e os resultados foram comparados com a legislação vigente no Brasil, que é a Resolução ANP, 2004. Assim, a caracterização do biodiesel apresentou boas condições.

A partir da glicerina pré-purificada e a glicerina farmacêutica foi possível o desenvolvimento da emulsão cosmética. Os resultados das análises dos dois produtos foram comparados e ambos estavam de com as normas da ANVISA.

Portanto, o estudo realizado obteve sucesso em todas as suas etapas, desde o biodiesel de canola, até a comparação das emulsões cosméticas, comprovado através dos testes realizados que é possível fazer o aproveitamento de subprodutos.

5. AGRADECIMENTOS:

À UNIVIÇOSA, Daniella Sette Abrantes Silveira e Adriana Maria Patarroyo Vargas pelo apoio.

6. REFERÊNCIAS:

1. ALBUQUERQUE, Geusa de Araújo. **Obtenção e caracterização físico-química do Biodiesel de Canola (*Brassica napus*)**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Paraíba, Paraíba, 2006.
2. **ANP** – Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e B combustíveis. Resolução nº xxx, de xx de setembro de 2004.

- Regulamento Técnico n.º 04/ 2004. Brasília: Diário Oficial da União, n. 236.
3. **ANP** -Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Bicomustíveis. Resolução nº 45, de 25.8.2014 – Diário Oficial da União 28.8.2014. Disponível em:
 4. <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em 10 mar. 2016.
 5. **ANVISA**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Farmacopeia Brasileira, volume 1.5ª Ed. Brasília, 2010. Disponível em:
 6. <http://www.anvisa.gov.br/hotsite/cd_farmacopeia/pdf/Volume%201.pdf>. Acesso em: 03 mai. 2016.
 7. BOOCK, K. P. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de emulsões contendo cristais líquidos e ativos hidratantes à base de manteiga de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) ou cacau (*Theobroma cacao*)**. São Paulo, 2007. 112p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.
 8. BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia de estabilidade de produtos cosméticos**, maio de 2004. Disponível em:
 9. <<http://www.anvisa.gov.br/divulga/publicseries/cosmeticos.pdf>> Acesso em: 03 de maio de 2016.
 10. CÔRREA, M. A.; KUREBAYASHI, A. K.; ISAAC, V. L. B. **Cosmetologia: Ciência e Técnica**. 1 ed. São Paulo: Livraria e Editora Medfarma, 2012.
 11. COSTENARO, H. S., **Hidrólise Ácida e Retirada de Sais da Glicerina Bruta Proveniente da Produção de Biodiesel**. Dissertação Mestrado. São Paulo, 2009.
 12. EMBRAPA. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. 2009. Disponível em:
 13. <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_d0118.pdf>. Acesso em: 11 mar. 2016.
 14. LOFRANO, R.C.Z. Uma Revisão sobre o Biodiesel. **Revista Científica do UNIFAE**. V.2, p.83-89,2008.
 15. MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p.1- 15,1999.
 16. MASMOUDI, H. The evolution of cosmetic and pharmaceutical emulsions aging process using classical techniques and a new method. FTIR. **International Journal of Pharmaceutics**, V.289, n 1-2, P.117-131, 2005.
 17. MOTA,C.;SILVA,C.;GONÇALVES,V. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**. Rio de Janeiro- RJ, V.32, n. 3, p.639-648, Mar, 2009.
 18. RAAB, W.; KINDL, U. **Pflegekosmetik**. 3. ed. Stuttgart: Wissenschaftliche, 1999. 371 p.
 19. TADROS T. **Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsion**. Adv Colloid Interface Sci., vol 108, p. 227-58, 2004.
 20. VIESSER,R. V., **Purificação da Fase Glicerina Obtida a Partir da Produção do Biodiesel e Síntese do 1,3-Propanodiol**. Dissertação de mestrado Curso (Tecnologia em Processos Ambientais)– Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2010.



SÍNTESE, ESTRUTURA E PROPRIEDADES TÉRMICAS DE CARBONILA DE RÊNIO CONTENDO DERIVADOS HETEROBIMETÁLICOS DE VANÁDIO (III)



SYNTHESIS, STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF RHENIUM CARBONYL CONTAINING HETEROBIMETALLIC DERIVATIVES OF VANADIUM (III)

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕНИЙКАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ВАНАДИЯ(III)

GULIYEVA, Esmira A.^{1*}; SULEIMANOV, Gulmamed Z.²

¹Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of
NAS of Azerbaijan, Laboratory of Complex Compounds of Rare Metals, 113 Huseyn Javid Str., ZIP code
AZ1141, Baku – Azerbaijan. (phone: +994507334864)

²Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of
NAS of Azerbaijan, Laboratory of Nano-Catalysts Based on Metal-Organic Compounds, 113 Huseyn Javid Str.,
ZIP code AZ1141, Baku – Azerbaijan. (phone: +994 0503272196)

* Corresponding author

E-mail: esmira.quliyeva68@mail.ru

Received 01 December 2017; received in revised form 09 February 2018; accepted 09 February 2018

RESUMO

Este artigo descreve os dados sobre a síntese de bisciclopentadienilvanádio (III) do complexo de bistetrahidrofuranato de pentacarbonil-rênio com a reação entre cloreto de dicitlopentadienilvanádio (III) e sódio-hipocloridrato de rênio em tetrahidrofurano (THF). Formada neste caso, o produto alvo foi separado da mistura reacional por extração com hexano quente. Sua capacidade reacionária em relação aos ácidos prótonico e aprônico Lewis foi inversa. É revelado que, na interação dos complexos acima mencionados com HCl, existe uma ligação Re-V dividida com formação $(C_5H_5)_2VCl$ e $HRe(CO)_5$; $(C_5H_5)_2VCl$ e $HRe(CO)_4PPh_3$ respectivamente. Na integração com $HgCl_2$ também ocorre uma ligação de V-Re de ruptura e ele se mostra $(C_5H_5)_2VCl$ e $(OC)_5ReHgCl$; $(C_5H_5)_2VCl$ e $PPh_3(OC)_4ReHgCl$. É investigada a interação destes complexos com vários ligantes dentados. Um ligante monodentado trifenilfosfina (PPh_3) substitui um dos grupos carbonila no fragmento $Re(CO)_5$. O ligante bidentado acetilacetona (acac) facilmente expulsa da esfera de coordenação o vanádio mais doente ligante - cyclopentadienil. A composição e estrutura dos complexos foram caracterizados pelos dados de RMN, IR, espectroscopia RPE e análise térmica.

Palavras-chave: Síntese, complexos heterobinucleares, ligação metal-metal de vanádio (III), fragmentos de tetracarbonil rênio.

ABSTRACT

This paper describes the data on synthesis of bis(cyclopentadienyl)vanadium(III) of pentacarbonyl rhenium bistetrahydrofuranate complex with the reaction between dicyclopentadienylvanadium (III) chloride and rhenium sodiumpentacarbonyl in tetrahydrofuran (THF). Formed in this case the target product was separated from reaction mixture by extracting with hot hexane. Their reactionary ability in relation to protonic and aprotic acids Lewis had been investigated. It is revealed, that at interaction of the above mentioned complexes with HCl there is a splitting Re-V bond with formation $(C_5H_5)_2VCl$ and $HRe(CO)_5$; $(C_5H_5)_2VCl$ and $HRe(CO)_4PPh_3$ respectively. At interaction with $HgCl_2$ also occurs having break V-Re bond and it turn out $(C_5H_5)_2VCl$ and $(OC)_5ReHgCl$; $(C_5H_5)_2VCl$ and $PPh_3(OC)_4ReHgCl$. The interaction of these complexes with ligands of various dentate is investigated. A monodentate ligand-triphenyl phosphine (PPh_3) substitutes one of carbonyl-groups in $Re(CO)_5$ – fragment. Bidentate ligand- acetylacetone (acac) easily push out from coordination sphere vanadium more donor ligand – cyclopentadienyl. The composition and structure of the complexes were

characterized by the data of NMR, IR, EPR-spectroscopy and thermal analysis.

Keywords: *Synthesis, heterobinuclear complexes, metal-metal bond of vanadium (III), tetracarbonyl rhenium fragments.*

АННОТАЦИЯ

В статье приводятся данные по синтезу бисциклопентадиенилванадий(III)пентакарбонильного ренийбистетрагидрофуранатного комплекса реакцией между дициклопентадиенилванадий(III) хлоридом и натрийпентакарбонилем рения в тетрагидрофуране(THF). Образующиеся при этом целевые продукты были выделены из реакционной смеси путем экстрагирования горячим гексаном. Изучены их реакции с протонными, апротонными кислотами Льюиса. Обнаружено, что при взаимодействии вышеуказанных комплексов с HCl происходит расщепление V-Re связи с образованием $(C_5H_5)_2VCl$ и $HRe(CO)_5(C_5H_5)_2VCl$ и $HRe(CO)_4PPh_3$ соответственно. При взаимодействии с $HgCl_2$ также происходит разрыв связи V-Re и получаются $(C_5H_5)_2VCl$ и $(OC)_5ReHgCl$; $(C_5H_5)_2VCl$ и $PPh_3(OC)_4ReHgCl$. Исследовано также взаимодействие этих комплексов с лигандами различной дентатности. Монодентатный лиганд-трифенилфосфин(PPh_3) вытесняет одну из CO-групп в $Re(CO)_5$ -фрагменте. Бидентатный лиганд-ацетилацетон(акас) легко вытесняет из координационной сферы ванадия более донорный лиганд – циклопентадиенил. Состав и строение полученных комплексов охарактеризованы данными ЯМР, ИК, ЭПР-спектроскопией и термическим анализом.

Ключевые слова: *синтез гетеробиядерных с металл-металл связью комплексов ванадия (III)содержащие пентакарбонильные и трифенилфосфинзамещенные тетракарбонилрениевые.*

INTRODUCTION

Recently metal-metal bond heterobimetal derivatives with metal carbonyl fragments of most of transition and rare earth elements have been intensively studied (Trifonov, 2010). It was found out that first, such complexes can be used as catalysts of homogeneous catalysis, secondly, they are primary compounds for creation of new more effective catalytic systems for important industrial chemical processes (Liu *et al.* 2004; Gambarotta, 2003).

Nevertheless, interest in metallocene catalyst systems from the government side still remains low.

In the overwhelming number of publications, dedicated to organo metallocene catalysis of the polymerization of ethylene and higher olefins, systems based on metals of 4,8,9 and 10 groups (Janas, 2010; Gupta *et al.* 2008; Li *et al.* 2008; Agapie, 2011; Collins, 2011; Poddel'sky *et al.* 2009; Lamberti *et al.* 2009; Makio & Fujita, 2005; Park *et al.* 2004; Fujisawa & Nabika, 2013) are considered. Despite the fact that effectiveness of complex compounds of vanadium practically an order of magnitude lower than compounds based on metals of the 4th group uniqueness of polymers gained at such systems makes them indispensable in the production of synthetic rubbers and elastomers. Besides, huge scientific and practical interest

represents the possibility of usage of vanadium compounds in the ultra-high molecular weight polyethylene with a narrow molecular weight distribution synthesis, as well as copolymers of ethylene with higher, cyclic and in some cases also with polar olefins.

Main problem related to usage of catalysts based on vanadium, is that metal in the active center of the catalytic system can change its degree of oxidation in the range from +5 to +2 during polymerization, as a result of which an inevitable change in the composition and structure of the active sites occurs and, as a consequence, the activity of the system decreases sharply, until the polymer formation process is completely terminated. One of the possible ways of solving of this problem – oxidation of the central atom, "resuscitating" active centers by adding the reactivators (promoters). As example, addition of hexachlorocyclopentadiene (Lorber *et al.* 2002) or trichloroacetic acid ethyl ester (Clowes *et al.* 2013) during the formation of inactive catalytic centers of vanadium (+2) allows to achieve increased system activity and stable kinetics of absorption and polymerization of ethylene. This fact indicates the oxidation of vanadium atoms (2+) to higher degrees, the values of which in the active center have hitherto been the subject of discussion.

Big set of experimental data in the field of

metallocene catalytic systems with the participation of various transition metals allows us to assert that in addition to the nature of the metal atom, the nature and geometry of the ligand and the composition of the activator (co-catalyst) play no less a role in the efficiency of the catalytic system.

The target of the present work is the synthesis of new heteronuclear compounds, revealing their structural and catalytic features.

MATERIALS AND METHODS

2.1. Production of biscyclopentadienylvanadium penta carbonyl rhenium complex $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_5 \cdot (THF)_2$ vanadium(III) with reaction between bis cyclopentadienylvanadiumhydride tetrahydrofuranate complex $(C_5H_5)_2VH$, rhenium bromium penta carbonyl $(BrRe(CO)_5)$.

Under a helium atmosphere 0, 5 g of $BrRe(CO)_5$ was added into 0.2 g of $(C_5H_5)_2VH$ which was dissolved in 15 ml of chloroform. Reaction mixture was boiled for an hour. The solvent was evaporated from deep red solution. Deep red crystalline residue was washed off with hot hexane and then dried in vacuum. Yield is 0, 44 g (72 %). The substance decomposes at the temperature above $120^\circ C$. Found, %: C 35.20 H 1.85 Re 36, 80. $C_{15}H_{10}VReO_5$. Calculated, %: C 35.49 H 1.90 Re 36,71. IR-spectrum, ν_{CO}, cm^{-1} : in $CHCl_3$ 2065, 2015, 1950, in liquid petrolatum 2058, 2020, 1955.

2.2. Production of bis(cyclopentadienyl) vanadium (III) chloride, $(C_5H_5)_2VCl$

5, 4 g (0.282 mol) of vanadium tetrachloride in 200ml of toluene was placed at $-80^\circ C$ into 2 liter three necked flask provided with mixer, reflux condenser, dropping funnel with discharge for pressure balancing and nitrogen feed pipe. At $-80^\circ C$ the solution obtained by the interaction of 1, 95 g (0,085 mol) of sodium and 8, 5 g (10, 5 ml, 0,13mol) of cyclopentadiene in 100ml of THF was placed into dropping funnel and it was gradually added into mixing solution of VCl_4 . After completing the addition of reagents dark-blue solution was stirred for another 1 hour at room temperature, the solution was removed in vacuum at temperature not more than $60^\circ C$, and dark residue was sublimated in high vacuum. At $100^\circ C$ a small amount of vanadocen was sublimated, then the temperature was increased up to $140-160^\circ C$ and dark-blue needles of

vanadocen chloride are sublimated. Yield is 1,43 g (23, 4%). The complex decomposes, does not melt at temperature higher than $206-207^\circ C$, it is stable in acidic medium, but decomposes under the impact of bases, it is stable in air, easily soluble in water, chloroform and alcohol, ether, benzene, tetrachloride carbon.

By abovementioned method 0.61g of vanadocen chloride (22% output), $(C_5H_5)_2VCl$ with T_{melt} . $203-204^\circ C$ in the form of dark-blue powdery monocrystals were produced from 2, 5 g of vanadium tetrachloride VCl_4 and 0, 86 g/atom sodium and 4, 1g of cyclopentadiene.

2.3. Production of bis cyclopentadienyl vanadium pentacarbonylrhenium complex $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_5$ with reaction between biscyclopentadienyl vanadiumchloride complex and rhenium sodium pentacarbonyl

0.22 g of primary biscyclopentadienyl-vanadiumchloride $(C_5H_5)_2VCl$, which was synthesized in accordance with , was dissolved in 15 ml of THF and while mixing 5 g of $NaRe(CO)_5$ was added into 15 ml of solution. Reaction mixture was boiled for 40 min. The solvent was evaporated from pale-yellow solution, yellow crystalline residue was washed off with cold hexane and then dried in vacuum. Yield is 0,48 g (75%). The substance decomposes at the temperature above $50^\circ C$ with isolation of CO. Found,%: C 35.37 H 1.82 V 10, 60. $C_{15}H_{10}VReO_5$. Calculated, %: C 35.49, H 1.90, V 10, 05. IR-spectrum, ν_{CO}, cm^{-1} : in THF 2065, 2015, 1950, in liquid petrolatum 2053, 2020, 1995.

2.4. Production of bis(cyclopentadienyl)vanadium triphenylphosphinetetra carbonyl rhenium complex $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_4PPh_3$

0.22 g of $(C_5H_5)_2VCl$ and 0,5 g of $NaRe(CO)_5$ were mixed in 10 ml of THF and then two equivalents of PPh_3 were added into the reaction mixture. The mixture was boiled for an hour till full exchange of Co to PPh_3 (control – IR-spectrum). The solvent was evaporated on rotary evaporator, dark-yellow residue was washed off with mixture of benzene:hexane 1:1(3x10 ml) to remove excess PPh_3 and dried under vacuum. Yield is 0.71 g (65%). The substance decomposes at temperature higher than $1900^\circ C$. Found, %: C 51, 70, H 3, 45, P 4, 11. $C_{32}H_{25}VRePO_4$. Calculated,%: C 51, 81, H 3, 37, P 4, 18. IR-spectrum, ν_{CO}, cm^{-1} : in THF 1972, 1925, 1710, in liquid petrolatum 1980, 1935, 1860, 1715, 1735

2.5. Production of bisacetylacetonatevanadium pentacarbonyl rhenium complex (acac)₂V-Re(CO)₅

Initial bis(cyclopentadienyl)vanadium pentacarbonyl rhenium complex was obtained in compliance with 1. 0.2 g of acetylacetonate (acac) CH₃COCH₂COCH₃ was added into 1 mol of (C₅H₅)₂V-Re(CO)₅ in 15 ml of THF. Reaction mixture was boiled for 5 hours. During this time solution dyes dark-yellow with blue shade. Solvent was evaporated, but dark-crystalline residue was washed off with hexane and dried in vacuum. Yield of (CH₃COCH₂COCH₃)₂V-Re(CO)₅ is 0,389 (81%), it decomposes at temperature above 128 °C. Found, %: C 31,31, H 2,72, V 8,90. C₃₂H₃₁VRePO₈. Calculated, %: C 31,20, H 2,80, V 8,83. IR-spectrum, ν_{CO}, cm⁻¹: in THF 2100, 1955, 1880, 1775, in liquid petrolatum 2068, 2060, 2020, 1958. IR-spectrum, ν_{acac}, cm⁻¹ 1618, 1545, 1415, 1455, 1345, 1220.

2.6. Interaction of (C₅H₅)₂V-Re(CO)₅ with protonic (HCl) and a protonic (HgCl₂) acids Lewis.

Reaction with HCl. Initial (C₅H₅)₂V-Re(CO)₅ rhenium complex was obtained in compliance with 1. 1 ml HCl was added into 1 mol of (C₅H₅)₂V-Re(CO)₅ in 15 ml of THF. After mixing, the color of the solution varied from yellow to pale yellow. Several ml H₂O were added to it and extracted 10 ml three times with benzene. The extracts were combined, washed three times with water and dried over MgSO₄. After the removal of benzene, the residue contained Re(CO)₁₀ (T_{melt.} 185-186 °C) and (C₅H₅)₂VCl. (T_{melt.} 203-204 °C).

The reaction with HgCl₂ was obtained by abovementioned method. To 1 mmol of (C₅H₅)₂V-Re(CO)₅ was added 1 mmol of HgCl₂. As a result, (C₅H₅)₂VCl and (OC)₅ReHgCl (T_{melt.} 168-169 °C) were obtained in quantitative yield.

RESULTS AND DISCUSSION:

First attempts of producing heterobinuclear vanadium carbonyl complexes with bond of V-M were made in the work (Nesmeyanova & Kocheshkova, 1974) for carbonyls of cobalt, manganese and rhenium. As authors of this work emphasize due to thermal instability of a bond V-M(CO)_mL, separation of the complexes from reaction medium and characterization of them failed. IR-spectra of tetrahydrofuran solutions of these complexes pointed to the direct interaction of fragments

M(CO)_mL with vanadium atom.

Bis(cyclopentadienyl)vanadium chloride (C₅H₅)₂VCl was obtained using the method (2) with the reaction between vanadium chloride, VCl₃ with sodium cyclopentadiene C₅H₅Na in compliance with ratio of reagents 1:2.

Specific characteristics of (C₅H₅)₂VCl is that it can connect halogenides, alkoxyhalogenides and monoalkylhalogenides and form donor-acceptor complexes which decompose under the impact of strongly solvate solvent THF.

From the other side, vanadocenchloride is easily reduced till compounds of tri- and divalent vanadium, however the bond between vanadium and both cyclopentadienyl ligands is preserved. In literature only some reactions are known where chlorine atoms in (C₅H₅)₂VCl may be replaced to other organic ligands (Redshaw, 2011). On a sample of bimetallic derivative of rhenium carbonyl we observed that introduction of V and Re atoms into coordination medium as both mono- and multi-site organic ligands stabilizes not only metal-metal (V-Re) bond, but also metal-ligand bonds (V-L and Re-L).

It was established that during exchange reaction of VCl₃ with NaRe(CO)₅ the mixture of mono- Cl₂VRe(CO)₅, di- ClV[Re(CO)₅]₂ and tri- V[Re(CO)₅]₃ substituted thermally instable di-, tri- and tri-nuclear rhenium carbonyl complexes of vanadium is formed. In VCl₃ replacement of two chlorine ions to cyclopentadienyl anions and further reaction of (C₅H₅)₂VCl (I) with Na+Re(CO)₅, allowed producing a thermally stable binuclear complex (C₅H₅)₂V-Re(CO)₅ II, which contains metal-metal bond (V-Re). From the other side bis(cyclopentadienyl)vanadium chloride is easily reduced till the compound of tri- and divalent vanadium, however the bond of vanadium with both – cyclopentadienyl rings is preserved (Eq.1).

Some thermal and structural features of complex II were studied. It was also found that break of σ-bond V-Re goes under the impact of chlorine hydride with formation of relevant hydrocarbons which are used to identify radicals related with vanadium.

The ability of complex I to hydrolyze under the action of various proton (HCl) and aprotic (HgCl₂) Lewis acids, as well as to the exchange of ligands in the coordination sphere of V and Re atoms with the V-Re bond.

It was found that, when HCl was passed through a tetrahydrofuran solution of complex I, V-Re bond was cleaved for several minutes, which resulted in the formation of $(C_5H_5)_2VCl$ and $HRe(CO)_5$. The presence of the latter in the reaction solution is confirmed by IR spectroscopy data (band at 1250 cm^{-1} , referring to Re-H oscillations).

The interaction of I with $HgCl_2$ leads to the breakdown of the V-Re bond with the formation of $(C_5H_5)_2VCl$ and $(OC)_5ReHgCl$, which were isolated and identified using IR and NMR spectroscopy methods and comparing the obtained data with the literature data (Magomedov *et al.* 1988).

When a monodentate ligand-triphenylphosphine (PPh_3) interacts with I, one of the CO groups in the $Re(CO)_5$ fragment is exchanged and a compound of the formula $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_4PPh_3$ is obtained. The bidentate ligand-acetylaceto (acac) readily displaces the more donor ligand-cyclopentadienyl from the coordination sphere of vanadium. This can be explained by the influence of the V-Re bond on the lability of the V- C_5H_5 bond, and also by the oxophilicity of the vanadium atom.

Absorption bands in the range of ν_{CO} $2000-2100\text{ cm}^{-1}$ in IR-spectra which is typical for analogous binuclear compounds and absence of bands in the region below $\nu_{CO} 1850\text{ cm}^{-1}$ which is usually observed in bridged carbonylate complexes, serves as a confirmation of metal-metal bond. Metal-metal bond in complex II is solid enough which allows isolating it from reaction mixture. It should be noted that absorption bands of carbonyl groups ν_{CO} in $Na+Re(CO)_5$ are observed in the range of 1860 and 1908 cm^{-1} , but in $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_5$ analogous bands are in ν_{CO} $2065, 2015, 1960\text{ cm}^{-1}$.

Next results were received while heat treatment of complex II in the open air.

It was found out that at a low operating temperature of the investigated complex at first by the results of spectral method of IR, one of the terminal CO groups by easily emigrating to Re-V metal bonding forms CO mucus with the ν_{CO} 1760 cm^{-1} bridge (Eq.2).

Which is during subsequent heat treatment easily leans towards decarbonization turns into double bounded $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_4$ metal carbonyl complex with new assembly.

This expected experimental result can be confirmed by an absorption band located in the KP spectrum.

As a result of subsequent long-term heating of $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_4$ complex in DMSO, a transformation into a new 7-coordinated thermally stable complex consisting vanadium is observed.

The result of this combination is that it has a structure with (Eq. 3).

Differences in chemical shifts are observed in NMR¹N spectra of rhenium carbonyl complexes of vanadium. In primary $(C_5H_5)_2VCl$ protons of both cyclopentadienyl rings are equivalent and observed in $\delta_{C_5H_5}=5.5\text{ ppm}$, but in $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_5$ this signal splits into two $\delta_{C_5H_5}=5.17; 5.35\text{ ppm}$, which points to symmetric position of C_5H_5 ligands in vanadium atom.

The same location of C_5H_5 -ligands in vanadium atoms is observed even in phosphine substituted rhenium carbonyl complexes of vanadium $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_4 PPh_3$; $\delta_{C_5H_5}=5.06; 5.22\text{ ppm}$, where up field shift of protons from C_5H_5 ligand is related to weakening of acceptor capacity of $Re(CO)_4 PPh_3$ fragment (Fig.1).

From the other hand according to NMR¹N-spectra atom using the reaction (3) during the exchange of C_5H_5 ligand to acac in coordination medium of vanadium we observed cleavage of both CH_3 ($\delta_{CH_3}=1.96\text{ ppm}$), and CH -groups ($\delta_{CH_3}=0.96\text{ ppm}$) in acac in trans-location of these ligands.

Fig.2 shows ESP spectrum of the complex $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_4PPh_3$. Unlike the complex $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_5$ in $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_4PPh_3$ we observed anisotropic signal at $g=1, 978$ with width of value of an effective magnetic moment $\mu_{eff}=1,89\text{ M.B.}$, which confirms paramagnetic properties of the complex (Rakitin, 1993). IR-spectra of vanadium acetylacetonate complexes of rhenium carbonyl $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_4 PPh_3$, show the shift of absorption bands ν_{CO} to higher frequency region of $1950-2100\text{ cm}^{-1}$.

However, thermally more stable binuclear complex (III) where decomposition temperature of this complex varies in the range of $180-200^\circ C$, is formed using the reaction (2) between $(C_5H_5)_2VCl$ and triphenylphosphine substituted derivative of rhenium carbonyl.

It was found that the change of one of the carbonyl groups to more donor

triphenylphosphine group in rhenium carbonyl complexes of vanadium has a stabilizing effect on V-Re bond (Eq. 4) of vanadium $\text{Re}(\text{CO})_5$ fragments of heterobinuclear metal complex.

By the reaction (Eq. 5, Eq. 6) bidentate ligand – acetylacetonate (acac) easily displaces more donor ligand-cyclopentadiene from coordination medium of vanadium (IV).

This can be explained by the impact of V-Re bond on instability of V-C₅H₅ bond, as well as oxophilicity of vanadium atom.

CONCLUSIONS:

Synthesis of previously unknown vanadium (III) contained heteronuclear rhenium carbonyl tetrahydrofuranate complexes first implemented. Factors, affecting on the character of interaction of the rhenium carbonyl fragment with vanadium (III) atoms were established. It was found that the rhenium carbonyl fragment $\text{Re}(\text{CO})_m\text{L}$, with these metals forms or complexes with metal-metal connection, or complexes where their interactions are implemented through oxygen of carbonyl group. Based on ESP and EPR data it was found that during interaction of rhenium carbonyl complexes of vanadium with bidentate ligand-acetylacetonate, complexation with charge transfer happens, decomposition of which in the presence of oxygen leads to oxidation of ligand and recovery of vanadium. It was established that tetrahydrofuranate complexes of vanadium react with the L-H acids of Luisin the same manner, leading to the corresponding mononuclear L_mM complexes.

REFERENCES:

1. Agapie, T.; *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255 (7-8), 861-880.
2. Clowes, L.; Walton, M.; Redshaw, C.; Chao, Y.; Walton, A.; Elo, P.; Sumerin, V.; Hughes, D. L.; *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3 (1): 152-160.
3. Collins, S.; *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255 (1-2), 118-138.
4. Fujisawa, K.; Nabika, M.; *K. Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257 (1), 119-129.
5. Gambarotta, S.; *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 237 (1-2), 229-243.
6. Gupta, K.C.; Sutar, A. K.; *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252 (12-14), 1420-1450.
7. Janas, Z.; *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254

- (17-18), 2227-2233.
8. Lamberti, M.; Mazzeo, M.; Pappalardo, D.; Pellicchia C.; *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253 (15-16), 2082-2097.
9. Li, X.; Hou, Z.; *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252 (15-17), 1842-1869.
10. Liu, G.; Beetstra, D.J.; Meetsma A.; Hessen B.; *Organometallics*, **2004**, 23 (16), 3914-3920.
11. Lorber, C.; Donnadiou, B.; Choukroun, R.; *Inorg. Chem.*, **2002**, 41 (16): 4217-4226.
12. Magomedov, G.K.I.; Kursanova, K.M.; Morozova, L.V.; Beletskaya, I.P.; *Metelloorgan. Chemistry*, **1988**, 2 (6), 1391.
13. Makio, H.; Fujita T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, 78 (1), 52-66.
14. Nesmeyanova, A. N.; Kocheshkova, K.A.; *Methods of element-organic chemistry of the subgroup of copper, scandium, titanium, vanadium, chromium, manganese. Lanthanides and actinides*, Moscow: Science, 1974.
15. Park, S.; Han, Y.; Kim, S. K.; Lee, J.; Kim, H. K.; Do, Y.; *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689 (24), 4263-4276.
16. Poddel'sky, A.I.; Cherkasov, V.K.; Abakumov, G.A.; *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253 (3-4), 291-324.
17. Rakitin, Yu. V.; *Interpretation of the EPR spectra of coordination compounds*, Moscow: Science, 1993.
18. Redshaw, C.; Clowes, L.; Hughes, D.L.; Elsegood M. R. J.; Yamato T.; *Organometallics*, **2011**, 30 (21), 5620-5624.
19. Trifonov, A. A.; *Coordination compounds of transition metals in homogeneous catalysis*, Nizhny Novgorod: Publishing house NNQU, 2010.

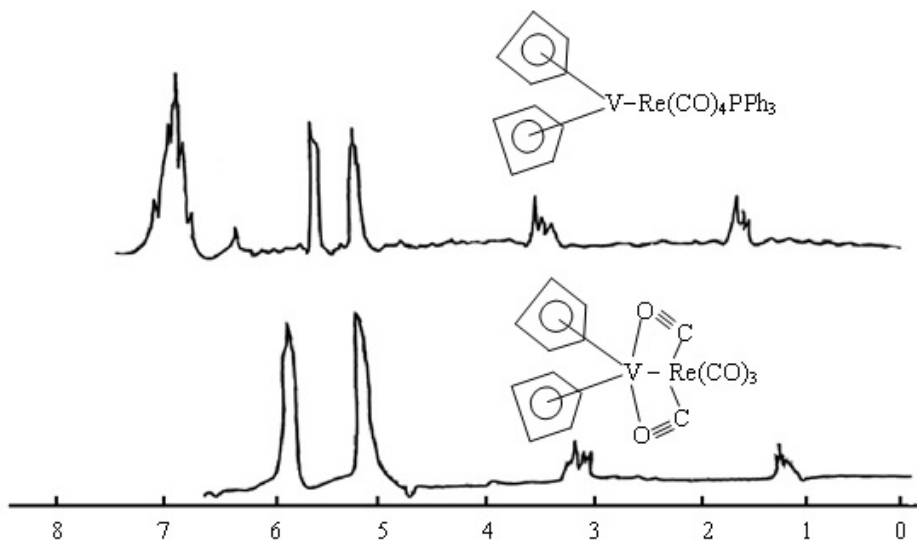


Figure 1. NMR¹ spectra of $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_4PPh_3$, $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_5$ in $CDCl_3$ without internal standard. Chemical shift was measured from up field shift of protons C_4H_8O (1.752 ppm)

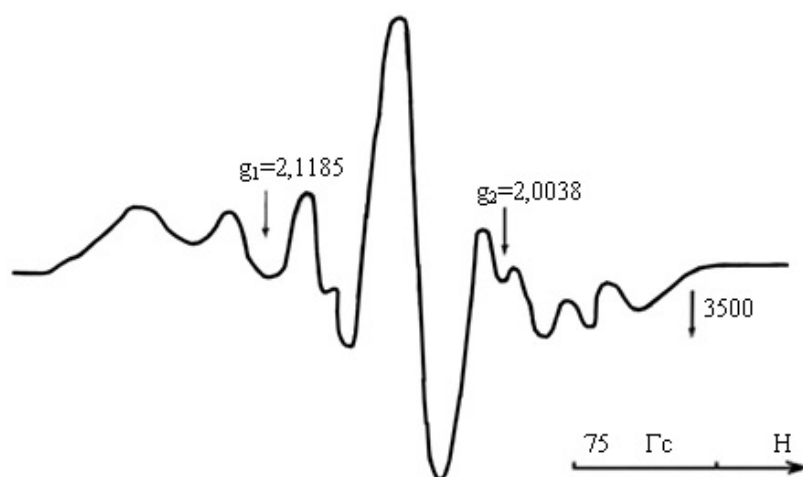
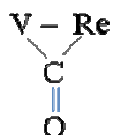
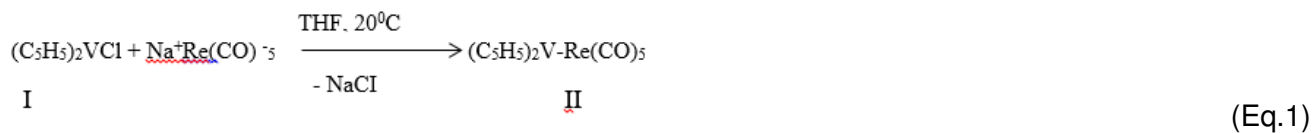
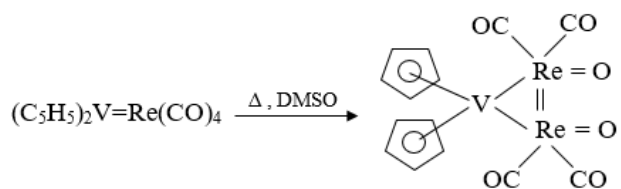


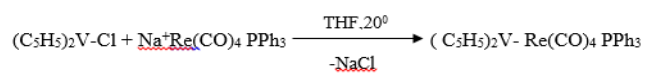
Figure 2. ESR spectra of radicals in $(C_5H_5)_2V-Re(CO)_4PPh_3$



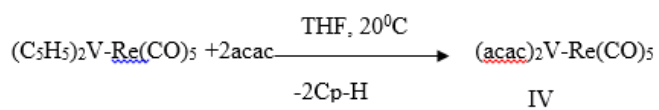
(Eq. 2)



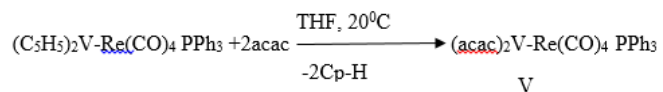
(Eq. 3)



(Eq. 4)



(Eq. 5)



(Eq. 6)



AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DAS CONCENTRAÇÕES DO ÍON NITRATO EM RECURSOS HÍDRICOS DE PARANAGUÁ E PONTAL DO PARANÁ



SPECTROPHOTOMETRIC EVALUATION OF THE CONCENTRATIONS OF THE NITRATE ION IN WATER RESOURCES OF PARANAGUÁ AND PONTAL DO PARANÁ

SILVA, Ana Carolina Carneiro da¹; SOUZA, Guilherme Luiz Gonçalves de²; ROCHA, José Roberto Caetano da³

^{1,2,3} Universidade Estadual do Paraná, *Campus Paranaguá*, Colegiado de Ciências Biológicas, Rua Comendador Corrêa Junior, 117, CEP 83203-560, Paranaguá – PR, Brasil
(fone: +55 41 3423 3644; fax: +55 41 3423 1611)

* *Autor correspondente*
e-mail: jose.rocha@unespar.edu.br

Received 11 January 2018; received in revised form 25 February 2018; accepted 27 February 2018

RESUMO

O nitrogênio é um importante elemento químico devido as reações biológicas, incluindo a ciclagem de nutrientes. Esse processo transforma a matéria orgânica em alimento para as plantas e demais organismos. Algumas espécies conseguem absorver o íon amônio, porém este apresenta alta toxicidade. A porção que é mais absorvida é o nitrato devido a sua baixa toxicidade, que geralmente é encontrado em solos, escoamentos indústrias e fertilizantes. Todavia, o íon apresenta perigo à saúde humana quando presente em concentrações superiores a 10mg L^{-1} de N-NO_3^- , conforme determinado pela Resolução 357/2005 do CONAMA em alimentos cárneos, água mineral e em ambientes aquáticos. No presente estudo realizado em rios das cidades de Paranaguá e Pontal do Paraná, o íon foi determinado espectrofotometricamente em 545nm pelo método de Griess, com pré-redução do nitrato em nitrito, utilizando o zinco metálico como agente redutor. Todas as amostras avaliadas apresentaram valores abaixo do limite preconizado pelo CONAMA. Esses valores variaram entre 0,03 a $0,69\text{mg L}^{-1}$ na baixa temporada (setembro/2016) e 0,00 a $0,07\text{mg L}^{-1}$ na alta temporada (março/2017). Os resultados obtidos foram comparados a outros publicados e que apresentam características similares aos rios avaliados. Constatou-se que as concentrações de NO_3^- vêm aumentando continuamente, mesmo que em pequenas proporções, confirmando a ocorrência do processo eutrofizante.

Palavras-chave: *Rios litorâneos; Azocomposto; Espectrofotometria.*

ABSTRACT

Nitrogen is an important chemical element due to biological reactions, including nutrient cycling. This process transforms organic matter into food for plants and other organisms. Some species can absorb the ammonium ion, but this one presents high toxicity. The portion that is most absorbed is nitrate due to its low toxicity, which is generally found in soils, industrial flows and fertilizers. However, the ion presents a danger to human health when present in concentrations higher than 10mg L^{-1} of N-NO_3^- , as determined by Resolution 357/2005 of CONAMA in meat, mineral water and aquatic environments. In the present study conducted in rivers of the cities of Paranaguá and Pontal do Paraná, the ion was determined spectrophotometrically at 545nm by the Griess method, with pre-reduction of the nitrate in nitrite, using the metallic zinc as a reducing agent. All the samples evaluated presented values below the limit recommended by CONAMA. These values ranged from 0.03 to 0.69mg L^{-1} in the low season (September 2016) and 0.00 to 0.07mg L^{-1} in the high season (March / 2017). The obtained results were compared to others published and that present characteristics similar to the evaluated rivers. It was observed that NO_3^- concentrations have been increasing continuously, even in small proportions, confirming the occurrence of the eutroifying process.

Keywords: *Coastal rivers; Azocomposite; Spectrophotometry.*

INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos são ecossistemas aquáticos funcionais de ampla e essencial importância nos setores ecológicos e principalmente no econômico. Esses recursos são fundamentais nas mais diferentes áreas, porém se destacam em algumas áreas específicas como a agricultura, devido à irrigação de plantações e abastecimentos de animais e famílias. A escassez desse bem representa diminuição na produção de vegetais afetando a renda familiar de produtores rurais. A fauna e a flora são os primeiros organismos a perceber a falta da água, impactando negativamente sobre o meio ambiente (GOMES, 2011).

Os recursos hídricos são comumente depreciados devido à constante ocupação e uso incorreto do solo, além do despejo de poluentes nos corpos d'água (MENEZES *et al.*, 2010). Um dos maiores problemas ligado a poluição dos rios é a eutrofização, ou seja, o enriquecimento de nutrientes, tais como o fósforo (P) e o nitrogênio (N) que são os elementos químicos mais presentes em ambiente aquático (REIS *et al.*, 2013). Esses nutrientes normalmente são encontrados em baixas concentrações, obtidos como suplementos essenciais para o desenvolvimento, reprodução e sobrevivência de plantas e outros organismos (GUERREIRO *et al.*, 2012; LEITE, 2004). Porém quando ultrapassam limites determinados tornam-se poluentes ambientais. O processo de eutrofização é oriundo da introdução de despejos doméstico e industrial incorreto em afluentes (OLIVEIRA, 2010). Resultando a proliferação desordenada de algas e outros seres anaeróbicos acarretando na diminuição da concentração de oxigênio e luz, portanto, alterando a produção fotossintética (LIMA, 2006; MERTEN e MINELLA, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2010).

O nitrogênio é um elemento químico extremamente importante para diversas reações químicas e principalmente biológicas; vital para o metabolismo na vida aquática. O macronutriente citado possui três formas iônicas que são classificadas a partir do seu número de oxidação (NO_3^- ; NO_2^- e NH_4^+). Dos três, o nitrato é a forma mais oxidada e também a mais estável do elemento, encontrado naturalmente em solos, águas e plantas, porém ele também é introduzido artificialmente a partir de descartes industriais e

domésticos (CUNHA *et al.*, 2012; KINDLEIN, 2010; MELCHERT, 2005). Em águas naturais este íon é mais encontrado, no entanto, em baixas concentrações, visto que os seres vivos ali presentes utilizam o mesmo para o metabolismo de seu crescimento (MAZON *et al.*, 2005).

A potabilidade e qualidade das águas, sendo ela subterrânea ou superficial, são avaliadas a partir de características físico-químicas e microbiológicas que a mesma possui. Desta forma, determinar a concentração de nutrientes presentes em recursos hídricos torna-se um dos parâmetros mais importantes na caracterização do ecossistema e os possíveis eventos impactantes para o mesmo (REIS *et al.*, 2015; VARNIER *et al.*, 2010). Entretanto, os impactos causados à saúde pela contaminação química ainda são de difícil avaliação, devido que muitos elementos podem mascarar e dificultar a identificação dos fatores que induzem à toxicidade provocada. Por isso, faz-se vital as pesquisas sobre as classes de contaminantes na água, a fim de compreender as ameaças ligadas a esses contaminantes e como podem atingir à saúde da população (BERGAMASCO *et al.*, 2011).

Em ecossistemas aquáticos, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina que para o bem-estar do meio, o íon não deve ultrapassar o limite máximo de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de N-NO_3^- . Em águas superficiais e subterrâneas quando as concentrações encontradas são superiores, o íon passa a ser considerado poluente ambiental, devido ao processo eutrofizante que o mesmo auxilia (SILVA e ROCHA, 2016). Esse contaminante inorgânico além de causar desequilíbrio ambiental em ecossistemas aquáticos, é prejudicial aos seres humanos. Em bebês, o nitrato é rapidamente metabolizado a nitrito por ação de *Escherichia coli* (*E. coli*) convertendo a hemoglobina do sangue em metemoglobina causando a cianose (metemoglobinemia) conhecida como síndrome do bebê azul. Essa síndrome acarreta a diminuição de oxigênio, asfixiando e desta forma induzindo-o a óbito (CORREA *et al.*, 2016; FARIAS, 2006; LEITE, 2004; LUZ *et al.*, 2008). Enquanto que em adultos a situação também é inquietante. O nitrato quando consumido por meio de água ou quaisquer alimento que contenha o íon na sua composição é rapidamente metabolizado pelo

organismo e reduzido a nitrito, este quando combinado com o agrupamento amina resulta na formação de nitrosaminas, substâncias cancerígenas, induzindo a incidência de câncer de mama em mulheres e também de estômago. Havendo até mesmo relato de mutação em animais pesquisados (CLEMENTE *et al.*, 2014; MAZON *et al.*, 2005; SANTOS, 2013).

Os rios do litoral paranaense representam imensa importância para os moradores locais e para os veranistas. Normalmente os mesmos geram lucros através de turismo de paisagem, prática de esportes de aventura, pesca esportiva e geração de renda por meio de comércio de peixes e passeios de barcos, especialmente na baía de Paranaguá, portanto, tornando-se locais utilizados comercialmente, além do apelo social (SILVEIRA, 2012).

Devido às fortes influências antrópicas ou não, que os rios recebem diuturnamente, torna-se extremamente importante monitorá-los continuamente, para determinar o nível de contaminação que os mesmos recebem e assim questionar as autoridades públicas e privadas sobre o fato. Mantê-los preservados garante a sobrevivência de várias espécies de organismos que estão presentes ou que dependem do recurso hídrico em questão (FARAGE, 2009).

Existem várias metodologias analíticas que são utilizadas para a quantificação do íon nitrato em recursos hídricos. Entretanto no presente estudo, devido a disponibilidade de equipamento, foi utilizado a técnica espectrofotométrica através do método de Griess (RAMOS *et al.*, 2006) envolvendo a redução de nitrato a nitrito com zinco metálico (CORREA *et al.*, 2016). O método consiste da reação do íon nitrito com solução de sulfanilamida com bicloridrato de naftil-1-etilenodiamina (NED) em meio ácido formando o azocomposto de coloração rosada (RAMOS *et al.*, 2006; RICE *et al.*, 2012).

Diante da diversidade de fatores prejudiciais do íon ao homem, mas principalmente ao meio ambiente vêm se destacando a preocupação da incidência do íon em águas naturais, além de estimar possível contaminação de NO_3^- e NO_2^- em âmbito global em aproximadamente 20 anos, decorrente a má e desordenada utilização de fertilizantes nitrogenados. Todavia, os programas de monitoramentos vêm se tornando mais uma das

ferramentas cruciais na remediação ambiental (GOMES *et al.*, 2014; PESSOA e KORN, 2006) Portanto, o objetivo deste estudo foi de avaliar o nível de impacto ambiental que existe em alguns dos recursos hídricos da região do litoral do Paraná, através da determinação dos teores do íon nitrato, visto que o íon é a forma mais oxidada do elemento nitrogênio.

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Área de Estudo

Foram retiradas amostras de 10 pontos geográficos (Tabela 1) ao longo da Rodovia Engenheiro Argus Thá Heyn (PR-407). Esses pontos estão em cada um dos lados dos rios: da Vila, São Joãozinho, Guaraguaçu, Pery e Balneário, sendo que este último também é conhecido pela população local como Rio Olho d'Água. Os dois primeiros estão localizados no município de Paranaguá. O terceiro está localizado na divisa dos dois municípios, ou seja, Paranaguá e Pontal do Paraná. Já os dois últimos estão localizados no município de Pontal do Paraná (Figura 1).



Figura 1. Mapa com a localização dos cinco rios avaliados nesse estudo. (1) Rio da Vila, (2) Rio São Joãozinho, (3) Rio Guaraguaçu, (4) Rio Pery e (5) Rio Balneário.

Na tabela (1) abaixo são indicadas as coordenadas geográficas da região amostrada. Nela são identificados os rios avaliados, sendo que o Rio da Vila tem a identificação 1 (a-b), o

Rio São Joãozinho é 2 (a-b), o Rio Guaraguaçu é identificado como 3 (a-b), o Rio Pery é 4 (a-b) e por fim o Rio Balneário é identificado como o 5 (a-b). As letras a e b indicam que a posição foi amostrada dos dois lados da ponte em relação à rodovia.

2.2. Período Amostral

A coleta das amostras foi realizada em dois períodos amostrais, especificamente nos meses de Setembro/2016 e Março/2017. Essas coletas ocorreram em rios localizados ao longo da Rodovia Engenheiro Argus Thá Heyn, também conhecida como Rodovia das Praias (PR-407). A escolha destes pontos se deu, pois nessa rodovia ocorre um fluxo constante e intenso de carros, motos e caminhões, além dos moradores da região, evidenciando intensa interferência antrópica.

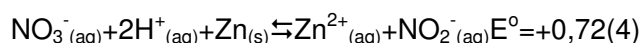
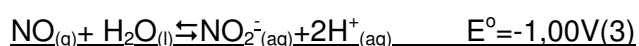
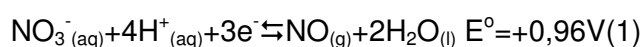
As amostras foram recolhidas com o auxílio de coletor de polietileno e transferidas para garrafas de 500 mL que anteriormente foram acondicionadas com o material do rio. Após amostragem as porções foram levadas e mantidas em temperatura ambiente nas dependências do Laboratório de Avaliação dos Impactos Ambientais da Região de Paranaguá (LAVIMA) vinculado na Universidade Estadual do Paraná – *Campus* Paranaguá – PR (UNESPAR – Paranaguá).

2.3. Metodologia Analítica

Para a execução do experimento foram utilizados equipamentos laboratoriais, como o espectrofotômetro U2M Quimis, balança analítica FA2101 da Bio, agitador magnético 78HW-1 e micropipetas de volume variável MDI 20µL a 10ml. Todos os reagentes e padrões empregados foram de pureza analítica e água destilada de osmose reversa.

A determinação da concentração de nitrato (NO_3^-) nas amostras dos referidos rios foi obtida através da metodologia de Griess, após a redução de nitrato a nitrito usando zinco em pó, conforme equações (1), (2), (3) e (4) (Correa et

al., 2016). Para tanto, em 25mL da amostra ou de solução padrão foram adicionados 0,5g de zinco em pó, assim ocorre à redução do nitrato presente nas amostras a nitrito como representado na equação (Eq. 4). Após o tempo reacional de 120 minutos, sem agitação, foram filtrados, separando assim o zinco da solução. Ao filtrado foram adicionados 5mL da solução de sulfanilamida com bicloridrato de naftil-1-etilenodiamina em meio ácido. Depois de 15 minutos de formação da coloração rosa determinou-se as absorvâncias das soluções no espectrofotômetro em 545nm. Os ensaios de cada solução padrão foram avaliados em cinco réplicas e os ensaios de cada amostra com três réplicas.



A quantificação do íon nitrato utilizou-se a equação da reta obtida com os resultados das soluções padrão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O íon nitrato (NO_3^-) normalmente não é encontrado em águas superficiais, porém, quando encontrado são determinados como locais que sofreram interferência antrópica (Reis et al., 2015). A Rodovia Engenheiro Argus Thá Heyn foi avaliada devido às alterações provocadas pelas obras na paisagem da mesma, além de implantações de novos empreendimentos nas cidades por onde ela tem acesso, incluindo o novo na rodovia Engenheiro Argus Thá Heyn ao Porto da cidade de Pontal do Sul.

Na Figura 2 está representada a equação da reta obtida a partir dos valores de absorvância em função das concentrações de nitrato presente em cada uma das soluções padrões 0,1; 0,5; 1,0 e 3,0 mg L^{-1} . A equação da reta obtida foi $\text{Abs} = 0,05819 + 0,33751 [\text{N-NO}_3^-]$, com $R^2 = 0,99719$.

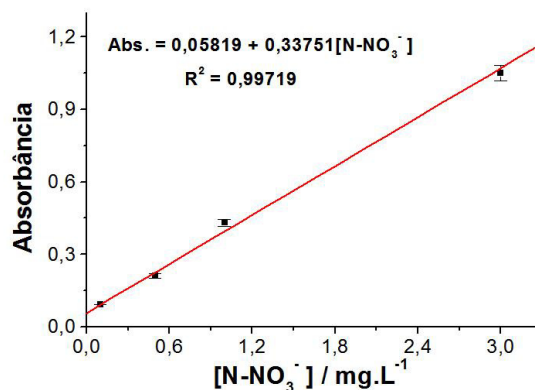


Figura 2. Representação gráfica da equação da reta de nitrato que foi obtida utilizando soluções padrão de nitrato (0,1; 0,5; 1 e 3 mg.L⁻¹).

Com a equação da reta obtida acima e os valores de absorbância das amostras reais determinou-se as concentrações de nitrato presente em cada uma das amostras dos rios avaliados. Esses valores são apresentados na Figura 3.

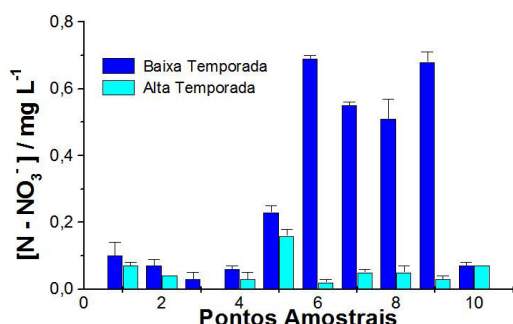


Figura 3. Concentração do elemento nitrogênio na forma do íon nitrato em cada um dos pontos amostrais dos rios do litoral paranaense na alta e baixa temporada (Pontos amostrais 1 e 2: Rio da Vila; 3 e 4: Rio São Joãozinho; 5 e 6: Rio Guaraguaçu; 7 e 8: Rio Pery e 9 e 10: Rio Balneário).

Avaliando as concentrações do íon nitrato em todos os rios estudados na baixa temporada, que representa o período seco (setembro/2016), as mesmas variaram entre 0,03 a 0,69 mg L⁻¹. Sendo, portanto o íon encontrado em todos os pontos amostrais, mesmo que em baixas

concentrações. No rio da Vila os valores ficaram entre 0,07 a 0,10 mg L⁻¹. Entretanto, no estudo realizado por França et al. (2017) no mesmo período de baixa temporada no ano de 2014, não detectou o íon em nenhum dos pontos de amostragem. No rio São Joãozinho os valores ficaram entre 0,03 e 0,06 mg L⁻¹. Enquanto que Reis et al. (2015) ao analisar 10 amostras aleatórias neste rio, constatou a presença do íon em apenas um dos pontos (0,77mg L⁻¹), justamente aquele na confluência do rio com o Rio Guaraguaçu. Entretanto, a maior concentração do íon foi encontrada no rio Pery (0,69 mg L⁻¹). Esse rio é um afluente do rio Guaraguaçu e ao entorno está localizado próximo ao "Lixão a céu aberto" da cidade de Pontal do Paraná. Souza (2017) ao avaliar o íon nitrato nesse rio encontrou valores entre 0,03 a 2,90 mg L⁻¹, avaliando o rio em quatro períodos do ano, sendo dois pontos similares aos verificados nesse trabalho. Observando os teores acima relacionados são reafirmadas as hipóteses de aumento dos teores ao longo dos períodos, evidenciando um aumento de aproximadamente 4x ao encontrado pelos autores no mesmo rio.

Na amostragem denominada de alta temporada (março/2017), que também equivale a um período extremamente chuvoso, as concentrações de nitrato variaram entre 0,00 a 0,07 mg L⁻¹. Em todos os pontos amostrais se detectou a presença do íon nitrato, porém no ponto 1 do Rio São Joãozinho a concentração estava abaixo do limite de quantificação. No Rio da Vila os valores obtidos foram entre 0,04 a 0,07 mg L⁻¹. Porém, França et al. (2017) obteve valores superiores, entretanto, o período amostrado foi seco, portanto sem chuvas. No São Joãozinho, que é um rio mais protegido devido a dificuldade de acesso os valores do íon nitrato variaram entre 0,00 e 0,03 mg L⁻¹. Esses resultados estão concordantes com aqueles obtidos por Reis et al. (2015), visto que somente na embocadura do Rio São Joãozinho no Rio Guaraguaçu que o valor da concentração de nitrato encontrado por Reis et al. (2015) foi maior. Esse ponto é facilmente explicado pelo fato do volume de águas do Rio Guaraguaçu é muito superior ao do Rio São Joãozinho.

Portanto, constatou-se, que os maiores valores de concentrações do nitrato foram encontrados no período de baixa temporada, enquanto que os de menores, na alta temporada. Isto é explicado, devido à maior atividade fitoplanctônica, visto que o íon nitrato representa

umas das principais fontes de N para os produtores primários através da ciclagem de nutrientes (Silveira, 2012). Mas principalmente, devido que a última temporada avaliada (alta temporada) também se caracterizou como período chuvoso, diluindo assim as concentrações dos íons presentes nas amostras. Os resultados das concentrações de nitrato, em ambos os períodos amostrais, apresentaram valores abaixo do valor máximo permitido pela Resolução CONAMA 357/2005 para águas continentais e superficiais, ou seja, 10mg L^{-1} de N-NO_3^- . No entanto, a presença de (NO_3^-) é caracterizado como evidência de poluição proveniente à ação humana, visto que o N passa a ser encontrado no seu último estado de oxidação (VASCO *et al.*, 2001).

CONCLUSÕES:

Avaliando os resultados analíticos das concentrações do íon nitrato nota-se que os mesmos estão dentro dos parâmetros recomendados pelo CONAMA em sua Resolução 357/2005 em todos os pontos amostrais. Porém quando os resultados são comparados com resultados da bibliografia existente, percebe-se que as concentrações do íon nitrato nos rios avaliados vêm aumentando gradativamente, mesmo que em pequenas proporções. O monitoramento realizado durante esses dois períodos (baixa e alta temporada) constatou a importância de prosseguir acompanhando esses parâmetros químicos nos rios localizados próximos a Rodovia Engenheiro Argus Thá Heyn.

A cidade de Paranaguá é uma das cidades litorâneas do Paraná de maior destaque turístico e potencial econômico, porém que ainda sofre muito com a falta de saneamento básico, portanto, ocasionando maior descarga em corpos hídricos da cidade e ao entorno. Gerando alterações drásticas e irreversíveis na paisagem e dinâmica desses importantes ecossistemas. Portanto, ressalta-se a real e necessária importância de implantações de saneamento básico visando garantia de saúde pública, além de maiores e mais recorrentes fiscalizações integrados a programas ambientais associados à comunidade local.

AGRADECIMENTOS:

Ao Laboratório de Avaliação de Impacto Ambiental da Universidade Estadual do Paraná

(LAVIMA), pela utilização de equipamentos e espaço físico concedido. À Fundação Araucária e a PRPPG da UNESPAR pela bolsa PIC concedida conforme Edital 009/2016 da PRPPG-UNESPAR.

REFERÊNCIAS:

1. BERGAMASCO, A. M. D. D.; SÉKULA, C.; DANIEL, M. H. B.; QUEIROZ, F. B.; CABRAL, A. R. Contaminantes químicos em águas destinadas ao consumo humano no Brasil. **Cad. Saúde Colet.**, 19(4):479-86, 2011.
2. CLEMENTE, F.; MARINELLI, P. S.; OTOBONI, A. M. M. B.; TANAKA, A. Y.; OLIVEIRA, A. S.; NICOLAU, C. C. T. Verificação do teor de nitrito e nitrato em salsichas tipo hot dog em função dos métodos de cocção. **Revista Analytica**, 12(73):72-78, 2014.
3. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, **Resolução nº357**: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, Brasília, 17 de março de 2005.
4. CORRÊA, J. A.; ZACHARIAS, M.; ROCHA, J. R. C. Avaliação do processo de redução de nitrato a nitrito em amostras de água utilizando zinco em pó. **Revista Analytica**, 14(82):18-23, 2016.
5. CUNHA, H. F. A.; LIMA, D. C. I.; BRITO, P. N. F.; CUNHA, A. C. SILVEIRA JUNIOR, A. M.; BRITO, D. C. Qualidade físico-química e microbiológica de água mineral e padrões da legislação. **Ambi água**, 7(3):155-165, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.908>>
6. GOÉS, L. M. Grandes obras de infraestrutura no município de Pontal do Paraná no litoral do Paraná. In: VI CONGRESSO IBEROAMERICANO DE ESTUDIOS TERRITORIALES Y AMBIENTALES, São Paulo. p. 3010-3024, 2014.

7. GOMES, A. A.; MUNA, E. D. M.; LAVATORI, M. P.; ROCHA, G. P. 2014. Determinação de nitratos em águas doce, salina e salobra utilizando um método alinhado com os princípios da química verde. In: 14° CONGRESSO INTERNACIONAL RESAG, 2014.
8. GOMES, M. A. F. Água: sem ela seremos o planeta Marte de amanhã. Março, 2011. Disponível em: <http://webmail.cnpma.embrapa.br/down_h/p/464.pdf>. Acesso em: 22 mai. 2017.
9. GUERREIRO, R. S.; SÁ, M. S.; RODRIGUES, L. A. P. Avaliação do teor de nitrito a nitrato em alimentos cárneos comercializados em Salvador. **Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, 5(1), 77-91, 2012.
10. FARAGE, J. A. P. Influência do Uso e Ocupação do Solo na Qualidade da água e Capacidade Autodepurativa do Rio Pomba. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, 122p., 2009.
11. FARIAS, M. S. S de. Monitoramento da qualidade da água na bacia hidrográfica do rio Cabelo. Tese (Doutorado em Irrigação e Drenagem) – Departamento de Pós Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande, 152p., 2006.
12. FRANÇA, H. T. S.; MORAES, S. R.; ROCHA, J. R. C. Características Físico-Químicas das Águas do Rio da Vila em Paranaguá, PR. **ESPACIOS**, 38(8), 21, 2017.
13. KINDLEIN, C. P. Determinação do teor e nitratos e nitritos na água de abastecimento do município de Santa Rita. 68f. Monografia (Departamento de Química) - Centro Universitário La Salle- Unisalle, Canoas, 2010.
14. LEITE, A. E. B. Simulação do lançamento de esgotos domésticos em rios usando um modelo de qualidade d'água, SisBAHIA. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Departamento de Pós-Graduação em Saúde Pública, Escola Nacional de Saúde Pública, Fiocruz, 94p, 2004.
15. LIMA, E. C. R. 2006. Qualidade de água da baía de Guanabara e saneamento: Uma abordagem sistemática. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético) - Departamento de Pós- Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 183p.
16. LUZ, G. L.; MEDEIROS, S. L. P.; MANFRON, P. A.; AMARAL, A. D., MULLER, L., TORRES, M. G., MENTGES, L. A questão do nitrato em alface hidropônica e a saúde humana. **Ciência Rural**, 38(8), 2388-2394, 2008.
17. MAZON, E. M. A.; OLIVEIRA, A. C. G.; BRÍGIDO, B. M.; FREITAS, V. P. Estudo comparativo de métodos para determinação de nitrato em águas para consumo humano. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, 64(1), 2005.
18. MELCHERT, W. R. Desenvolvimento de procedimentos analíticos limpos em sistemas de análises em fluxo para determinação de espécies de interesse ambiental. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 80p, 2005.
19. MENEZES, J. M.; PRADO, R. B.; JÚNIOR, G. C. S.; SANTOS, R. T. (Org.). Manejo e conservação do solo e da água no contexto das mudanças ambientais. Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 486p., 2010.
20. MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, 3(4), 2002.
21. OLIVEIRA, C. N de.; CAMPOS, V. P.; MEDEIROS, Y. D. P. Avaliação e identificação de parâmetros importantes para a qualidade de corpos d' água no seminário baiano, estudo de caso: bacia hidrográfica do rio Salitre. **Química Nova**, 33(5):1059-1066, 2010.
22. OLIVEIRA, P. S. A dinâmica dos

- nutrientes na água e a sua influência no processo eutrofizante do canal do mangue. In: XVI ENCONTRO NACIONAL DOS GEÓGRAFOS- CRISE, PRÁXIS E AUTONOMIA: ESPAÇOS DE RESISTÊNCIA E DE ESPERANÇAS- ESPAÇO DE DIÁLOGOS E PRÁTICAS, 2010, Porto Alegre. 11p., 2010.
23. PESSOA, A. R.N.; KORN, M. das G. Os nutrientes nitrato e nitrito como contaminantes ambientais e alternativas de determinação. **Candombá – Revista Virtual**, 2(2), 90-97, 2006.
24. SANTOS, J. L. O. Estratégias analíticas para determinação de nitrito e nitrato em matrizes ambientais e alimentícias, empregando análises de imagens digitais. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Pós- Graduação em Química, Instituto de Química, 130p, 2013.
25. SILVA, A. C. C.; ROCHA, J. R. C. Determinação Espectrofotométrica de Nitrato em Amostras de Água Mineral. In: II ENCONTRO NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E VI PÓS-GRADUAÇÃO, 2016, Paranavaí.
26. SILVEIRA, L. U. (Coord.) Plano de Desenvolvimento e Zoneamento – PDZPO do Porto de Paranaguá. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento. Curitiba: LABTEC, 345p, 2012.
27. SOUZA, G. L. G de. Avaliação dos parâmetros físico-químicos das águas do rio Peri, Pontal do Paraná, PR. In: VII SEMANA ACADÊMICA DE BIOLOGIA, V SEMINÁRIO DE PESQUISAS AMBIENTAIS, 2017, Paranaguá. p.6
28. VARNIER, C.; IRITANI, M. A.; VIOTTI, M.; ODA, G. H.; FERREIRA, L. M. R. Nitrato nas Águas Subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru, Área Urbana do Município de Marília (SP). **Revista do Instituto Geológico**, 31(1/2), 1-21, 2010.
29. VASCO, A. N.; BRITTO, F. B.; PEREIRA, A. P. S.; MÉLLO JÚNIOR, A. V. M.; GARCIA, C. A. B.; NOGUEIRA, L. C. Avaliação espacial e temporal da qualidade na sub-bacia do rio Poxim,

Tabela 1. Localização dos pontos amostrais em cidades do litoral paranaense.

Pontos Amostrais	Localização	Coordenadas Geográficas
1a	Rio da Vila (Sentido Praia)	-25, 486148 -49, 031625
1b	Rio da Vila (Sentido Paranaguá)	-25, 585037 -48, 567356
2a	Rio São Joãozinho (Lado Direito)	-25, 664890 -48, 518402
2b	Rio São Joãozinho (Lado Esquerdo)	-25, 664907 -48, 518574
3a	Rio Guaraguaçu (Lado Direito)	-25, 671814 -48, 513035
3b	Rio Guaraguaçu (Lado Esquerdo)	-25, 671920 -48, 513145
4a	Rio Pery (Sentido Pontal)	-25, 687162 -48, 490173
4b	Rio Pery (Sentido Paranaguá)	-25, 687061 -48, 489971
5a	Balneário (Lado Direito)	-25, 697883 -48, 475548
5b	Balneário (Lado Esquerdo)	-25, 697693 -48, 495494



CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DE ÁGUAS DE NASCENTES URBANAS DO CÓRREGO TIJUCO, SUB-BACIA DO RIBEIRÃO DO ONÇA, REGIÃO CENTRO-NORTE DE BELO HORIZONTE



HYDROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF URBAN SPRING WATERS FROM TIJUCO STREAM, SUB-BASIN OF RIBEIRÃO DO ONÇA, CENTRAL-NORTH REGION OF BELO HORIZONTE

PELAES, Ana Clara Oliveira^{1*}; BONFIM, Sarah Andresa²; PALMIERI, Helena Eugênia Leonhardt³; AULER, Lucia Maria Laboissière de Alencar⁴; SILVA, Maria José de Sousa Ferreira⁵

¹Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, Campus da UFMG, cep 31270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil
(fone: +55 31 3069 3434; fax: +55 31 3069 3434)

²Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares, Av. Antônio Carlos, 6627, cep 31270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil
(fone: +55 31 3409 6666; fax: +55 31 3409 6666)

^{3,4}Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN), Serviço de Técnicas Analíticas (SERTA), Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, Campus da UFMG, cep 31270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil
(fone: +55 31 3069 3434; fax: +55 31 3069 3434)

⁵Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC Minas), Departamento de Física e Química, Av. Dom José Gaspar, 500, cep 30535-901, Belo Horizonte – MG, Brasil
(fone: +55 31 3319 4444; fax: +55 31 3319 4444)

* Autor correspondente
e-mail: anacpelaes@gmail.com

Received 03 October 2017; received in revised form 12 March 2018; accepted 12 March 2018

RESUMO

O Córrego Tijuco, afluente da bacia do Ribeirão do Onça, possui onze nascentes ao longo de seu curso. Esse trabalho tem como objetivo traçar o perfil hidroquímico de algumas dessas nascentes, a fim de avaliar a qualidade de suas águas e se as mesmas são adequadas para uso humano. Foi realizada a quantificação dos elementos Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Li, Pb, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Se, Si, Sr, Rb, Tl, U, V e Zn; dos ânions F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻; dos cátions Na⁺, NH₄⁺ e K⁺; e dos parâmetros turbidez, condutividade, temperatura, sólidos totais dissolvidos, potencial de oxidação e redução, pH e oxigênio dissolvido. Também foram realizados ensaios de alcalinidade, dureza, Cr (VI) e resíduo seco a 180°C. A avaliação dos dados foi realizada com base na Resolução nº 396/2008 do CONAMA e na Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde. A maioria dos parâmetros encontra-se abaixo do Valor Máximo Permitido (VMP) estabelecido por ambas as normas, embora, devido aos parâmetros turbidez, pH, nitrato e manganês ultrapassem o VMP em algumas amostras, estas águas só possam ser utilizadas para consumo humano após tratamento prévio. Entretanto, podem ainda ser utilizadas na dessedimentação de animais, irrigação e recreação. Através do diagrama de Piper, as águas foram classificadas em três grupos: bicarbonatadas cálcicas, bicarbonatadas sódicas e bicarbonatadas mistas.

Palavras-chave: Águas de nascentes, CONAMA, Caracterização hidroquímica, Belo Horizonte

ABSTRACT

This work focuses on drawing up the hydrochemical profile of water samples collected in five springs of the Tijuco stream. The evaluation was based on quantification of the elements Al, As, Ba, Be, B, Ca, Cd, Co, Cr, Li, Pb, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sb, U, V, and Zn; the anions F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ; the cations Na^+ , NH_4^+ e K^+ and the parameters: turbidity, temperature, conductivity, total dissolved solids, oxidation-reduction potential, pH and dissolved oxygen. Alkalinity, hardness, Cr (VI) and dry weight (180° C) were also quantified. The analyzed parameters were compared with the Maximum Values (VMP) established by the resolutions nº 396/2008 of CONAMA and nº 2.914/2011 of the Ministry of Health. Most of the parameters presented a good agreement with the VMP, however, due to the parameters turbidity, pH, nitrate, and manganese exceed the VMP in some samples, these waters can only be used for human consumption after previous treatment. However, they can be used in animal watering, irrigation and recreation. The waters were classified into three groups: calcium-bicarbonate, sodium-bicarbonate and mixed-bicarbonate.

Keywords: *Spring Waters, CONAMA, Belo Horizonte, Hydrochemical characterization*

INTRODUÇÃO

Grande parcela da população considera as águas de nascentes mais limpas e puras do que águas superficiais. Entretanto, as águas subterrâneas podem apresentar alterações e/ou contaminação devido à natureza e composição do solo por onde escoam, que pode intensificar a quantidade de impurezas nessas águas, principalmente quando se trata de áreas urbanas (GASPAROTTO, 2011; HELENA *et al.*, 2000).

A Bacia do Ribeirão do Onça está localizada na região centro-norte de Belo Horizonte, em uma área de alta densidade demográfica, abrangendo parte da cidade de Contagem e Belo Horizonte. Sua área total é de 212 Km², e em seu leito principal existe a Represa da Pampulha, famoso ponto turístico que integra o Complexo Arquitetônico da Pampulha. Dentre os afluentes da represa da Pampulha estão os córregos Bom Jesus, Ressaca/Sarandi, Mergulhão, Tijuco, Braúnas, AABB e Olhos D'água (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS VELHAS, 2012).

O Córrego Tijuco está localizado na Avenida Fleming e encontra-se totalmente canalizado. Possui uma área de drenagem de 1,77 Km² e uma vazão média de 0,0293 m³ s⁻¹ nos períodos chuvosos. Essa sub-bacia possui onze nascentes cadastradas pelo Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas, das quais apenas duas apresentam plano de ação ambiental e muitas são utilizadas pelos moradores da região sem que exista um estudo detalhado sobre a qualidade de tais águas (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS VELHAS, 2012).

As nascentes do Córrego Tijuco situam-

se em propriedades particulares de uma região densamente povoada, onde além de residências, existem restaurantes, bares, lavanderias, postos de gasolina e outros tipos de comércio. Trata-se de uma área intensamente urbanizada e impermeabilizada, na qual a maior parte da água pluvial escoia diretamente para o córrego e apenas uma pequena parcela se infiltra no solo, dando origem às águas subterrâneas. Os “Cuidadores de Nascentes” – designação dada pelo Projeto de Valorização das Nascentes Urbanas do CBH-VELHAS aos proprietários dos lotes nas quais elas brotam – utilizam estas águas no paisagismo, irrigação, dessedentação animal e até mesmo no consumo doméstico sem, no entanto, terem conhecimento se as mesmas são realmente apropriadas a tais usos (FELIPPE E MAGALHÃES JUNIOR, 2012).

No cenário atual, marcado pelo crescente processo de urbanização, poluição e escassez de chuvas, a água doce e potencialmente adequável ao consumo humano é um recurso ameaçado (NAIR *et al.*, 2015). Dessa forma, a valorização e a recuperação de nascentes, córregos e rios torna-se essencial. O objetivo desse estudo consiste na elaboração do perfil hidroquímico da água de algumas nascentes do Córrego Tijuco, a fim de classifica-las e realizar um levantamento preliminar acerca de sua qualidade.

PARTE EXPERIMENTAL

Através do levantamento das nascentes do Córrego Tijuco realizado pelo CBH-Velhas em 2012 no Projeto de Valorização das Nascentes Urbanas (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS VELHAS, 2012), foi possível obter

a localização de cada nascente desse córrego. Ao todo, existem onze nascentes cadastradas pelo projeto, mas após contato com os “Cuidadores de Nascentes”, foi descoberto que três delas já haviam sido aterradas.

Dentre as oito nascentes ainda existentes, dois proprietários não se dispuseram a participar deste levantamento, e uma não foi identificada, devido ao endereço incompleto e a não localização do proprietário. Sendo assim, foram coletadas amostras de cinco nascentes distintas. Para efeito de comparação dos resultados, foi realizada, em paralelo, a análise de uma amostra de água mineral comercial (AMM). As amostras, com suas respectivas denominações e dados de localização geográfica em coordenadas UTM (Sistema Universal Transverso de Mercator), são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Denominação das amostras e localização das respectivas nascentes

Amostra	Denominação	Coordenadas geográficas (UTM)	
1	RJ 300	6059781	7802375
2	AF 545	606138	7802695
3	RMO 317	606044	7802565
4	RMO 88	606078	7802559
5	AF 227	606000	7802378
6	AMM	-	-

As amostras foram coletadas em frascos de água mineral, e após serem filtradas em membrana de 0,45 µm (Merck Millipore) foram imediatamente acidificadas (pH<2) com ácido nítrico ultrapuro e armazenadas a 4°C em recipientes de polietileno de baixa densidade, descontaminados previamente (FERREIRA *et al.*, 2017).

Os íons NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄⁻², F⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺ e K⁺ foram determinados por Cromatografia Líquida Iônica de Alta Performance (*High Performance Ionic Liquid Chromatography*), utilizando um cromatógrafo Shimadzu com sistema cromatográfico acoplado a um detector de condutividade CDD-6A (AULER *et al.*, 2005).

A quantificação de Ca, Mg e Fe foi realizada por meio da técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente

acoplado (ICP-AES) (Spectro Analytical Instruments) e os elementos Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Li, Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, Se, Si, Sr, Rb, Tl, U, V e Zn foram determinados por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Perkin-Elmer Elan DRCe). Água ultra-pura obtida do Sistema Milli Q (Millipore, Belford, MA, USA) e ácido nítrico ultra-puro 69,5% (w/w) (Fluka) foram utilizados para a preparação das soluções padrão e preservação das amostras. A solução multielementar padrão 3 PerkinElmer N9301720 (STD 3) contendo Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn (10,0 mg L⁻¹) foi utilizada para a preparação das curvas de calibração, de acordo com metodologia estabelecida por Palmieri *et al.* (PALMIERI *et al.*, 2013).

O resíduo seco (RS) foi determinado por gravimetria e Cr(VI) por colorimetria, através de reação com difenilcarbazido em solução ácida (Standard Methods – 3500-Cr D) (RICE *et al.*, 2012). Dureza total foi estimada por meio de titulação com EDTA, utilizando eriocromo preto-T como indicador e a alcalinidade foi determinada por titulação ácido-base.

Além das análises mencionadas, alguns parâmetros foram medidos *in loco*, tais como condutividade elétrica, temperatura, potencial de oxirredução, sólidos totais dissolvidos e pH, usando um medidor multiparâmetro (Myron L Company Ultrameter). Equipamentos portáteis também foram utilizados para realizar as medições de concentração de oxigênio dissolvido e turbidez (HACH, USA).

Os dados hidroquímicos foram avaliados graficamente através do diagrama de Piper (PIPER, 1944), no qual as amostras foram classificadas com base em sua composição iônica. Os resultados também foram comparados com os valores estabelecidos pela Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2008) e pela Portaria do Ministério da Saúde, nº 2914 de 12 de Dezembro de 2011 (BRASIL, 2011).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos resultados dos parâmetros químicos e físico-químicos das águas das cinco minas amostradas foi possível traçar o perfil hidroquímico dessas nascentes. A Resolução nº 396/2008 do CONAMA apresenta o Valor

Máximo Permitido (VMP) em águas subterrâneas para uma série de parâmetros, de acordo com o uso preponderante da água: consumo humano, dessedentação animal, irrigação e recreação (Tabela 2). De acordo com essa Resolução os parâmetros analisados são necessários para o acompanhamento das condições de qualidade da água subterrânea.

Na Tabela 2 também são apresentados os VMP estabelecidos pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde para o padrão organoléptico de potabilidade da água.

A Tabela 3 apresenta a matriz dos coeficientes de correlação de Pearson para os principais elementos utilizados na avaliação e caracterização das águas das nascentes em questão.

A turbidez (TUR), dada em Unidades Nefelométricas de Turbidez (NTU), está diretamente relacionada com a presença de sólidos em suspensão na amostra, cuja presença dificulta a transmissão de luz. O Ministério da Saúde limita a turbidez da água a 5,0 NTU, de forma que as amostras RMO 317 e RMO 88 por apresentaram valores de turbidez de 11,90 e 31,60 NTU, respectivamente, não são adequadas para consumo humano.

Sólidos totais dissolvidos (STD) e condutividade elétrica (CE) são parâmetros diretamente correlacionados (Tabela 3) e dependem da concentração, mobilidade e valência dos íons presentes na água (DAVIS E DE WIEST, 1966). Todas as amostras apresentaram resultados dentro do padrão de potabilidade ($<1000 \text{ mg L}^{-1}$) para esse parâmetro. Os valores variaram de $44,42 \text{ mg L}^{-1}$ a $124,00 \text{ mg L}^{-1}$, sendo que o maior valor se refere à amostra RMO 317, cuja nascente brota dentro de um viveiro de animais.

Em relação ao resíduo seco (RS), todas as amostras apresentaram valores superiores àqueles obtidos para STD. Isso ocorreu devido a essa análise possibilitar a identificação de todo e qualquer sólido, dissolvido ou em suspensão.

A temperatura (T) é um parâmetro físico importante, pois é diretamente proporcional a solubilidade de sais minerais e inversamente proporcional à solubilidade de gases em água, como por exemplo, o oxigênio. A variação da temperatura influencia reações químicas e biológicas no meio, além de propriedades da água, como tensão superficial, densidade e viscosidade (FEITOSA, 2008). O CONAMA e o

Ministério da Saúde não estabelecem VMP para a temperatura das águas. A temperatura das nascentes em estudo foi determinada em campo e não houve grandes variações entre elas.

A medida do potencial de oxiredução (ORP) nos sistemas aquáticos é utilizada para indicar se o sistema em questão é aeróbio (oxidante) ou anaeróbio (reduzidor) (FEITOSA *et al.*, 2008). Valores baixos de ORP são característicos de águas subterrâneas (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO, 2009), enquanto valores mais elevados podem indicar oxigenação da água entre o ponto onde a mina nasce e o ponto de coleta da amostra. Os valores de ORP variaram entre 120 mV e 278 mV.

A dureza (DUR) deve-se ao teor de cálcio e magnésio, expresso em termos de carbonato de cálcio. As águas podem ser classificadas em: mole (teor de $\text{CaCO}_3 < 50 \text{ mg L}^{-1}$), moderadamente dura (teor de CaCO_3 entre 50 a 100 mg L^{-1}), dura (teor de CaCO_3 entre 100 a 200 mg L^{-1}) e muito dura (teor de $\text{CaCO}_3 > 200 \text{ mg L}^{-1}$) (FEITOSA *et al.*, 2008). Esse fato é confirmado pelos coeficientes de correlação entre DUR e Mg ($r = 0,935$) e DUR e Ca ($r = 0,999$). Em águas adequadas ao consumo humano, o VMP para a dureza é igual a 500 mg L^{-1} de CaCO_3 . Todas as amostras apresentaram valores abaixo do VMP. As amostras RJ 300, AF 545 e AF227 podem ser classificadas como águas moles e as amostras RMO 317, RMO 88 e AMM como águas moderadamente duras.

O pH indica o potencial hidrogeniônico de um meio, baseado na concentração de íons H^+ . Dessa forma, é possível caracterizar um meio como ácido, neutro ou alcalino (FEITOSA *et al.*, 2008). Embora o pH não possua impacto direto na saúde humana, o VMP estabelecido pelo Ministério da Saúde encontra-se entre 6,0 e 9,5. As águas analisadas apresentaram pH na faixa de 5,40 a 7,69. Apenas duas amostras apresentaram valores fora do intervalo do VMP: RJ 300 e AF 227. DUR e pH mostram correlações positivas com HCO_3^- ($r = 0,901$ e $r = 0,997$, respectivamente), enquanto pH e DUR também estão positivamente correlacionados ($r = 0,883$).

O oxigênio é um gás pouco solúvel em água. Sua solubilidade é função da temperatura, pressão e dos sais dissolvidos, sendo encontrado em baixas concentrações em águas

subterrâneas, variando entre 0 e 5 mg L⁻¹. A maior parte do oxigênio encontrado em águas é consumido no processo de oxidação da matéria orgânica (FEITOSA *et al.*, 2008). Nas amostras analisadas os valores para oxigênio dissolvido (OD) variaram entre 3,21 e 8,93 mg L⁻¹. Para as amostras RMO 317 e RMO 88, que apresentaram os valores mais elevados para esse parâmetro, é importante observar que a primeira foi coletada de uma nascente que brota dentro de um viveiro de animais e a segunda se localiza em ambiente isento de construções, similar a um brejo, onde existem pequenos animais (como girinos, por exemplo), ou seja, águas que brotam e absorvem o oxigênio do ar. Ambas apresentaram valores próximos ao valor obtido para a amostra de comparação AMM.

A alcalinidade expressa a capacidade da água em neutralizar ácidos e é diretamente relacionada com a presença de íons carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. De acordo com o valor de pH encontrado é possível prever os tipos de alcalinidade da amostra (Tabela 4). Todas as amostras analisadas apresentaram alcalinidade de bicarbonatos, com valores de pH na faixa entre 5,40 e 7,69.

Tabela 4. Alcalinidade em função do pH

pH	Alcalinidade
11 a 9,4	Alcalinidade de hidróxidos e carbonatos
9,4 a 8,3	Alcalinidade de carbonatos e bicarbonatos
8,3 a 4,6	Alcalinidade de bicarbonatos
4,6 a 3,0	Ácidos minerais

Fonte: FEITOSA *et al.* **Hidrogeologia: conceitos e aplicações/ organização e coordenação científica**, 2008.

A Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde estabelece que as concentrações de Fe e Mn em águas potáveis não devem ultrapassar 0,3 mg L⁻¹ e 0,1 mg L⁻¹, respectivamente. Os mesmos valores são adotados pelo CONAMA.

A amostra AF 545 apresentou concentração de Fe igual a 0,33 ± 0,03 mg L⁻¹, valor muito próximo ao VMP, embora, devido ao seu desvio padrão, não possa ser considerado inadequado. O Fe está positivamente correlacionado com a TUR (r = 0,941), indicando a influência do ferro no parâmetro turbidez. A principal forma de ocorrência do Fe em água se dá como hidróxido férrico (Fe⁺³), podendo

também ocorrer como hidróxido ferroso (Fe⁺²), que é instável na presença de oxigênio. Uma alta concentração de Fe em águas subterrâneas pode ocorrer devido a presença de ferrobactérias ou proveniente da corrosão de revestimentos ou filtros de poços (FEITOSA *et al.*, 2008). A forte correlação positiva entre Fe e Al e Fe e Mn (r = 0,959 e r = 0,899, respectivamente) indica que esses elementos podem ser provenientes da mesma fonte.

A amostra RMO 88 apresentou concentração de Mn foi igual a 0,170 mg L⁻¹, valor em desacordo com o VMP das duas legislações para águas de consumo humano. A amostra RJ 300, cuja concentração de Mn foi igual a 0,079 mg L⁻¹, embora esteja de acordo com o VMP para potabilidade, excedeu o VMP estabelecido pelo CONAMA para dessedentação animal, cujo valor é 0,05 mg L⁻¹. Nas águas subterrâneas anaeróbias, o Mn é geralmente identificado em concentrações mais elevadas, no entanto, uma excessiva concentração de Mn pode provocar efeitos tóxicos no sistema nervoso central, respiratório, cardíaco e reprodutor (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO, 2009). A principal fonte de Fe e Mn em águas subterrâneas se dá graças ao intemperismo das rochas, embora alguns fatores possam contribuir para o aumento desses elementos, como drenagem ácida de mina, efluentes industriais e lixiviação de esgoto (ABD EL-SALAM, 2015).

A maioria dos íons analisados está de acordo com seu respectivo VMP estabelecido pelo CONAMA para águas de consumo humano (F⁻ = 1,5 mg L⁻¹; Cl⁻ = 250 mg L⁻¹; NO₂⁻ = 3,3 mg L⁻¹; NO₃⁻ = 44,3 mg L⁻¹; SO₄⁻ = 250 mg L⁻¹). Entretanto, a amostra RMO 317 apresentou concentração de NO₃⁻ igual a 44,8 ± 0,8 mg L⁻¹, valor acima do VMP, embora, devido ao seu desvio padrão, não possa ser considerado inadequado. O nitrato, se ingerido em excesso, pode provocar a metahemoglobinemia infantil: quando é reduzido no organismo a nitrito, este íon compete com o ferro pelo oxigênio livre na corrente sanguínea (JALALI, 2009). Outro aspecto a ser considerado sobre o nitrato/nitrito é que pode participar na formação de nitrosaminas e nitrosamidas no organismo, que são carcinogênicas. Com relação às águas de minas, a presença destes contaminantes pode ser devida à própria natureza da água superficial que tem maior exposição aos contaminantes externos (PITT *et al.*, 1999). A área de minas, nascentes e

poços deve ser protegida e livre de qualquer fonte de contaminação.

Classificação Hidroquímica das Águas

A composição química de águas subterrâneas varia segundo a geologia do local, bem como de acordo com os processos geoquímicos e atividades antropogênicas que possam afetar dinâmica fluvial (KAMTCHUENG *et al.*, 2016).

A classificação hidroquímica das águas foi realizada com base na elaboração do diagrama de Piper através do programa AquaChem 2011.1 (Schlumberger Water Services). A classificação é baseada de acordo com os cátions e ânions dominantes (Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Na^+ ; HCO_3^- ; Cl^- e SO_4^{2-}). A água é denominada quanto ao ânion ou cátion, cuja concentração (meq L^{-1}), ultrapassa em 50% de suas respectivas somas. Caso o valor de nenhum dos demais íons tenha ultrapassado essa soma, a água é classificada de acordo com os dois íons de maior abundância. O diagrama de Piper das amostras analisadas pode ser observado na Figura 1.

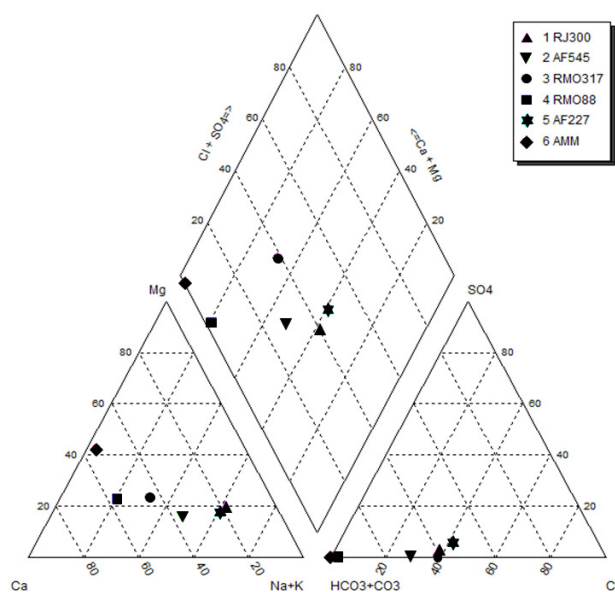


Figura 1. Diagrama de Piper para as amostras analisadas

As amostras foram classificadas em três tipos: águas bicarbonatadas cálcicas (RMO 88 e AMM), águas bicarbonatadas sódicas (RJ 300 e AF 227) e águas bicarbonatadas mistas –

cálcicas e sódicas (AF 545 e RMO 317). Para confirmar essa classificação, foi realizada a classificação segundo a abundância iônica, cujos resultados podem ser observados na Tabela 5.

CONCLUSÕES

As análises realizadas revelaram que a maioria dos parâmetros analisados está de acordo com os Valores Máximos Permitidos pelo CONAMA e pelo Ministério da Saúde para águas de consumo humano.

Para a amostra RJ 300, o único parâmetro em desacordo com o padrão de potabilidade da água foi o pH, que ficou abaixo do limite especificado pelo Ministério da Saúde. Essa amostra também apresentou o valor de Mn inadequado para a dessedentação de animais, segundo o VMP estabelecido pelo CONAMA. Entretanto, a água dessa nascente ainda poderia ser usada para irrigação e recreação, de acordo com os demais parâmetros.

A amostra RMO 317 apresentou valor elevado de turbidez, em desacordo com o VMP estabelecido pelo Ministério da Saúde. Também houve inconformidade com as normas nacionais em relação ao teor de nitrato. Esse resultado pode indicar uma possível contaminação da água dessa nascente por efluentes domésticos, tornando-a imprópria para o consumo humano, embora ainda possa ser utilizada para outros propósitos, como dessedentação animal e irrigação.

A amostra RMO 88 também apresentou valor elevado de turbidez, em desacordo com o VMP estabelecido pelo Ministério da Saúde para o padrão de potabilidade da água. A concentração de Mn encontrada também foi superior ao VMP estabelecido pelo CONAMA para águas de consumo humano, embora ainda possa ser utilizada na dessedentação de animais, irrigação e recreação.

Na amostra AF 227, apenas o parâmetro pH ficou abaixo da faixa de VMP estabelecido pelo Ministério da saúde para o padrão de potabilidade da água, podendo ser utilizada para os demais usos preponderantes.

Apesar da maioria dos parâmetros encontrarem-se abaixo do Valor Máximo Permitido (VMP) estabelecido por ambas as normas, estas águas só podem ser usadas para consumo humano após tratamento prévio,

devido, como já dito, aos parâmetros (turbidez, pH, nitrato, Mn), que ultrapassaram o VMP em algumas amostras, como também devido a necessidade da análise microbiológica que não foi realizada. No entanto, estas águas podem ser utilizadas na dessedentação de animais, irrigação e recreação.

As águas analisadas foram classificadas de acordo com os íons dominantes, em três grupos: bicarbonatadas cálcicas, bicarbonatadas sódicas e bicarbonatadas mistas.

A caracterização hidroquímica destas águas permitiu portanto, realizar uma avaliação preliminar acerca de sua qualidade e de seus possíveis usos.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/ Comissão Nacional de Energia Nuclear (CDTN/CNEN), CNPQ, FAPEMIG e Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

REFERÊNCIAS

1. ABD EL-SALAM, M. M.; ABU-ZUID, G. I. **Impact of landfill leachate on the groundwater quality: A case study in Egypt.** Journal of Advanced Research, 6. 579-586. 2015.
2. AULER, L. M. L. A.; SILVA, C. R.; COLLINS, K. E.; COLLINS, C. H. **New stationary phase for anion-exchange chromatography.** Journal of Chromatography A, v.1073, p. 147-153, 2005.
3. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12 de Dezembro de 2011.
4. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 396 de 3 de Abril de 2008.
5. COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS VELHAS (CBH-VELHAS). **Projeto de valorização das nascentes urbanas.** EGL Editores Gráficos Ltda. Belo Horizonte, 2012.
6. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO (CETESB). **Significado Ambiental e Sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem.** Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo – Apêndice A. São Paulo, 2009.
7. DAVIS, S. N.; DE WIEST, R. J. M. **Hydrogeology.** Vol. 463, New York: John Wiley & Sons, 1966.
8. FEITOSA, F. A. C.; FILHO, J. M.; DEMETRIO, J. G. A. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações / organização e coordenação científica.** 3ª ed. Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008.
9. FELIPPE, M. F.; MAGALHÃES JUNIOR, A. P. **Impactos ambientais macroscópicos e qualidade das águas em nascentes de parques municipais em Belo Horizonte.** Geografias, 8 (2). 8-23. 2012.
10. FERREIRA, C. A. **Avaliação de elementos traços com ênfase em arsênio, urânio, tório e elementos terras raras em águas de fontes de cidades do quadrilátero ferrífero, Minas Gerais.** 2012. Dissertação (mestrado) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, Belo Horizonte, 2012.
11. FERREIRA, C. A.; PALMIERI, H. E. L.; MENEZES, M. Â. B. C.; AULER, L. M. L. A. **Hydrochemical Assessment of Spring Waters from the Iron Quadrangle Region, Minas Gerais, Brazil.** American Journal of Water Resources. 5 (2). 29-40. 2017.
12. GASPAROTTO, F. A. **Avaliação Ecotoxicológica e Microbiológica da Água de Nascentes no Município de Piracicaba - SP.** Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Ciências, Piracicaba, 2011.
13. HELENA, B.; PARDO, R.; VEGA, M.; BARRADO, E.; FERNANDEZ, J. M;

- FERNANDEZ, L. **Temporal Evolution of Groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga river, Spain) by Principal Component Analysis.** Water Research, 3 (34). 807-816. 2000.
14. JALALI, M. **Geochemistry characterization of ground-water in an agricultural area of Razan, Hamadan, Iran.** Environmental Geology, 56 (7). 1479-1488. 2009.
 15. KAMTCHUENG, B. T.; FANTONG, W. Y.; WIRMVEM, M. J.; TIODJIO, R. E.; TAKOUNJOU, A. F.; NDAM NGOUPAYOU, J. R.; KUSAKABE, M.; ZHANG, J.; OHBA, T.; TANYILEKE, G.; HELL, J. V.; UEDA, A. **Hydrogeochemistry and quality of surface water and groundwater in the vicinity of Lake Monoun, West Cameroon: approach from multivariate statistical analysis and stable isotopic characterization.** Environ. Monit. Assess, 188 (9). 524. 2016.
 16. NAIR, H. C; PADMALAL, D.; JOSEPH, A. **Hydrochemical assessment of tropical springs - a case study from SW India.** Environ. Monit. Assess., 187 (48). 1-24. 2015.
 17. PALMIERI, H. E. L.; KNUPP, E. A. N.; FERREIRA, C. A.; WINDMOLLER, C. C. **Direct quantification of trace element concentrations in spring waters by ICP-MS.** Brazilian Journal of Analytical Chemistry - BrJAC (Print), 3. 451-459. 2013.
 18. PIPER, A. M. **A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses,** Trans. Am. Geophys. Union, 25. 914-928. 1944.
 19. PITT, R.; CLARK, S; FIELD, R. **Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices.** Urban Water, 1. 217-236. 1999.
 20. RICE, E. W.; BARD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 22 ed. Ed. American Public Health Association, 2012.

Tabela 2. Parâmetros de qualidade analisados

Parâmetro	RJ 300	AF 545	RMO 317	RMO 88	AF 227	AMM	CONAMA 396/2008 (mg L ⁻¹)				M. S. P. nº 2914 (mg L ⁻¹)
							Consumo humano	Dessedentação animal	Irrigação	Recreação	
TUR (NTU)	0,61	3,95	11,9	31,6	1,5	0,09					5 NTU
CE (µS cm ⁻¹)	94,85	156,60	262,10	130,80	130,60	160,50					
T (°C)	23,5	20,2	22,2	22,1	22,2	23,5					
STD (mg L ⁻¹)	44,42	72,83	124,00	61,34	61,31	75,50	1000				1000
RS (mg L ⁻¹)	86,0 ± 8,6	111 ± 11	223 ± 22	138 ± 14	107 ± 11	101 ± 10					
ORP (mV)	278	264	256	120	230	198					
pH	5,42	6,15	6,38	6,75	5,40	7,69					6,0 - 9,5
OD (mg L ⁻¹)	4,46	3,21	7,85	8,93	3,94	7,94					
DUR (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	16,0 ± 1,6	40,0 ± 4,0	75,0 ± 7,5	60,0 ± 6,0	23,0 ± 2,3	84,0 ± 8,4					500
HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	15,5 ± 1,6	47,4 ± 4,7	56,7 ± 5,7	68,0 ± 6,8	17,5 ± 1,8	87,6 ± 8,8					
Al (µg L ⁻¹)	< 0,38	< 0,38	< 0,38	23,7	5,93	< 0,38	0,2	5	5	0,2	0,2
Ba (µg L ⁻¹)	203	148	189	39,1	313	22,7	0,7			1	
Cd (µg L ⁻¹)	0,013	0,011	0,016	< 0,01	0,017	< 0,01	0,005	0,05	0,01	0,005	
Ca (mg L ⁻¹)	2,7 ± 0,3	10 ± 1	23 ± 2	17 ± 2	4,4 ± 0,4	20 ± 2					
Pb (µg L ⁻¹)	0,26	0,013	0,035	0,027	0,13	0,14	0,01	0,1	5	0,05	
Cr (µg L ⁻¹)	2,11	0,98	1,28	1,06	0,90	0,41	0,05	1	0,1	0,05	
Cu (µg L ⁻¹)	1,08	0,71	1,05	0,57	0,81	0,086	2	0,5	0,2	1	
Fe (mg L ⁻¹)	< 0,10	0,33 ± 0,03	0,16 ± 0,02	2,7 ± 0,3	< 0,10	< 0,10	0,3		5	0,3	0,3
Mg (mg L ⁻¹)	1,8 ± 0,2	2,7 ± 0,3	7,4 ± 0,7	4,2 ± 0,4	2,2 ± 0,2	9,4 ± 0,9					
Mn (µg L ⁻¹)	79,0	28,6	10,0	170	41,7	< 0,22	0,1	0,05	0,2	0,1	0,1
Ni (µg L ⁻¹)	0,86	0,94	1,09	0,70	0,53	0,56	0,02	1	0,2	0,1	
Si (µg L ⁻¹)	7652	8054	12064	13610	6635	10330					
Zn (µg L ⁻¹)	15,9	13,6	58,9	6,45	6,51	1,9	5	24	2	5	5
Li (µg L ⁻¹)	0,35	0,56	0,60	0,032	0,20	2,03			2,5		
Be (µg L ⁻¹)	0,11	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,069	0,068	0,004	0,1	0,1		
V (µg L ⁻¹)	0,30	0,51	2,87	0,99	0,88	0,248	0,05	0,1	0,1		
Co (µg L ⁻¹)	1,52	1,36	0,21	0,66	1,22	0,018		1	0,05		
As (µg L ⁻¹)	< 0,09	0,11	< 0,09	0,40	0,074	< 0,09	0,01	0,2		0,05	
Se (µg L ⁻¹)	< 0,29	< 0,29	< 0,29	< 0,29	< 0,29	< 0,29	0,01	0,05	0,02	0,01	
Rb (µg L ⁻¹)	18,1	17,9	6,58	1,22	17,2	5,3					

(continuação Tabela 2)

Parâmetros	RJ 300	AF 545	RMO 317	RMO 88	AF 227	AMM	CONAMA 396/2008 (mg L ⁻¹)				M. S. P. n ^o 2914 (mg L ⁻¹)	
							Consumo humano	Dessedentação animal	Irrigação	Recreação		
Sr (µg L ⁻¹)	39,5	76,2	112	75,7	85,4	19,0						
Tl (µg L ⁻¹)	0,32	0,19	0,067	0,007	0,23	0,016						
U (µg L ⁻¹)	0,025	0,010	0,026	0,047	0,009	0,26	0,015	0,2	0,01			
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	8,2 ± 0,3	12,1 ± 0,6	17,4 ± 0,2	6,89 ± 0,09	11,5 ± 0,1	0,94 ± 0,04	200				300	200
K ⁺ (mg L ⁻¹)	3,7 ± 0,2	5,2 ± 0,2	3,39 ± 0,06	0,5 ± 0,1	4,69 ± 0,07	1,01 ± 0,07						
NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	0,47 ± 0,06	0,28 ± 0,02	0,31 ± 0,02	1,43 ± 0,09	0,72 ± 0,04	< 0,05						1,5
F ⁻ (mg L ⁻¹)	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,14 ± 0,01	< 0,05	< 0,05	1,5	2	1			
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	5,7 ± 0,3	11,1 ± 0,2	21,0 ± 0,4	0,97 ± 0,07	8,0 ± 0,2	0,15 ± 0,03	250		100 - 700		400	250
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	3,3	32,9	3,3		3,3	
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	30,6 ± 0,8	16,6 ± 0,2	44,8 ± 0,8	0,37 ± 0,05	37,3 ± 0,8	0,80 ± 0,07	44,3	398,6			44,3	
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	0,65 ± 0,06	0,32 ± 0,03	0,31 ± 0,01	0,07 ± 0,01	1,56 ± 0,09	0,15 ± 0,02	250	1000			400	250

Tabela 3. Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson

Variáveis	Al	Mn	Zn	Fe	Mg	Ca	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	TUR	pH	HCO ₃ ⁻	CE	STD	DUR
Al	1,000																
Mn	0,895	1,000															
Zn	-0,449	-0,550	1,000														
Fe	0,959	0,899	-0,352	1,000													
Mg	0,049	-0,183	0,855	0,136	1,000												
Ca	0,264	0,020	0,683	0,383	0,951	1,000											
Na ⁺	-0,601	-0,843	0,839	-0,575	0,674	0,504	1,000										
K ⁺	-0,857	-0,853	0,054	-0,893	-0,346	-0,488	0,453	1,000									
Cl ⁻	-0,671	-0,844	0,894	-0,609	0,676	0,496	0,984	0,448	1,000								
NO ₃ ⁻	-0,747	-0,799	0,623	-0,842	0,251	-0,052	0,720	0,567	0,729	1,000							
SO ₄ ²⁻	-0,276	-0,345	-0,300	-0,531	-0,487	-0,655	0,039	0,538	-0,052	0,529	1,000						
TUR	0,880	0,748	-0,024	0,941	0,462	0,662	-0,289	-0,925	-0,320	-0,658	-0,628	1,000					
pH	0,564	0,385	0,268	0,720	0,668	0,864	0,084	-0,657	0,075	-0,544	-0,827	0,862	1,000				
HCO ₃ ⁻	0,524	0,324	0,301	0,679	0,693	0,882	0,146	-0,609	0,131	-0,505	-0,808	0,833	0,997	1,000			
CE	-0,272	-0,541	0,901	-0,194	0,917	0,824	0,904	0,048	0,893	0,459	-0,303	0,135	0,475	0,523	1,000		
STD	-0,269	-0,538	0,904	-0,193	0,920	0,825	0,903	0,043	0,892	0,464	-0,299	0,136	0,472	0,520	1,000	1,000	
DUR	0,291	0,036	0,649	0,410	0,935	0,999	0,488	-0,491	0,473	-0,089	-0,657	0,680	0,883	0,901	0,811	0,811	1,000

Tabela 5. Classificação hidroquímica das águas

Amostra	Abundância (%)								Classificação hidroquímica
	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	
RJ 300	15,3	29,8	9,7	0,8	8,1	8,9	21,5	5,7	Bicarbonatada sódica
AF 545	28,3	9,8	11,4	0,2	18,2	8,1	19,2	4,8	Bicarbonatada mista (cálcica e sódica)
RMO 317	19,2	14,9	12,2	0,1	23,7	12,6	15,6	1,8	Bicarbonatada mista (cálcica e sódica)
RMO 88	42,0	0,2	1,0	0,1	31,9	13,0	11,3	0,5	Bicarbonatada cálcica
AF 227	13,2	27,8	10,4	1,5	10,1	8,4	23,1	5,5	Bicarbonatada sódica
AMM	43,6	0,4	0,1	0,1	30,3	23,5	1,2	0,8	Bicarbonatada cálcica



DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE BISSORTIVA DA CASCA DE BARU (*Dipteryx alata*)



DEVELOPMENT AND VALIDATION OF A SPECTROPHOTOMETRIC METHOD TO EVALUATE BIOSAFETY CAPACITY OF BARU (*Dipteryx alata*) PEELS

CESARINO, Elaine Caçal¹; MULHOLLAND, Daniel Santos¹; FRANCISCO, Welington^{2*};

¹ Universidade Federal do Tocantins, Campus de Gurupi, Colegiado de Ciências Exatas e Biotecnológicas, R. Badejós, Lote 7, Chácaras 69/72, Zona Rural, cep 77402-970, Gurupi – TO, Brasil
(fone: +55 63 3311 3504)

³ Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Av. Tancredo Neves, 6731, Bloco 6, cep 85867-970, Foz do Iguaçu – PR, Brasil
(fone: +55 45 3576 7309)

* Autor correspondente
e-mail: welington.francisco@unila.edu.br

Received 09 January 2018; accepted 13 March 2018

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um novo método analítico utilizando a técnica de espectroscopia de absorção molecular para o estudo de adsorção de íons cobre em solução pela casca (mesocarpo e epicarpo) do Baru (*Dipteryx alata*). Realizou-se o estudo de adsorção com variantes de pH e tempo de contato (cinética), apresentando o pH igual a 4,0 como a melhor condição experimental. Já a variação do tempo de contato mostrou um comportamento cinético de pseudosegunda ordem para a adsorção. A interpretação das isotermas permitiu a aproximação ao modelo de Langmuir com R^2 de 0,918 e determinação de $q_{máx}$ para o valor de 11,481 $mg.g^{-1}$. A caracterização da biomassa por Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho (FT-IR) identificou possíveis grupos funcionais pertencentes às proteínas, ácidos graxos e lipídeos e a análise térmica (TG-DSC) verificou uma maior remoção de matéria inorgânica na biomassa lavada com água. O método passou por validação analítica, sendo específico, sensível, linear, robusto, preciso, exato e com LD de 3,873 $mg.L^{-1}$ e LQ 12,912 $mg.L^{-1}$. Os resultados obtidos demonstraram a potencialidade do uso da casca do Baru como adsorvente natural para íons cobre em solução, abrindo prerrogativas futuras para a expansão e melhoramento do método.

Palavras-chave: Validação, Adsorção, Baru (*Dipteryx alata*), Isotermas.

ABSTRACT

This study developed a new analytical method using Molecular Absorption Spectroscopy (MAS) to track the ion cover in adsorption solution per peel (mesocarp) of Baru (*Dipteryx alata*). The adsorption study was conducted at different pH and contact time (kinetic), encountering 4.0 as the best pH for adsorption experimental conditions. The variation of contact time showed a pseudo-second-order adsorption kinetic behavior. The interpretation of the isotherms allowed to approach the Langmuir model with R^2 of 0.918 and to determine the maximum adsorption capacity ($q_{máx}$) as 11.481 $mg.g^{-1}$. The characterization of biomass by MAS in the Infrared (FT-IR) identified the possible functional groups belonging to protein, fatty acids and lipids, while thermal analysis (TG-DSC) showed a greater removal of inorganic matter by the biomass washed with water. The method underwent analytical validation, being classified as specific, sensitive, linear, robust, precise and accurate, with LD (limit of detection) and LQ (limit of quantification) equal to 3.873 and 12.912 $mg.L^{-1}$, respectively. The results obtained demonstrated the potential use of mesocarp Baru as a natural adsorbent for copper ions in solution, opening power for future expansion and improvement of the method.

Keywords: Validation, Adsorption, Baru (*Dipteryx alata*), Isotherms.

INTRODUÇÃO

A poluição de recursos naturais tem sido um dos principais problemas ambientais na sociedade atual, principalmente no tocante à questão hídrica. Essa poluição ocorre devido à crescente urbanização e industrialização das cidades (BOAS *et al.*, 2012), buscando um rápido progresso e obtendo cada vez mais lucros, sem dar a verdadeira atenção ao meio ambiente.

Uma das espécies químicas que se destaca quanto à sua toxicidade e como fontes poluidoras são os metais pesados, os quais apresentam o poder de bioacumulação bem como não podem ser degradados naturalmente ao decorrer do tempo (BRASIL *et al.*, 2007). Dentre esses metais pesados, na forma de íons metálicos, podem-se destacar os íons cádmio (Cd^{2+}), mercúrio (Hg^{2+}), cromo (Cr^{3+}), zinco (Zn^{2+}) e os íons cobre (Cu^{2+}).

O excesso do íon cobre no corpo humano pode causar vários danos à saúde, desde uma dermatite de contato, vômitos e problemas gastrointestinais a danos ao fígado e aos rins. Como o cobre pode sofrer bioacumulação, traz um sério risco cancerígeno e mutagênico (BOAS *et al.*, 2012).

O limite máximo de concentração de íons cobre em um corpo hídrico segundo a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 2011 é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (ou 1,0 ppm). Isso significa que em concentrações maiores que esse limite, a fonte poluidora, que pode ser um efluente, deve passar por um tratamento para atender as condições de ser lançado a um corpo receptor.

Os processos de tratamento, que contêm metais pesados como o cobre, envolvem conhecimentos físicos e químicos. Processos de tratamento químico dependem em suma da natureza do poluidor. São considerados como processos relativamente caros, pois trabalham com reagentes químicos, muitas das vezes com alto custo de produção. Existe ainda a questão de não haver um total controle sobre os produtos gerados a partir das reações químicas, o que podem originar outros resíduos ainda mais perigosos (CALFA; TOREM, 2007).

Os processos de tratamento físicos, em geral, são tidos como procedimentos mais simples, envolvendo, por exemplo, processos como separação de fases para remoção de material sólido; transição de uma fase física a

outra; utilização de membranas seletivas às espécies tóxicas; e extração em fase sólida, utilizando adsorventes capazes de reter as espécies mais tóxicas (BRASIL *et al.*, 2007).

Alguns métodos convencionais, como a ozonização, a floculação, a precipitação, a filtração e a redução, são empregados para promover a remoção de espécies poluidoras. No entanto, a eficácia usual de métodos convencionais passa a ser questionada devido às suas restrições em relação aos metais pesados. Quando em concentrações de $1,0$ a $100,0 \text{ mg.L}^{-1}$, os métodos convencionais de tratamento para metais pesados possuem desvantagens que podem variar da remoção incompleta dos metais a geração de produtos mais tóxicos do que os iniciais (SOUZA *et al.*, 2008).

Desta forma, trabalhos voltados a processos de extração por adsorção em fase sólida vêm sendo estudados, podendo substituir os métodos convencionais de acordo com os resultados obtidos (CALFA; TOREM, 2007; MOSQUETTA, 2014).

O processo de extração por adsorção em fase sólida se baseia no fenômeno de adsorção, que consiste em passar a espécie poluidora por um meio granular, cujo meio irá reter as espécies tóxicas por quelação, troca iônica ou microprecipitação na superfície do adsorvente. Este tipo de tratamento é um dos mais sustentáveis ambientalmente se comparado aos tratamentos químicos, já que se trata de um meio sólido que pode ser regenerado.

Por motivos como esses tem aumentado a busca por adsorventes mais viáveis economicamente e socialmente. Uma alternativa que vem sendo estudada é o uso de biomassas para processos de biossorção que podem ser obtidas de resíduos agroindustriais (GORGULHO *et al.*, 2010; BOAS *et al.*, 2012; AMORIM *et al.*, 2016).

1.1. Os processos de biossorção

A biossorção é um processo de adsorção e absorção que ocorre entre a biomassa e a espécie química de interesse por meio de interações intermoleculares. Destacam-se os mecanismos como quelação e troca iônica. Nesse processo a biomassa pode ser regenerada, considerando-se assim um processo reversível, independente da energia do metabolismo (BURATTO *et al.*, 2012).

A biomassa utilizada pode ser tanto viva quanto morta, sendo que as biomassas mais empregadas nesse processo em estudos no Brasil são de origem agrícola, fúngica e bacteriológica (MÓDENES *et al.*, 2013).

A biossorção se torna dependente de fatores como propriedades químicas do metal, condições físico-químicas do meio externo e as propriedades químicas do biossorvente (BURATTO *et al.*, 2012).

A busca por compreender melhor os mecanismos de retenção dos metais em biomassas passa por variáveis representativas como o pH, a descrição dos modelos de isoterma, estudos cinéticos e estudos de caracterização da biomassa como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET), medições de potencial zeta e obtenções de espectros de infravermelho (IV) (CALFA; TOREM, 2007).

O estudo do pH procura estabelecer uma faixa em que se obtém a maior remoção de metais pesados pela biomassa. A camada externa da biomassa onde se acumula os íons metálicos também é motivo de estudo. Essa vai depender do tipo de biossorvente utilizado, sua natureza e suas propriedades (CALFA; TOREM, 2007).

A análise quantitativa do processo de biossorção pode ser feita por intermédio dos modelos de isoterma de adsorção. Isso se deve ao fato dos princípios de termodinâmica reger os equilíbrios de fases estabelecidos entre a fase líquida dos íons metálicos e a fase sólida constituída pelo biossorvente. Os modelos de isoterma permitem quantificar o metal adsorvido por unidade de massa do adsorvente, assim como a concentração do metal em solução de equilíbrio em uma temperatura constante. Os modelos mais utilizados, que são amplamente aceitos para este tipo de análise, são os de Langmuir e Freundlich (BURATTO *et al.*, 2012).

É crescente então, o estudo do uso de processos de adsorção para a remoção de metais por meio da utilização de adsorventes de origem natural ou de resíduos agroindustriais como casca de nozes, coco verde e casca de banana (BRASIL *et al.*, 2007; SALVADOR *et al.*, 2009; CRUZ *et al.*, 2009).

Um exemplo que pode ser citado é a farinha da casca da banana utilizada para adsorver metais pesados. Levando em consideração o fato de ser um resíduo

agroindustrial descartado em grande volume, barato e de fácil acesso (CRUZ *et al.*, 2009). Essa biomassa foi utilizada para estudos de biossorção de metais como Cu, Zn, Cd e Pb. Os resultados obtidos foram de uma capacidade máxima de remoção ($q_{máx}$) de Cu de $9,05 \text{ mg.g}^{-1}$ em um processo de contato de 10 minutos em um pH de 5,0 com isoterma seguindo o modelo de Langmuir (CRUZ *et al.*, 2009).

A casca de arroz é outro biossorvente com um potencial destacado para remoção de íons metálicos em meio aquoso. Subproduto agroindustrial, a casca de arroz apresentou resultados favoráveis para a remoção de metais. Em um estudo da aplicação da biomassa para a remoção de íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} contidos em efluente (comum a indústrias de beneficiamento da microrregião das vertentes do estado de Minas Gerais), Gorgulho *et al.* (2010) obtiveram como resultado que a eficiência da biossorção é afetada pela competição entre os íons. O biossorvente casca de arroz mostrou-se mais eficaz na remoção de íons Cu^{2+} e Al^{3+} caracterizados pela maior tendência à hidrólise, sendo que para esses íons a biomassa apresentou um comportamento cinético de pseudosegunda ordem.

O estudo da otimização do processo de biossorção de íons Cu (II) utilizando a casca de nozes pecã como biossorvente, um subproduto de cor avermelhada intensa de degradação difícil proveniente da noqueira-pecã (árvore presente em plantações extensas das regiões sul e sudeste do Brasil), apresentou resultados como um $q_{máx}$ de $20,0 \text{ mg.g}^{-1}$ de biossorvente em condições experimentais de 2,5 h de tempo de contato, pH 6,0 com a utilização de 30,0 mg da biomassa (BRASIL *et al.*, 2007). Além disso, os autores concluíram, após o planejamento estatístico, que os fatores mais importantes de influência na absorção dos íons Cu (II) pela casca de nozes pecã são o pH, a concentração inicial da solução de Cu(II) e a própria interação entre o pH e a concentração inicial.

O resíduo proveniente do cultivo da macadâmia (mesocarpo e endocarpo) também foi motivo de estudo para a remoção de íons cobre. Nativa de florestas tropicais da Austrália, a macadâmia é ainda pouco conhecida no Brasil, mas sua demanda internacional aquece o interesse do consumo brasileiro. Os resultados obtidos na utilização dessa biomassa apresentaram um processo de biossorção considerado espontâneo mediante os valores

negativos da energia de Gibbs. O $q_{\text{máx}}$ obtido foi de 28,82 mg.g^{-1} de biomassa para o mesocarpo tratado com NaOH, adequando-se melhor com o modelo de isoterma de Langmuir. Os resíduos tratados quimicamente com ácido cítrico seguiram o modelo de Freundlich. O bioissorvente ainda demonstrou um comportamento cinético de pseudosegunda ordem (BOAS *et al.*, 2012).

As biomassas não se restringem apenas a subprodutos agroindustriais. Existe também o uso de biomassas originárias de outros segmentos, como os fungos. Um exemplo é a utilização de fungos zoospóricos para bioissorção de íons cobre, manganês e cádmio. Por meio de determinações dos índices $q_{\text{máx}}$ (mg de metal adsorvido por g de biomassa) e “R” (remoção percentual), os resultados se mostraram compatíveis ou superiores para bioissorção de íons cobre em relação a outras biomassas de mesma origem como a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (SOUZA *et al.*, 2008). Os autores apontam que o melhor desempenho bioissorativo para os íons cobre foi obtido pela *Saprolegnia subterrânea* SPC 1244 e *Saprolegnia subterrânea* SPC 1431 com valores de $q_{\text{máx}}$ de 7,48 e 6,47 mg.g^{-1} respectivamente; sendo os melhores R obtidos pelas mesmas espécies, com a *S. subterrânea* SPC 1244 apresentando 49,03% e *S. subterrânea* SPC 1431 46,11% (SOUZA *et al.*, 2008).

Ainda sobre biomassas de origem fúngica, um estudo com o fungo *Pleurotus ostreatus* utilizando um planejamento fatorial de 2^3 apresentou resultados como uma remoção de 86,01% de íons Cu (II) em solução, permitindo verificar o tempo máximo para a bioissorção de 5 minutos seguindo o modelo de isoterma de Langmuir com saturação máxima de 380,30 mg.g^{-1} (BURATTO *et al.*, 2012).

A vasta flora brasileira apresenta inúmeros exemplos de biomassa para adsorção de metais pesados. O cerrado é um exemplo de bioma brasileiro que apresenta várias espécies endêmicas que podem ser estudadas e utilizadas para esse fim. Além do que é importante ressaltar estudos sobre a bioissorção de outras espécies de metais pesados que possam ser alvos do mesmo estudo, como o Pb e o Cd.

Um estudo sobre a bioissorção de Pb (II) utilizando o pequi como biomassa alcançou resultados como a definição de um pH ótimo de 7,0 para o processo, uso de 50 mg de biomassa, 15,0 mL da solução aquosa contendo o íon

metálico em um tempo de contato de 30 minutos. O $q_{\text{máx}}$ encontrado foi de 35,52 mg.g^{-1} , sendo o modelo de isoterma de Langmuir aproximado para o processo (AMORIM *et al.*, 2016).

O bolo de rabanete é outro subproduto agroindustrial empregado para estudos de bioissorção. Ribeiro *et al.* (2012) revelaram que a bioissorção de íons de Cd(II) pelo bolo de rabanete modificado com NaOH e ácido cítrico combinados apresentou um $q_{\text{máx}}$ de 64,10 mg.g^{-1} , sendo que para a biomassa modificada apenas com o ácido foi observado um $q_{\text{máx}}$ de 58,5 mg.g^{-1} . Analisadas as isotermas segundo os modelos de Freundlich e Langmuir, o processo de bioissorção do bolo de rabanete para íons de Cd(II) se aproximou mais do modelo de Langmuir.

Todos esses estudos mostram que existem diferentes possibilidades de usos de biomassas e diversos fatores que podem afetar o processo de bioissorção. A busca de um sinergismo de todas essas variáveis visa contribuir para um processo de bioissorção cada vez mais eficiente e acessível aos tratamentos de efluentes. Desse modo, estudos a respeito de diferentes biomassas devem ser compatíveis a essas prerrogativas.

1.2. O bioissorvente

O Brasil é um país que possui uma grande biodiversidade. Através de seus grandes biomas como mata atlântica, região amazônica, caatinga e cerrado, o país possui enorme potencial quanto ao desenvolvimento técnico-científico ligado a essa riqueza nacional. Então é de se esperar que aconteça uma grande variedade de biomassas provenientes de origem agrícola, fúngica e bacteriológica no solo brasileiro. Entre essas biomassas, a casca do baru surge como uma alternativa para o estudo de adsorção de íons de cobre em solução.

O baru ou Baruzeiro é conhecido por vários nomes como: cumaru, baru, castanha de burro, baruzeiro, barujó, coco-feijão, pau-cumaru, de acordo com a região brasileira onde é encontrado (Figura 1). Cientificamente, a espécie baru é denominada como *Dipteryx alata* vogel, que é pertencente à família leguminosae, reconhecida como uma espécie vegetal arbórea bastante produtiva do bioma cerrado (VERA; SOUZA, 2009).



Figura 1. Baruzeiro localizado na Universidade Federal do Tocantins – Campus de Gurupi.

O baru é encontrado em áreas que predominam os cerradões ou matas secas, distribuindo-se esparsamente entre os estados do Tocantins, Goiás, Mato Grosso do Sul e no leste e sul do estado do Mato Grosso. Há ocorrências nos estados do Amazonas, Bahia, Maranhão, São Paulo e o Distrito Federal (ARAKAKI *et al.*, 2009).

Cada árvore pode apresentar de 1000 a 3000 frutos (ARAKAKI *et al.*, 2009). O fruto é um legume drupáceo que pesa em geral 32,2 g de massa de cor marrom clara (Figura 2). A floração e frutificação ocorrem na estação chuvosa, porém, o fruto permanece maduro pela estação seca servindo de alimento para o gado. Em média, a amêndoa apresenta peso de 4,2% do fruto. O mesocarpo tem polpa fibrosa e seca e o endocarpo lenhoso protege apenas uma semente (VERA; SOUZA, 2009).

A árvore possui vários usos, desde seu fruto até o tronco. O fruto do Barueiro é muito apreciado por causa da amêndoa, que quando torrada é utilizada nas confecções de pães, rapaduras, paçoquinhas, bolos, farinhas. Além disso, existe a extração do óleo da amêndoa de excelente qualidade que possui propriedades medicinais. O tronco possui uma madeira de alta densidade, compacta e com alta durabilidade. Existente em muitas áreas de pastagem, a espécie serve para recuperação de áreas degradadas e a árvore de porte mediano fornece sombra para o gado (VERA; SOUZA, 2009).



Figura 2. O fruto baru.

Quanto ao uso medicinal da planta, o uso popular garante à árvore propriedades antirreumática, tônica e de regulador menstrual (SOUZA; FELFILI, 2006). Ainda na cultura popular, cogita-se a propriedade afrodisíaca da amêndoa do Baru.

O uso do baru como planta medicinal não tem ainda seus efeitos estudados cientificamente. O que se tem descrito na literatura é sua atividade bloqueadora contra o veneno da cobra conhecida como Jaracuçu. Quatro subextratos retirados da casca do baru foram analisados e determinados sua eficiência protetiva contra o bloqueio neuromuscular causado por *Bothrops jaracussu*. A avaliação dessa eficiência apresentou como resultado o isolamento de 4 tripernóides do tipo lupano, 9 isoflavonóides, 3 compostos fenólicos, 1 chalcona e 1 aurone (PUEBLA *et al.*, 2010).

A parte mais utilizada para fins medicinais é a casca da árvore, apesar de existir trabalhos desenvolvidos sobre essas propriedades biológicas em relação à polpa do fruto, ainda há poucos relatos descritos na literatura. Um estudo fitoquímico sobre a polpa do fruto revelou a presença em consideráveis valores de alcalóides, taninos, flavonóides, glicosídeos cardiotônicos, saponinas e antraquinonas em baixas concentrações. Essas substâncias são originadas do metabólito secundário da planta, secretadas em prol da defesa ou atração da mesma, possuindo um valor de atividade biológica importante para ciência. A presença de taninos e flavonóides na polpa do fruto baru, por exemplo, direcionaram um estudo para avaliações de atividades antiparasitárias inicialmente, porém houve um redirecionamento para atividade antioxidante dado o seu alto conteúdo de fenólico total elevado, de 568 mg EAG/100g de extrato, quando comparado a espécies como acerola (174 a 375 EAG/100g) e maçã (118 mg EAG/100g), culminando em uma excelente atividade antioxidante com IC50 igual a

0,082 µg/ml semelhante à obtida para vitamina C (SANCHEZ, 2014).

O Baru pode apresentar outro valor que não seja associado a propriedades medicinais ou nutricionais. Por ser uma espécie endêmica do cerrado (SANOS *et al.*, 2004) sua disponibilidade pode ser fator considerável para estudos de bioissorção. A casca (mesocarpo) utilizada para fins alimentícios pode se constituir em um potencial adsorvente. Para a elucidação de um processo de bioissorção os vários métodos analíticos tornam-se os meios cabíveis para este tipo de estudo.

Os métodos analíticos que englobam o estudo de bioissorção são baseados particularmente na espectrofotometria de absorção atômica (LOPES, 2009; MOSQUETTA, 2010; GOMES, 2015). Ainda não há relatos de uso de métodos analíticos que utilizam espectroscopia de absorção molecular na região do UV-vis (EAM UV-Vis).

A EAM UV-Vis é uma técnica muito utilizada em laboratórios analíticos para a quantificação direta de pequenas moléculas orgânicas e inorgânicas, macromoléculas como proteínas e ácidos nucleicos. A ampla aplicação da técnica está centrada no fato de ser uma técnica espectroscópica quantitativa apresentando baixo custo operacional, fácil utilização e produção de resultados de interpretação simples (GALO; COLOMBO, 2009).

O desenvolvimento de um método analítico que utilizasse a espectroscopia de absorção molecular para aplicação a um estudo de bioissorção abriria um precedente para o progresso do conhecimento na área, tornando-se uma alternativa para a realização de outros trabalhos dado sua acessibilidade.

A aplicação de um novo método para um determinado estudo ou mesmo a adaptação ou implantação de um método conhecido torna necessário sua validação. A validação de um método seria um processo de avaliação que estime essa eficiência na rotina do laboratório por meio de parâmetros como especificidade, linearidade, faixa de trabalho, exatidão, precisão, robustez, limite de quantificação e limite de detecção. (BRITO *et al.*, 2003).

Diante disso, o objetivo desse trabalho foi desenvolver e validar um método analítico que utiliza a espectroscopia de absorção molecular para avaliar o potencial de bioissorção de íons cobre (II) em solução pela casca (epicarpo e

mesocarpo) do baru (*Dipteryx alata* Vog.).

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Coleta e preparação da biomassa

A coleta do Baru foi feita de um Baruzeiro localizado na Universidade Federal do Tocantins – Campus de Gurupi (11°44'49,7"S 49°02'56,8"W). Os frutos passaram por uma rápida limpeza e então a casca foi retirada manualmente e deixada para secar naturalmente ao sol. O processo de secagem perdurou por duas semanas.

As cascas secas foram pré-moídas em um moinho da marca Tecnocal Equipamentos Laboratoriais/Modelo TE – 680. A segunda moagem se deu no moinho de facas para se obter uma granulometria menor (Marca Solab/Modelo SL – 30). Depois da moagem, a biomassa foi lavada seis vezes com água destilada, em volume médio de 2 litros, até que o filtrado se tornasse límpido, a qual demorou duas semanas. Posteriormente, foi feita uma secagem natural por dois dias sendo a biomassa moída novamente em moinho de facas. Realizou-se então, o peneiramento da biomassa utilizando peneiras granulométricas que forneceram três frações (f) diferentes: $f < 250 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m} < f < 500 \mu\text{m}$ e $f > 500 \mu\text{m}$.

2.2. Caracterização da biomassa

A caracterização da biomassa foi feita por meio de Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho (FTIR), marca Thermo Scientific, modelo iS 10 e Análise termogravimétrica, marca Mettler e modelo TG/DSC 1. Utilizou-se a fração de menor granulometria, $f < 250 \mu\text{m}$ e amostras do baru bruto (sem lavagem) e baru lavado. Os espectros de FTIR foram obtidos pela técnica de ATR com cristal de germânio, na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} , 32 varreduras por espectro e resolução de 4 cm^{-1} . As curvas TG/DSC foram feitas com razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹, entre temperatura de 30-1000°C, em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL.min⁻¹, massa da amostra de 10,1148 mg e 10,0840 mg de baru bruto e baru lavado, respectivamente.

2.3. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção relaciona a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) com

a concentração do adsorvato em equilíbrio (C_f) em uma temperatura constante (MELO *et al.*, 2014).

A quantidade metal adsorvido em mg por g de adsorvente pode ser obtido por meio da seguinte equação (1):

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

q = capacidade de adsorção

C_i = concentração inicial do adsorvato

C_f = concentração do adsorvato no equilíbrio

V = volume da solução

m = massa do adsorvente

Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich são comumente usados para processos de bioadsorção, pois permitem a determinação da capacidade máxima de adsorção assim como a descrição do comportamento de dados experimentais (CALFA; TOREM, 2007).

Os tratamentos matemáticos dos modelos permitem a obtenção das seguintes equações (2):

Modelo de Langmuir

$$q = \frac{q_{\text{máx}} K_{\text{ads}} C_f}{1 + K_{\text{ads}} C_f} \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

q = capacidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg/g)

$q_{\text{máx}}$ = capacidade máxima de adsorção (mg/g)

K_{ads} = constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg)

C_f = Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)

Depois da linearização, tem-se:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\text{máx}} K_{\text{ads}}} + \frac{C_f}{q_{\text{máx}}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Modelo de Freundlich

$$q = K_f \cdot C_f^{1/n} \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que:

q = capacidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg/g)

C_f = Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)

$1/n$ = constante relacionada à heterogeneidade da superfície

K_f = constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg/g)

Linearizando tem se:

$$\log q = \log K_f + 1/n \log C_f \quad (\text{Eq. 5})$$

Para construção das isotermas utilizou-se soluções de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) da marca Synth com as seguintes concentrações: 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 100 ppm e 200 ppm. O volume utilizado foi de 100 mL de solução para 0,2000 g de biomassa ($f < 250 \mu\text{m}$) com o tempo de contato de 30 minutos em agitação de 185 rpm em mesa agitadora orbital modelo BF2 MAOR 200 da Biofoco Equipamentos para Laboratórios. Após o contato, filtrou-se todas as soluções em papel de filtro comum e uma alíquota de 40 mL do filtrado foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e adicionado 5 mL de solução de amônia 2,0 mol/L. A concentração de íons cobre em solução foi determinada por meio do espectrofotômetro UV-Vis, modelo T60 da PG Instruments, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm no comprimento de onda de 605 nm para análise de absorbância.

2.4. Cinética de adsorção

O tempo de contato é um parâmetro que indica o comportamento cinético da adsorção. Existem vários modelos cinéticos lineares para examinar este comportamento. Os modelos mais empregados são o de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem (VIDAL *et al.*, 2014).

A equação que corresponde ao comportamento de pseudoprimeira ordem é:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - qt) \quad (\text{Eq. 6})$$

Em que:

K_1 = constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1})

q_e = quantidade de metal sorvido no equilíbrio (mg/g)

q_t = quantidade de metal sorvido no tempo (mg/g)

Após o tratamento para linearização, a equação se torna:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (\text{Eq. 7})$$

Para o comportamento cinético de pseudosegunda ordem tem-se que:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

Em que:

K_2 = constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem (g/mg.min)

q_e = quantidade de metal sorvido no equilíbrio (mg/g)

q_t = quantidade de metal sorvido no tempo (mg/g)

Linearizando, tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq. 9})$$

No estudo de cinética analisou-se a variável tempo de contato, utilizando-se 0,2000 g de biomassa da menor granulometria, $f < 250 \mu\text{m}$, com soluções de concentração de 50 ppm de íons cobre (II). A variação no tempo de contato seguiu a ordem de 2h e 30 min, 2h, 1h e 30 min, 1h, 45 min, 30 min, 15 min, 10 min, 5 min e 1 min. Todas as soluções utilizadas continham 100 mL e permaneceram em contato com a biomassa sob agitação de 200 rpm. Após o tempo de contato, filtraram-se as soluções em papel de filtro comum e retiraram-se alíquotas de 40 mL do filtrado que foram transferidas a um balão de 50 mL para complexação com uma solução de amônia 2,0 mL, adicionando-se 5 mL. As leituras das absorvâncias foram feitas em comprimento de 605 nm.

2.5. Efeito da Acidez

Para o estudo do efeito do pH fixou-se a concentração das soluções de íons de cobre em 50 ppm. A quantidade de biomassa foi de 0,2000 g da menor granulometria, o tempo de contato de 30 minutos, variando-se o pH nos valores de 1, 2, 3, 4 e 5 com auxílio de soluções de ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de sódio (NaOH). As leituras foram feitas em um medidor de pH marca Instrutherm e modelo pH-1900.

2.6. Validação do método espectrofotométrico

2.6.1 Especificidade/seletividade

A especificidade ou também seletividade do método analítico diz respeito a capacidade do processo de responder de maneira específica ao analito, o objeto da análise. Nesse parâmetro é importante que não se observe sinais interferentes, ou seja, a matriz da amostra não pode comprometer de maneira significativa o próprio sinal do objeto da análise (INMETRO, 2003).

Para a análise de especificidade foram realizadas três varreduras de absorvância nos comprimentos de onda de 400 nm a 780 nm no espectrofotômetro UV-Vis, modelo T60 da PG Instruments, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm. As três soluções de leitura foram feitas em volumes de 100 ml: uma solução de concentração molar de 50 ppm do complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, uma solução de 5 ml de amônia 2,0 mol.L^{-1} e uma solução feita do filtrado, resultado do contato de 0,2 g de biomassa com água destilada por 30 minutos em agitação.

2.6.2 Linearidade e faixa

A linearidade é o parâmetro que estabelece a relação de dependência entre a resposta medida e a concentração real do analito. É formulada na forma da expressão matemática descrita a seguir que possibilita calcular a concentração do analito a ser determinada em uma amostra real (INMETRO, 2003):

$$y = a + bx \quad (\text{Eq. 10})$$

y = resposta medida (absorvância, altura ou área do pico, etc.);

x = concentração;

a = interseção com o eixo y, quando x = 0;

b = inclinação da curva analítica = sensibilidade.

Para a linearidade e faixa foram feitas três curvas de 7 pontos, compreendendo as seguintes concentrações de íons cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 100 ppm e 200 ppm complexados com 5 mL de solução de amônia a $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sendo a solução branca as mesmas condições sem o analito. As absorvâncias foram determinadas por meio do espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 605 nm. As curvas foram realizadas no mesmo dia.

2.6.3 Sensibilidade

O parâmetro sensibilidade foi obtido por tratamento matemático a partir da média do coeficiente angular das curvas de calibração.

2.6.4 Precisão

Segundo a ANVISA, RE 899 de 29/05/2003, a precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. Como níveis desse parâmetro foram avaliados: a precisão intradia ou também repetibilidade, referente à concordância de resultados obtidos em curto período de tempo e a precisão interdía ou precisão intermediária, no qual se varia o analista, instrumento ou dias e envolve a reprodutibilidade. A precisão pode ser descrita por meio do Desvio Padrão Relativo (DPR) segundo a fórmula a seguir:

$$\text{DPR} = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\text{DPA} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{Eq. 12})$$

DPA = desvio-padrão amostral;

CMD = concentração média determinada

A precisão foi avaliada por repetição (intradia) e por reprodução (interdia). Na análise intradia foi feita uma solução de 50 ppm de íons cobre (II) complexada com 5 mL de solução de amônia para um volume final de 50 mL. As

leituras de absorvância foram realizadas no comprimento de onda de 605 nm nos períodos da manhã, da tarde e da noite, com intervalos de tempos iguais entre as três medidas. Na avaliação interdía, as leituras da mesma solução foram feitas em três dias consecutivos no período da tarde e no mesmo horário. A precisão foi obtida a partir do cálculo do desvio padrão relativo.

2.6.5 Exatidão

A exatidão é o parâmetro estabelecido para a validação de método que relaciona a proximidade dos valores obtidos pelo método e seus valores reais (ANVISA, 2003). Esse parâmetro pode ser expresso numericamente por meio da tendência ou recuperação analítica definida como:

$$\frac{\text{Valor}_{\text{observado}}}{\text{Valor}_{\text{esperado}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 13})$$

A exatidão foi analisada pelo teste de recuperação. Preparou-se três soluções de íons cobre complexadas com a solução de amônia $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de concentrações de 30 ppm, 50 ppm e 100 ppm para um volume final de 50 mL. O processo foi repetido três vezes ao longo de um único dia, realizando-se a leitura das absorvâncias no espectrofotômetro no comprimento de 605 nm. A exatidão foi expressa em porcentagem de recuperação e com o uso do desvio padrão relativo.

2.6.6 Limite de detecção e de quantificação

O limite de detecção (LD) é o parâmetro que avalia a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, mas não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais (ANVISA, 2003). O LD foi determinado a partir da equação abaixo, usando os dados de três curvas analíticas.

$$\text{LD} = \frac{\text{DPa} \times 3}{IC} \quad (\text{Eq. 14})$$

Em que:

DPa = desvio padrão do intercepto com eixo y de no mínimo 3 curvas de calibrações;

IC = inclinação da curva de calibração

O limite de quantificação (LQ) é o parâmetro que identifica a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2003). O LQ foi determinado a partir de a equação a seguir, também usando os dados de três curvas analíticas.

$$LQ = \frac{DPa \times 10}{IC} \quad (\text{Eq. 15})$$

2.6.7 Robustez

Para a avaliação da robustez foi considerado três fatores externos que são representativos de uma análise espectrofotométrica:

- Variação do comprimento de onda – em que as leituras de absorbância foram realizadas nos comprimentos de onda de 603 nm, 605 nm e 607 nm, com a solução de concentração de 50 ppm de íons cobre complexados com amônia 2,0 mol.L⁻¹.
- Variação do pH – em que as leituras de absorbâncias foram realizadas depois do contato de 0,2000 g de biomassa da fração de menor granulometria ($f < 250 \mu\text{m}$), durante 30 minutos com soluções de 50 ppm de íons cobre em pH 1, 1,5 e 2.
- Variação da granulometria da biomassa – em que as leituras de absorbâncias da solução de 50 ppm de íons cobre foram feitas após o contato com 0,2000 g de biomassa em diferentes frações: de menor granulometria ($f < 250 \mu\text{m}$), granulometria intermediária ($250 \mu\text{m} < f < 500 \mu\text{m}$) e de maior granulometria ($f > 500 \mu\text{m}$). Para esses três fatores de robustez, considerou-se o desvio padrão relativo como figura de mérito.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da biomassa

Segundo Lopes e Fascio (2004), a espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica muito utilizada na caracterização de compostos orgânicos, como produtos naturais, que auxilia na identificação e

elucidação das possíveis estruturas químicas. Nos estudos de biossorção, o FT-IR tem sido utilizado para identificar grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente que podem funcionar como centros de adsorção e absorção de íons metálicos (CALFA; TOREM, 2007). A Figura 3 apresenta os espectros de absorção molecular na região do infravermelho obtido para o baru bruto e para o baru lavado.

Em ambos os espectros é possível observar uma banda de absorção entre as regiões de 3400-3150 cm⁻¹, que pode ser atribuída aos estiramentos hidroxílicos (O–H) e amínicos (N–H). A banda em 3150-2800 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C–H de grupos metilenos CH₂. Observa-se também uma banda em 1450 cm⁻¹ e outra em 2900 cm⁻¹ que podem ser atribuídas respectivamente aos estiramentos C–N e C–H. A absorção em 1050 cm⁻¹ pode ser atribuída a um estiramento da ligação C–O e na região de 1750-1400 cm⁻¹, a banda sobreposta presente corresponde ao estiramento do grupo carbonílico C=O.

A diferença entre um espectro e outro está somente na intensidade dos sinais, pois os sinais observados são correspondentes podendo ser atribuídos à presença de proteínas, ácidos graxos, lipídeos e carboidratos no mesocarpo (VALILLO *et al.*, 1990).

A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas termoanalíticas utilizadas para decomposição, desidratação e oxidação da matéria que em função de um programa de temperatura se acompanha o ganho ou a perda de massa de uma dada amostra (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). As curvas apresentadas como resultados da TGA e DSC para o mesocarpo do baru bruto e do baru lavado com água são mostradas nas Figuras 4 e 5.

A curva de TGA-DSC para o mesocarpo do baru bruto apontou uma primeira perda mássica (8,19%) entre 80 °C e 140 °C, caracterizada por um evento endotérmico, pode ser atribuída à desidratação da amostra decorrente de qualquer água absorvida. Nas temperaturas de 140°C a 560°C foi observada uma segunda perda de massa (95,13%), atribuída à oxidação da matéria orgânica por um processo exotérmico. O resíduo formado de apenas 4,869% mostra que baru apresenta baixa quantidade de compostos inorgânicos.

Para o mesocarpo do baru lavado com

água, o processo de desidratação é observado entre as temperaturas 90° a 230°C como um evento endotérmico. A maior porcentagem de água perdida (14,77%) corrobora com o processo de lavagem e a maior absorção de água pela biomassa. A oxidação da matéria orgânica acontece entre 230°C e 630°C em um processo exotérmico, com uma perda de 99,05% de massa, gerando menos de 1% de resíduo inorgânico.

Comparando os dois resultados, observa-se que a lavagem foi efetiva na remoção de material inorgânico, pois no baru bruto o resíduo foi 4,869% e no baru lavado esse valor caiu para 0,9470 %. Essa retirada de material inorgânico colabora para minimizar a interferência durante o estudo da bioabsorção.

3.2. Validação método espectrofotométrico

3.2.1 Especificidade/seletividade

O resultado da seletividade do método de espectrofotométrico de absorção molecular na região do visível para o complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, para a amônia e para o filtrado da biomassa é apresentado na Figura 6.

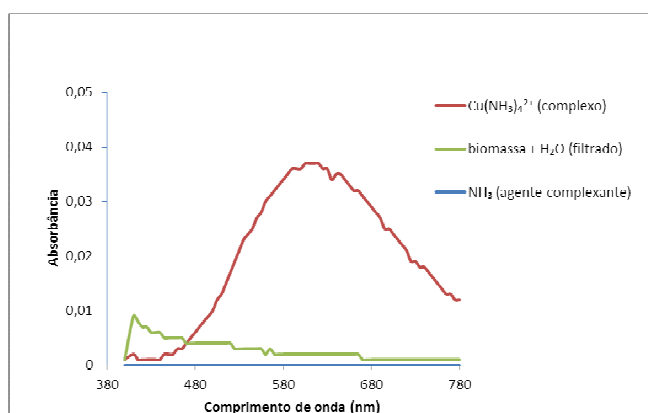


Figura 6. Espectro de absorção molecular na região do visível para o complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, o agente complexante NH_3 e o filtrado do contato entre a biomassa e a água.

A varredura feita na região de 400 nm e 780nm para o analito e os possíveis interferentes do método espectrofotométrico resultou nos três diferentes espectros de absorção. De acordo com os espectros, observa-se que o método analítico desenvolvido é específico para o complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ porque não se observou nenhum valor de absorbância significativo dos interferentes. Tais resultados mostram que o

analito e as interferências presentes não possuem o mesmo comprimento de onda de máxima (Filtrado em 410nm e o complexo em 605nm) absorção, não comprometendo a resposta do objeto da análise.

3.2.2 Linearidade e faixa

A faixa de trabalho é o conjunto de concentrações de amostra para a construção da curva analítica. A faixa de concentração escolhida leva em consideração os diversos estudos de isotermas de bioabsorção já descritas na literatura (BRASIL *et al.*, 2007; GORGULHO *et al.*, 2012). O método é considerado linear de acordo com o valor do coeficiente de correlação (r) de 0,9998 obtido, observando-se que quanto mais próximo de 1 mais linear se encontra a faixa de trabalho. Tal resultado mostra que a relação de dependência entre a resposta medida e a concentração real do analito é maior. Os resultados para linearidade e faixa são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1. Dados referentes à linearidade do método.

Parâmetros	Resultados
Faixa de linearidade	5-200 mg.L ⁻¹
Equação: $y = a + bx$	$y = 7,7472 \times 10^{-4}x - 2,8528 \times 10^{-3}$
Inclinação (b) = sensibilidade	$7,7472 \times 10^{-4}$
Coeficiente de correlação (r)	0,9998

Em termos de sensibilidade, em que “o método é mais sensível quando pequenas variações de concentração resultam em maior variação na resposta, ou seja, maior inclinação (coeficiente angular)” (INMETRO, 2003), o valor encontrado para a inclinação foi de $7,7472 \times 10^{-4}$. Observando esta orientação, o método desenvolvido pode ser considerado sensível.

3.2.3 Precisão

Os resultados para a precisão intradia (repetibilidade) e interdia (reprodutibilidade) são apresentados, respectivamente nas Tabelas 2 e 3:

Tabela 2. Resultados da análise intradia (repetibilidade).

Solução amostra (50 mg/L)	Absorbância	Concentração final
Manhã	0,038	52,732 mg.L ⁻¹
Tarde	0,037	51,440 mg.L ⁻¹
Noite	0,039	54,023 mg.L ⁻¹
DPR		2,45%

Tabela 3. Resultados da análise interdia (reprodutibilidade).

Solução amostra (50 mg/L)	Absorbância	Concentração final
Dia 1	0,037	51,441 mg.L ⁻¹
Dia 2	0,038	52,732 mg.L ⁻¹
Dia 3	0,040	55,313 mg.L ⁻¹
DPR		3,71%

As tabelas 2 e 3 mostram que os DPR foram de 2,45% e 3,71% para a precisão intradia e interdia respectivamente. Tais valores indicam que o método é preciso por apresentar valores menores de 5% como estabelecidos pela ANVISA para métodos analíticos que trabalham com fármacos (ANVISA, 2003). Vale ressaltar que ainda não há uma orientação descrita na literatura para valores limites em relação a estudos de biossorção que nos permitem uma comparação.

3.2.4 Exatidão

Salienta-se que não existe nenhuma orientação quanto a valores limites de tendência ou recuperação para estudos de biossorção. Entretanto, segundo a ANVISA, RE 899 de 29/05/2003, o método desenvolvido é considerado exato por apresentar valores de recuperação entre 98 a 102% e com DPR abaixo de 5%. Os resultados para o parâmetro exatidão são apresentados na Tabela 4.

3.2.5 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

O Limite de Detecção (LD), que é o menor valor observado do analito e o Limite de Quantificação (LQ), que é o menor valor quantificado do analito determinado com precisão e exatidão foram determinados para 3,873 mg.L⁻¹ e 12,912 mg.L⁻¹ respectivamente.

O limite de detecção apresentado pelo método mostrou-se dentro do intervalo para estudos de biossorção, levando em consideração que a construção de isotermas requer concentrações a níveis bem baixos como descrito por Araújo e Sales (2015). Já o limite de quantificação exerce influência direta na faixa de trabalho do método analítico servindo como limite mínimo para a faixa. Observa-se, então, que a faixa de trabalho precisa iniciar em concentrações acima de 12,912 mg.L⁻¹ porque valores menores de concentrações não iriam trazer a precisão e exatidão requeridas para a quantificação no processo.

Os estudos de biossorção trabalham em geral com faixas que podem variar em intervalos de 1 a 1000 mg.L⁻¹. Um exemplo dessa variação pode ser da faixa de trabalho utilizada na adsorção competitiva de íons Cu, Al, Ni e Zn com a casca de arroz, em que o intervalo de concentração foi de 10, 30 e 70 mg.L⁻¹ (GORGULHO *et al.*, 2012). Outro exemplo de faixa de trabalho para estudos de biossorção é a utilizada para a adsorção de íons Cd pela biomassa baru (casca completa sem a sementes) que foi de 5 a 70 mg.L⁻¹ (ARAÚJO, SALES, 2015). Ainda existe a extensão das faixas de trabalhos por estudos como o da casca de nozes pecã para adsorção de Cu que utilizou uma faixa de 5 a 1000 mg.L⁻¹ (BRASIL *et al.*, 2007).

3.2.6 Robustez

A robustez é o parâmetro que mede a capacidade de resistência a pequenas variações nos parâmetros analíticos do método, demonstrando o nível de confiança frente a condições normais de uso (ANVISA, 2003). Os parâmetros selecionados foram o comprimento de onda, o pH e a granulometria do biossorvente. O método apresentou-se robusto frente a variações dos parâmetros selecionados considerando-se os DPR baixos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

3.3. Estudo da adsorção de íons cobre em casca (mesocarpo) de baru

O estudo da adsorção de íons cobre levou em consideração a validação do método espectrofotométrico e as condições obtidas para os parâmetros analíticos, sobretudo os parâmetros para análises quantitativas.

3.3.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção obtidas pelo estudo de adsorção de íons Cobre em casca (mesocarpo) de baru são apresentadas na Figura 7.

Os resultados expressam um melhor ajuste para o modelo de isoterma de Langmuir devido aos valores de coeficientes de correlação linear encontrados. Para o modelo de Langmuir foi obtido um R^2 de 0,918 e para o modelo de Freundlich um R^2 de 0,7878. Os principais parâmetros entre os modelos analisados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Isoterma	Constante	R^2	Absorção em (mg.g^{-1})
Langmuir	$K_{\text{ads}} = 0,027$	0,918	$q_{\text{máx}} = 11,481$
Freundlich	$1/n = 0,5778$	0,7878	$K_f = 0,6237$

Ao se aproximar do modelo de Langmuir, a adsorção dos íons cobre pode ser explicada por meio de uma adsorção em monocamada associada a uma adsorção do tipo química, já que a adsorção que segue o modelo de múltiplas camadas corresponderia a uma adsorção do tipo física (VIDAL *et al.*, 2014), existindo assim um número definidos de sítios. Esses sítios possuem entre si uma equidade de energia, sendo que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, ainda que cada sítio possa comportar apenas uma molécula adsorvida.

A capacidade máxima de adsorção, o $q_{\text{máx}}$, foi determinado no valor de $11,481 \text{ mg.g}^{-1}$ de biomassa segundo a linearização proveniente da equação de Langmuir. Este resultado apresentou-se competitivo frente a outras biomassas que apresentaram comportamento semelhante. Uma comparação dessa capacidade máxima adsorviva é feita por meio da Tabela 7:

Tabela 7. Comparação entre biossorventes.

Biossorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg.g^{-1})	Referência
Casca de banana	9,05	CRUZ et al, 2009
<i>S. subterrânea</i> SPC 1244	7,48	SOUZA et al, 2008
Casca de nozes pecã	20,0	BOAS et al, 2012
Amêndoas de baru	5,8	MOSQUETA, 2010

Salienta-se que os resultados obtidos se mostraram consonantes com outros estudos que também apresentaram uma melhor adequação ao modelo de Langmuir, porém, utilizando-se da técnica de espectroscopia de absorção atômica. Um exemplo é o estudo da remoção de cobre em álcool combustível utilizou amêndoas do baru, que apresentou coeficientes de correlação linear de 0,987 para Langmuir e 0,9652 para Freundlich (MOSQUETA, 2010). Outro exemplo é o estudo de biossorção de íons zinco pela casca e poupa do baru que apresentou R^2 de 0,9814, obedecendo ao melhor ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir (GOMES, 2015).

3.3.2 Efeito da Acidez

Para avaliar a influência do pH no processo de biossorção variou-se na faixa de 1,0 a 4,0, pois acima de pH 4,0 os íons cobre precipitavam na forma de hidróxido. Os resultados são mostrados na Figura 8.

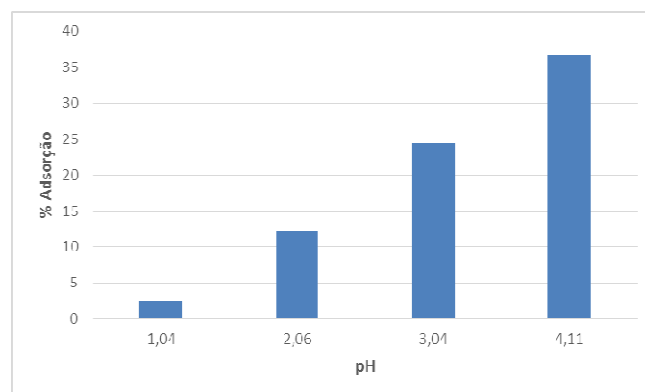


Figura 8. Variação de biossorção em função do pH.

Os resultados mostram que a biossorção dos íons cobre é crescente a medida que o pH aumenta.

O pH é uma das variáveis mais influentes

no processo de biossorção porque tanto os íons metálicos como os possíveis sítios ativos envolvidos na superfície do biossorvente são dependentes do pH (CALFA, TOREM, 2007). Isto se dá porque é o pH que determina as cargas presentes na superfície do adsorvente e assim governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (VIDAL *et al.*, 2014).

O aumento da biossorção dos íons cobre pelo mesocarpo do baru, a partir do aumento do pH, é atribuído a crescente desprotonação dos grupos funcionais envolvidos na captação do íon metálico, de forma que os íons OH⁻ não concorrem de forma significativa com os sítios ativos da biomassa. Por conseguinte, a diminuição do pH acarretaria uma possível concorrência dos íons H₃O⁺ com os íons da espécie metálica em relação aos sítios ativos da biomassa. Tal resultado corrobora com a identificação de alguns grupos funcionais pelo FT-IR e que podem estar relacionados com o processo de biossorção.

3.3.3 Cinética de adsorção

O estudo da cinética do processo de adsorção contatou a variação do tempo entre 1 a 150 minutos e a capacidade de adsorção da biomassa em cada tempo. A partir desses resultados, foi testada a cinética da adsorção pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. Os resultados são mostrados nas Figuras 9 e 10.

O modelo de cinética que mais se adequou aos dados experimentais foi o de pseudosegunda ordem. Segundo Ho e Mackay (1998), o modelo de pseudosegunda ordem supõe que o passo limitante da taxa de adsorção deve ser químico, envolvendo a partilha ou a troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato, tratando-se assim de um processo de quimiossorção.

Esses resultados entram de acordo com outros estudos que utilizam adsorventes de origem natural, como o caso apresentado por Amorim *et al.* (2016), em que os autores estudaram a biossorção do pequi de biossorção de íons de chumbo, apresentando melhor ajuste ao modelo cinético de pseudosegunda ordem. O

uso da macrofita *Eichhornia crassipes* para biossorção de Cu (II), Cd (II) e Zn (II), feito por Módenes *et al.* (2013), também apresentou resultados semelhantes.

CONCLUSÕES:

A caracterização da biomassa baru (*Dipteryx alata*) realizada pela técnica analítica de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) permitiu a identificação de possíveis grupos funcionais presentes no adsorvente, a casca do baru, que funcionariam como sítios ativos no processo de biossorção. As vibrações eletrônicas de ligações do tipo O-H, N-H, C-H (CH₂), C=O e C-O observadas a partir da análise dos espectros indicam os possíveis grupos funcionais presentes na casca do baru, correspondendo a presença de proteínas, ácidos graxos, lipídeos e outras substâncias contidas na biomassa. Já a técnica analítica de análise térmica (TG-DSC) mostrou o comportamento do adsorvente frente ao tratamento térmico. A análise das curvas de decomposição evidencia que o resíduo inorgânico da biomassa foi extraído a partir da lavagem com água, demonstrando a importância desse processo para eliminar possíveis interferentes durante o estudo da biossorção dos íons cobre. Ademais, os resultados de DSC mostram que a oxidação da matéria orgânica ocorre por meio de um processo exotérmico.

Em relação à utilização de um novo método analítico e sua validação, os valores apresentados mostraram que o método é específico, sensível, linear, preciso, exato e robusto, além de apresentar LD e LQ que se enquadram para a aplicação do método e de estudos de biossorção. Em comparação com o método convencional, a espectroscopia de absorção atômica, o método de espectrofotometria de absorção molecular apresentou um LQ acima das concentrações usuais para a faixa de trabalho de estudo de biossorção, que giram em torno de 10 mg.L⁻¹, pois a técnica a nível molecular apresenta maior limitação em termos de análises quantitativas do que a técnica nível atômico. Sob essa perspectiva, tanto o LD quanto o LQ se mostram satisfatórios para a aplicação no estudo de

biossorção, apresentando-se como mais um método para este tipo de análise.

Para o estudo de adsorção, de acordo com o método desenvolvido e validado, a interpretação das isotermas de adsorção mostrou um melhor ajuste para o modelo de Langmuir, com um coeficiente de correlação linear de 0,918. A aproximação para esse modelo evidencia um processo de adsorção através de monocamadas. A capacidade máxima de adsorção, o $q_{máx}$, foi determinado para um valor de 11,481 $mg.g^{-1}$ de biomassa, indicando um valor competitivo de adsorção de íons cobre pela biomassa baru em relação aos demais estudos. O efeito do pH mostrou que a maior adsorção foi para um pH igual 4,0 com uma porcentagem de adsorção de 36,71%, sendo que para valores maiores de pH não foi possível analisar devido à precipitação na forma de hidróxidos. Já para o estudo da cinética de adsorção, os resultados sugerem um comportamento cinético mais ajustado para o modelo de pseudosegunda ordem, evidenciando um processo de quimiossorção.

Diante desses resultados, de caráter preliminar para o uso do método e do baru como biossorvente, o nosso trabalho discute e propõe mais uma alternativa metodológica desenvolvida e validada para estudos de biossorção de íons metálicos utilizando de resíduos agroindustriais, o que propicia uma adição de informação não só na quantidade, mas na qualidade de métodos que posteriormente poderão servir de base para o desenvolvimento de outras e futuras aplicações. Além do serviço a uma base tecnológica, existe também a prerrogativa de incentivar novos estudos que visem investigar outros adsorventes utilizando-se da técnica de espectroscopia de absorção molecular ou mesmo aprimorar a utilização desta. Uma questão pertinente, por exemplo, que possa vir a ser resolvida com a expansão da aplicação desse método é o uso de espectrofotômetro de maior resolução para a leitura de absorbância em baixíssimas concentrações, a fim de melhorar principalmente a sensibilidade e o limite de quantificação.

AGRADECIMENTOS:

À Universidade de Brasília e ao Instituto de Química da Universidade Estadual de São

Paulo (UNESP), campus de Bauru e Araraquara pelas análises de caracterização.

REFERÊNCIAS:

1. Amorim, D.J.; Rezende, H.C.; Oliveira, E.L.; Almeida, I.L.S.; Coelho, N.M.M.; Matos, T.N.; Araújo, C.S.T. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2016**, *27*, 616.
2. Arakaki, A.A.; Scheidt, G.N.; Portella, A.C.; Arruda, E.J.; Costa, R.B. *Interações*, **2009**, *10*, 31.
3. Araújo, C.S.T.; Sales, C.S. Em 2º Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG, Pirenópolis, Brasil, 2015.
4. Boas, N.V.; Casarin, J.; Caetano, J.; Gonçalves Junior, A.C.; Tarley, C.R.T.; Dragunski, D.C. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.*, **2012**, *16*, 1359.
5. Borba, P.A.A.; Riekes, M.K.; Pereira, R.N.; Stulzer, H.K.; Vecchia, D.D. *Quím. Nova*, **2013**, *36*, 582.
6. Anvisa. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Guia para validação de métodos analíticos e bionalíticos*, Brasília, 2003.
7. Inmetro. Instituto Nacional de Metrologia: normatização e Qualidade Industrial. *Orientações sobre validação de Métodos de Ensaio Químicos*, Rio de Janeiro, 2003.
8. Brasil, J.L.; Vagheti, J.C.P.; Royer, B.; Santos, A.A.J.; Simon, N.M.; Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C. *Quím. Nova*, **2007**, *30*, 548.
9. Brito, N.M.; Amarante Júnior, O.P.; Polsese, L.; Ribeiro, M. *Pesticidas: Rev. Ecotox. Meio Amb.*, **2003**, *13*, 129.
10. Buratto, A.P.; Costa, R.D.; Ferreira, E.S. *Eng. Sanit. Ambient.*, **2012**, *17*, 413.
11. Calfa, B.A.; Torem, M.L. *Rev. Esc. Minas*, **2007**, *60*, 537.
12. Costa, M.A.B.; Ricci-Júnior, E.; Santos, E.P.; Mansur, C.R.E.; Campos, V.E.B. *Quím. Nova*, **2012**, *35*, 808.
13. Cruz, M.A.R.F.; Guerra, A.R.; Ishikawa, D.N.; Alfaya, R.V.S.;

- Alfaya, A.A.S. Em *32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Fortaleza, Brasil, 2009.
14. Denari, G.B.; Cavalheiro, E.T.G. *Princípios e aplicações de análise térmica*. IQSC: São Carlos, 2012.
 15. Fukushima, A.R.; Azevedo, F.A. *Rev. Intertox de Toxic. Ris. Amb. Soc.*, **2008**, 1, 2.
 16. Galo, A.L.; Colombo, M.F. *Quím. Nova*, **2009**, 32, 488.
 17. Gomes, P.R.M. *Monografia*, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Brasil, 2015.
 18. Gorgulho, H.F.; Mimura, A.M.S.; Vieira, T.V.A.; Martelli, P.B. *Quím. Nova*, **2010**, 33, 1279.
 19. Ho, Y.S.; Mckay, G. *Process biochem.*, **1999**, 34, 451.
 20. Kogawa, A.C.; Salgado, H.R.N. *Rev. Ciên. Farm. Bás. Aplic.*, **2013**, 34, 207.
 21. Lima, V.F.; Merçom, F. *Quím. Nova na Esc.*, **2011**, 33, 199.
 22. Lopes, C.M. *Dissertação*, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Brasil, 2009.
 23. Lopes, W.A.; Fascio, M. *Quím. Nova*, **2004**, 27, 670.
 24. Melo, D.Q.; Lima, A.C.A.; Barros, A.L.; Vidal, C.B.; Raulino, G.S.C.; Nascimento, R.F. Em *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Nascimento, R.F. et al.; orgs.; Imprensa Universitária: Fortaleza, 2014, cap. 2.
 25. Módenes, A.N.; Espinoza-Quiñones, F.R.; Lavarda, F.L.; Colombo, A.; Borba, C.E.; Leichtweis, W.A.; Mora, N.D. *Rev. Esc. Minas*, **2013**, 66, 355.
 26. Mosquetta, R. *Dissertação*, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil, 2010.
 27. Puebla, P.; Oshima-Franco, Y.; Franco, L.M.; Santos, M.G.; Silva, R.V.; Rubem-Mauro, L.; Feliciano, A.S. *Molecules*, **2010**, 15, 8193.
 28. Ribeiro, R.F.L.; Soares, V.C.; Costa, L.M.; Nascentes, C.C. *Jour Hazar. Mat.*, **2012**, 170, 170.
 29. Saldanha, T.C.B.; Araújo, M.C. *Quím. Nova*, **1999**, 6, 847.
 30. Salvador, G.; Laus, R.; Fávere, V.T. Em *32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira Química*, Fortaleza, Brasil, 2009.
 31. Sanchez, R.M. *Dissertação*, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, Brasil, 2014.
 32. Santos, S.M.; Ribeiro, J.F.; Brito, M.A. *Baru: biologia e uso*. EMBRAPA: Planaltina, 2004.
 33. Souza, C.D.; Felfili, J.M. *Acta Bot. Bras.* **2006**, 20, 135.
 34. Souza, J.I.; Schoenlein-Crusius, I.H.; Pires-Zottarelli, C.L.A.; Schoenlein, N.C. *Acta Bot. Bras.*, **2008**, 22, 217.
 35. Vallilo, M.I.; Tavares, M.; Aued, S. *Rev. Ins. Flor.*, **1990**, 2, 115.
 36. Vera, R.; Souza, E.R.B. *Rev. Bras. Frutic.*, **2009**, 31, 295.
 37. Vidal, C.B.; Lima, A.C.A.; Melo, D.Q.; Raulino, G.S.C.; Nascimento, R.F. Em *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Nascimento, R.F. et al.; orgs.; Imprensa Universitária: Fortaleza, 2014, cap. 3.
 38. Vidal, C.B.; Lima, A.C.A.; Melo, D.Q.; Raulino, G.S.C.; Nascimento, R.F. Em *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Nascimento, R.F. et al.; orgs.; Imprensa Universitária: Fortaleza, 2014, cap. 1.
 39. Tsutiya, M.T. Em *20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, Brasil, 1999.

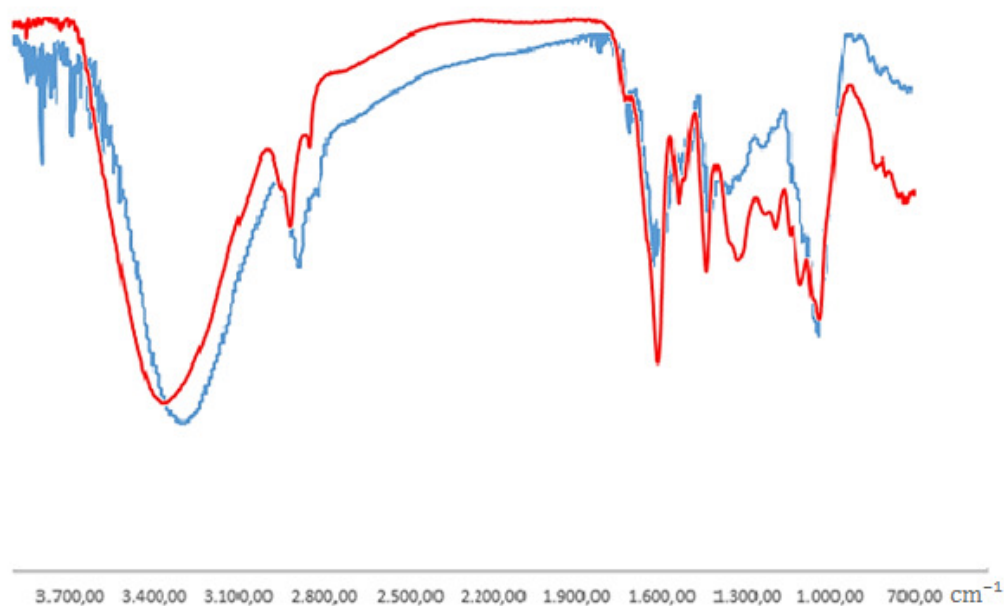


Figura 3. Comparação entre os espectros de absorção molecular na região do infravermelho: baru bruto (azul) e baru lavado (vermelho).

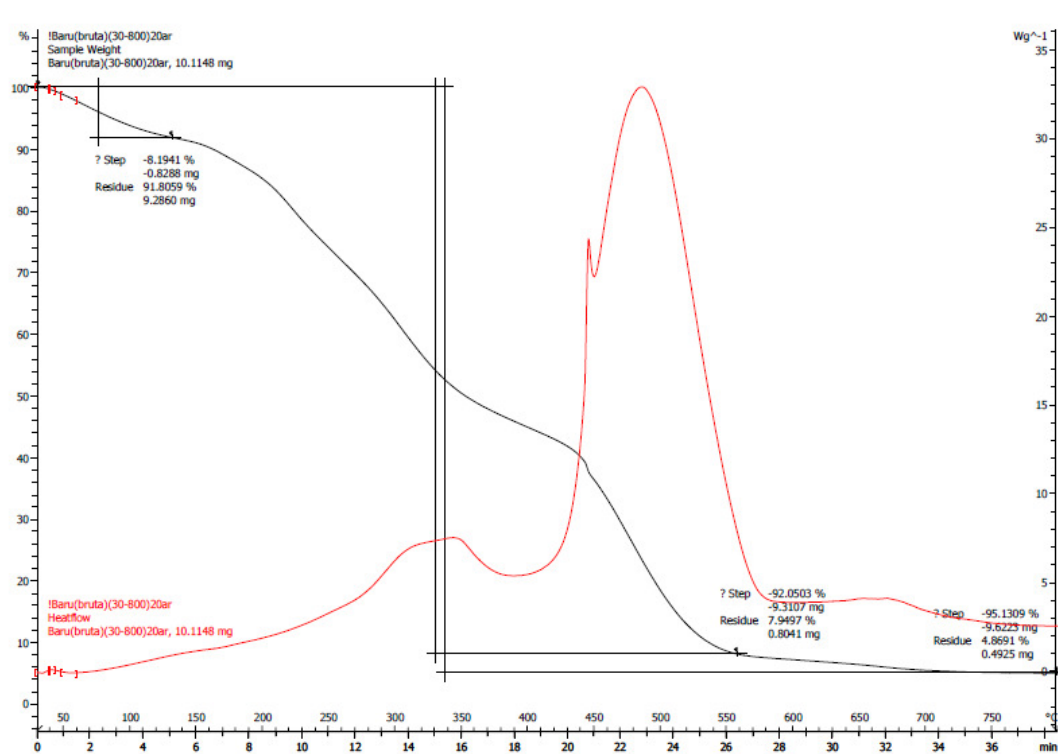


Figura 4. Curva da análise térmica para o mesocarpo do baru bruto: preto (TGA) e vermelho (DSC).

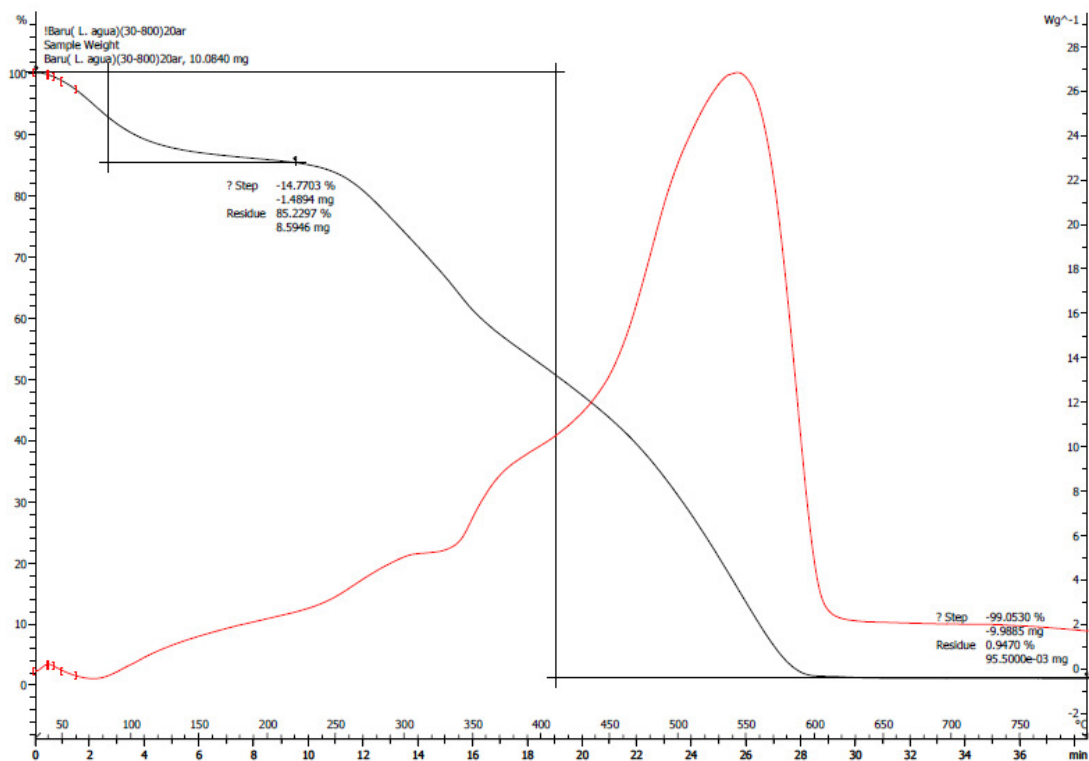


Figura 5. Curva da análise térmica para o mesocarpo do baru lavado com água: preto (TGA) e vermelho (DSC).

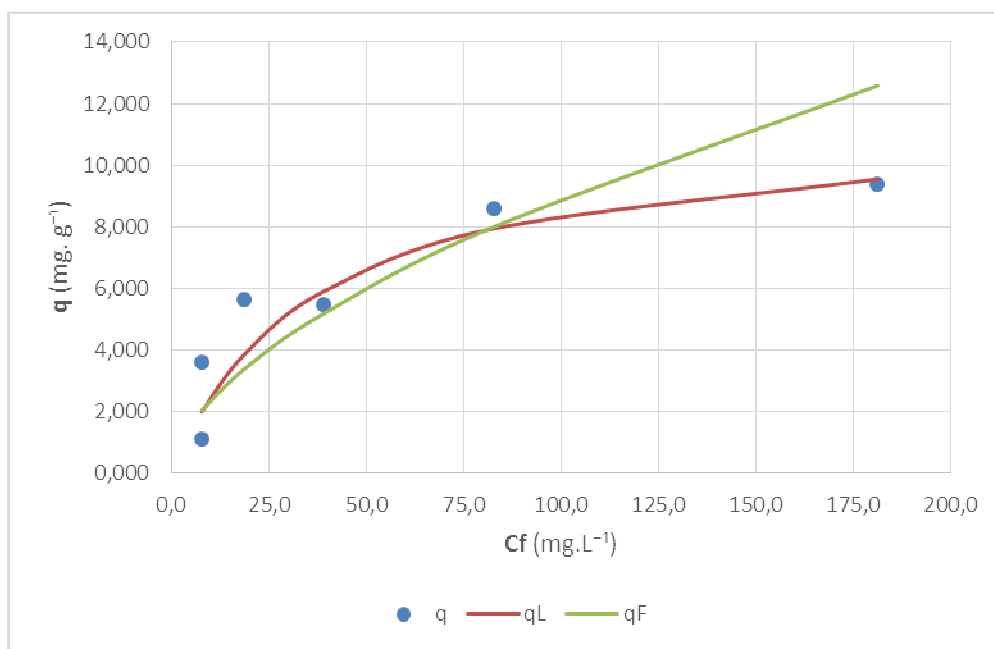


Figura 7. Isothermas de adsorção para Cu (II) utilizando o mesocarpo de Baru (q é referente aos dados experimentais, o q_L a isoterma segundo modelo de Langmuir e o q_F a isoterma de Freundlich).

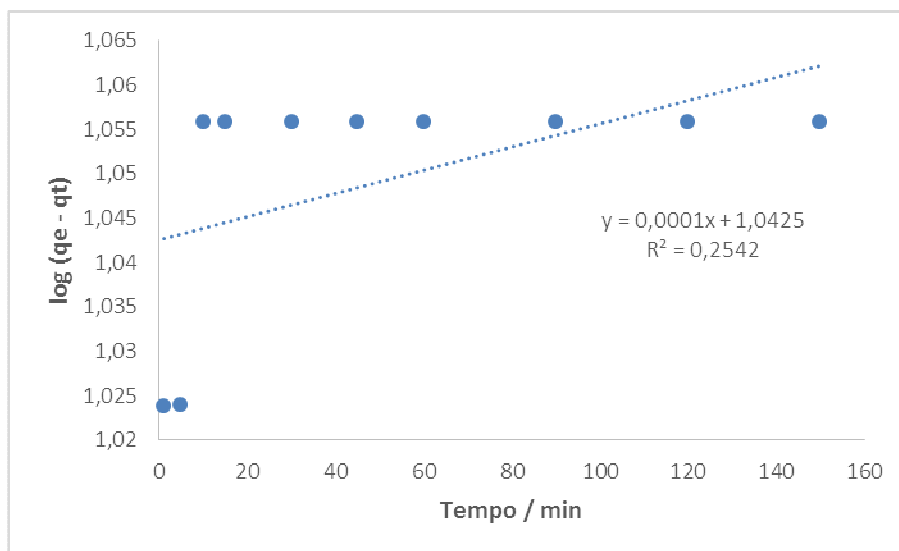


Figura 9. Linearização segundo o modelo de cinética de pseudoprimeira ordem.

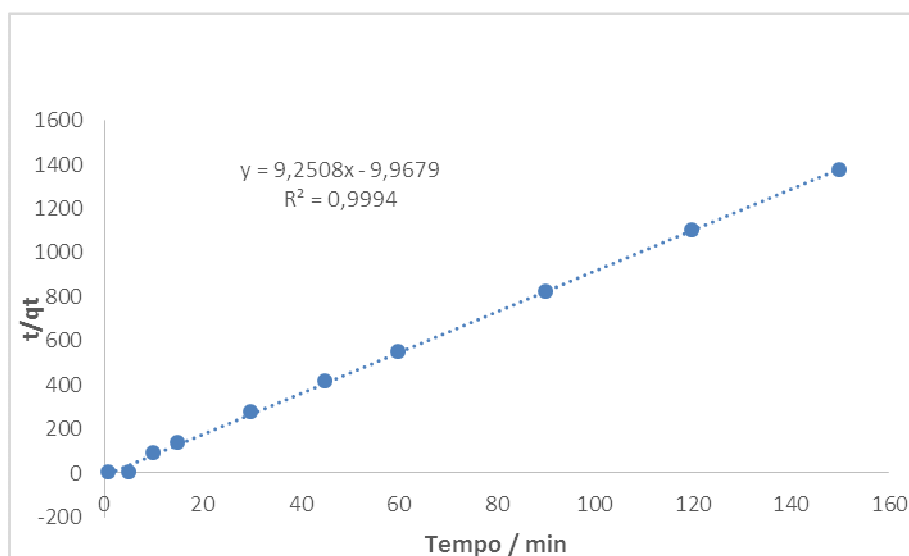


Figura 10. Linearização segundo o modelo de cinética de pseudosegunda ordem.

Tabela 4. Resultados da recuperação analisada pelo método proposto.

Solução amostra	Concentração final	DPR	Recuperação
30 mg.L ⁻¹	32,079 mg.L ⁻¹	0%	106,93%
50 mg.L ⁻¹	51,011 mg.L ⁻¹	2,92%	102,02%
100 mg.L ⁻¹	100,491 mg.L ⁻¹	1,28%	100,49%

Tabela 5. Dados relativos à robustez do método proposto.

Parâmetro	Absorbância	Concentração final	DPR
<i>Comprimento de onda</i>			
603nm	0,038	52,732 mg. L ⁻¹	1,43%
605nm	0,038	52,732 mg. L ⁻¹	
607nm	0,037	51,440 mg. L ⁻¹	
<i>pH da solução</i>			
1	0,033	46,278 mg. L ⁻¹	4,42%
1,5	0,030	42,406 mg. L ⁻¹	
2	0,032	44,987 mg. L ⁻¹	
<i>Granulometria</i>			
f < 250	0,022	35,952 mg. L ⁻¹	3,72%
250 < f < 500	0,024	34,661 mg. L ⁻¹	
f > 500	0,023	33,370 mg. L ⁻¹	



PRESERVANTES PARA MADEIRAS DE RÁPIDO CRESCIMENTO – UMA REVISÃO

PRESERVATIVES FOR RAPID GROWTH TIMBER - A REVIEW

DIAS, Kelly Bossardi^{1*}; BARREIROS, Ricardo Marques²

^{1,2} Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” (UNESP) – Campus de Itapeva, Departamento de Materiais Lignocelulósicos, Rua Geraldo Alckmin, 519 Bairro: Vila N. Sr^a. de Fátima 18409-010 - Itapeva, SP (fone: +55 15 35249100; fax: +55 15 35249107)

* Autor correspondente
e-mail: kbossardi@gmail.com

Received 14 January 2018; received in revised form 15 March 2018; accepted 15 March 2018

RESUMO

A escassez de espécies resistentes à deterioração biológica obrigou o homem a utilizar outras menos duráveis, principalmente de rápido crescimento, provenientes de reflorestamentos, como algumas espécies de *Eucalyptus* e de *Pinus*. Estas espécies possuem moderada ou nenhuma resistência ao ataque de agentes biológicos e necessitam de tratamentos preservativos. A decomposição de madeira e outros materiais celulósicos por fungos causam perda econômica significativa. Até recentemente, o preservante de madeira mais utilizado era o arseniato de cobre cromado (CCA). No entanto, a uso do CCA no tratamento de madeira foi proibida partir de 2003 devido a questões levantadas quanto ao impacto ambiental e à segurança do arsênio e do cromo. Como substituições de CCA, os preservantes de madeira isentos de arsênio e de cromo são procurados. Assim, o direcionamento das pesquisas tem objetivado desenvolver produtos ambientalmente corretos e eficazes contra o ataque dos agentes biodeterioradores. Este artigo traz uma revisão sobre as alternativas que tem pesquisadas. A procura por alternativas aos preservativos atuais tem sido eficiente, porém não eficaz, ou seja, ainda não foi encontrada uma alternativa viável para os produtos já existentes. Com base em diversos estudos, a procura por um preservante para madeira pode ser dividida em extrativos de plantas e subprodutos de processos.

Palavras-chave: *Extrativos; subprodutos; biodeterioração.*

ABSTRACT

The shortage of species that are resistant to biological deterioration has forced man to use less durable, mainly fast-growing, reforestations, such as some species of *Eucalyptus* and *Pinus*. These species have moderate or no resistance to the attack of biological agents and require condoms. The decomposition of wood and other cellulosic materials by fungi causes significant economic loss. Until recently, the most widely used wood preservative was chromium copper arsenate (CCA). However, the use of CCA in the treatment of wood has been banned for more than a decade because of issues raised regarding the environmental impact and safety of arsenic and chromium. As CCA replacements, arsenic-free and chrome-free wood preservatives are sought. Thus, the aim of research has been to develop environmentally correct and effective products against the attack of biodeteriorating agents. This article reviews the alternatives you have searched for. The search for alternatives to current condoms has been efficient, but not effective, that is, a viable alternative to existing products has not yet been found. Based on several studies, the demand for a preservative for wood can be divided into extractives of plants and by-products of processes.

Keywords: *Extractives; by-products; biodeterioration.*

INTRODUÇÃO:

Muitas espécies de madeiras são naturalmente resistentes à ação dos organismos que as degradam. Entretanto, as espécies com esta resistência natural não conseguem cobrir a demanda por produtos de madeira e à base de madeira, que vem crescendo ano a ano (COSTA *et al.*, 2005). A durabilidade natural da madeira e sua preservação são dois fatores que determinam, em grande parte, a sua utilização, principalmente em países tropicais. Embora exista uma série de trabalhos sobre este assunto, torna-se difícil uma comparação entre os resultados alcançados, em virtude das numerosas e diferentes condições, sob as quais são conduzidos os experimentos (MENDES, 1988). A madeira apresenta uma gama de utilização nos meios rural e urbano. Porém, em virtude da sua estrutura e constituição química, sofre o ataque de vários organismos deterioradores. Dentre os organismos, os fungos e os térmitas são os responsáveis pelos maiores danos causados à madeira (PAES *et al.*, 2007).

A escassez de espécies resistentes à deterioração biológica obrigou o homem a utilizar outras menos duráveis, principalmente de rápido crescimento, provenientes de reflorestamentos, como algumas espécies de *Eucalyptus* e de *Pinus*. Estas espécies possuem moderada ou nenhuma resistência ao ataque de agentes biológicos e necessitam de tratamentos preservativos (PAES *et al.*, 2005).

Em geral, o arseniato de cobre cromatado (CCA) foi patenteado em 1934 e é considerado um preservativo altamente eficaz. Protege a madeira da podridão por fungos, cupins, agentes marinhos e da luz ultravioleta. No entanto, o CCA é considerado altamente prejudicial ao ambiente e à saúde dos homens.

Por razões ambientais, tanto a preservação de madeira tradicional e o uso de espécies de madeira resistentes são sujeitos a restrições políticas e de consumo. Sabe-se que a eficácia dos sistemas tradicionais de preservação da madeira é devido ao efeito biocida dos produtos utilizados, porém, conseqüentemente, poluem o meio ambiente. Além dos riscos envolvidos no uso de tais materiais, há uma preocupação crescente com os problemas decorrentes do escoamento da madeira no final da sua vida comercial (KOSKI, 2008). Assim, há uma

crescente necessidade de desenvolver produtos químicos antifúngicos eficazes, não tóxicos para os seres humanos e para o meio ambiente.

A procura por alternativas aos preservativos atuais tem sido eficiente, porém não eficaz, ou seja, ainda não foi encontrada uma alternativa viável para os produtos já existentes. Com base em diversos estudos, a procura por um preservante para madeira pode ser dividida em extrativos de plantas com resistência natural à biodeterioração e subprodutos de processos.

DESENVOLVIMENTO:

O conceito clássico de preservação da madeira baseia-se no princípio de toxicidade, isto é, impregnação com biocidas para evitar a degradação biológica. No entanto, o controle químico pode induzir a resistência dos fungos, bactérias e dos insetos aos biocidas, e também potenciais riscos ambientais e para a saúde. Os conservantes tradicionais eficazes são à base de cobre, cromo, zinco, arsênio, boro e flúor, e de compostos como creosoto (MACHADO *et al.*, 2006). Por razões ambientais, tanto a preservação de madeira tradicional e o uso de espécies de madeira resistentes são sujeitos a restrições políticas e de consumo. Sabe-se que a eficácia dos sistemas tradicionais de preservação da madeira é devido ao efeito biocida dos produtos utilizados, porém, conseqüentemente, poluem o meio ambiente. Além dos riscos envolvidos no uso de tais materiais, há uma preocupação crescente com os problemas decorrentes do escoamento da madeira no final da sua vida comercial (KOSKI, 2008). Assim, há uma crescente necessidade de desenvolver produtos químicos antifúngicos eficazes, não tóxicos para os seres humanos e para o meio ambiente.

O arseniato de cobre cromado (CCA) é o sal hidrossolúvel mais eficiente e mais usado desde 1930. E, desde 2003 tem sofrido sérias restrições e foi proibido em diversos países como a Alemanha, França, Inglaterra e Estados Unidos pelo impacto ambiental do arsênio e do cromo. Além dos riscos envolvidos na utilização de madeiras tratadas com produtos tóxicos, existe uma preocupação crescente sobre os problemas que aparecem na eliminação da madeira após o fim do seu tempo de vida comercial. Sistemas de melhoria da durabilidade da madeira devem ser

sustentáveis na produção e no uso. Em adição a isto, os produtos de madeira tratados devem, no final da sua vida útil ser adequado para a produção de energia por combustão ou de compostagem ou para o uso como uma fonte de fibras secundárias de indústrias afins, sem apresentar quaisquer problemas relacionados com os produtos químicos residuais do seu tratamento (KOSKI, 2008).

Derivados de plantas, como óleos, têm sido utilizados durante gerações para melhorar a aparência e para prolongar a vida útil dos produtos de madeira, tais como mobiliário, bengalas etc. No entanto, a utilização de produtos derivados de plantas tornou-se menos atraente para proteção de madeira quando os compostos sintéticos e inorgânicos foram introduzidos, pois se mostraram mais eficazes contra organismos de deterioração de madeira (SINGH; SINGH, 2012).

As pesquisas por alternativas abrangem desde substâncias extrativas de plantas resistentes à biodeterioração até subprodutos de processos que eram considerados resíduos; e estas alternativas utilizam como agente protetor à biodeterioração sistemas que inibem um dos fatores que favorecem o desenvolvimento dos organismos biodeterioradores e/ou a toxicidade aos agentes biodeterioradores, conforme será abordado a seguir.

2.1 Extrativos de plantas

Devido à boa resistência natural que algumas espécies apresentam contra organismos de biodeterioração, muitos estudos têm objetivado desenvolver produtos alternativos aos preservativos para madeira, utilizando os extrativos de plantas. Derivados de uma série de plantas e de várias partes da planta, como a casca, madeira, folhas, sementes e frutas, foram examinados por suas propriedades de proteção da madeira em muitos estudos (YANG, 2009). Entre os extrativos de plantas, estão os óleos essenciais de plantas aromáticas (SBEGHEN, 2001; CELOTO *et al.*, 2008); os extratos de plantas venenosas (GOKTAS *et al.*, 2008), e os óleos extraídos das sementes/grãos. E ainda, os extrativos da própria madeira como o tanino, os corantes, os óleos, as resinas, as ceras e os ácidos graxos. Isolados, ou em combinação com solventes e outros aditivos, alguns produtos naturais podem ter bom desempenho na

preservação da madeira (GONZAGA, 2006).

Entre os estudos sobre os extrativos, extratos de folhas de canela têm-se revelado altamente eficaz contra fungos e cupins de madeira e pode potencialmente ser desenvolvido em excelentes conservantes orgânicos (WANG *et al.* 2005; CHENG *et al.* 2006; LIN *et al.* 2007, LI *et al.*, 2008). Wang *et al.* (2005) e Cheng *et al.* (2006) mostraram que os resultados dos testes antifúngicos demonstraram que os óleos essenciais extraídos das folhas da *Cinnamomum osmophloeum*, que é uma das espécies de folhosas indígenas de Taiwan, exibia as atividades antifúngicas necessárias como preservativos para madeira. E, segundo Li *et al.* (2008), o óleo de canela se mostrou altamente eficaz quando utilizado em etanol, mas a sua atividade diminuiu quando misturado com água. A adição de agentes tensoativos à canela combinação de óleo/água não produziu uma solução completamente estável.

Hashim *et al.* (2009) obtiveram resultados promissores na avaliação da resistência dos extratos da folha, frutas, madeira, casca, semente e flor de *Cerbera odollam* à deterioração por fungos e cupins; Jain *et al.* (2011) verificaram a eficácia de extratos metanólicos de folhas e cascas de *Cleistanthus collinus* e *Prosopis juliflora* para inibir o crescimento de fungos da podridão branca e podridão parda.

Inamori *et al.* (1997), Yoshihiko *et al.* (2000), Li *et al.* (2012), Hu *et al.* (2013) verificaram que o produto natural hinokitiol (HK) tinha atividades fungicidas e inseticidas, e sua toxicidade era compatível com o meio ambiente. O HK é extraído do cedro vermelho ocidental e outras árvores cuperáceas. É uma tropolona natural que tem atividades fungicidas e inseticidas e baixa toxicidade. O HK revelou-se eficaz contra fungos de podridão marrom e fungos de podridão branca. Infelizmente, essa descoberta não foi aplicada comercialmente por alto custo.

Syofuna *et al.* (2012) Estudaram extrato de madeira de três espécies de madeira dura a saber, a *Milicia excelsa*, a *Albizia coriaria* e a *Markhamia lutea* que são conhecidas por serem muito resistentes ao ataque de térmitas e à deterioração de fungos para avaliar seu papel como conservantes de madeira em Uganda. Os extrativos obtidos foram utilizados para tratar espécies de toxina de *Pinus caribaea* e *Antiaris*, conhecidas como susceptíveis a térmitas e ataques de fungos. Os blocos tratados foram

então expostos a termitas de *Macrotermes bellicosus* no campo. Observaram que os extratos de madeira utilizados melhoraram a resistência de amostras menos duráveis ao ataque de termitas em 50%. Concluíram que os extrativos de madeira contribuem grandemente para a proteção de espécies de madeira menos duráveis contra o ataque de termitas.

Tascioglu *et al.* (2013) avaliaram a resistência antifúngica de três extratos de plantas a saber: mimosa (*Acacia mollissima*), quebracho (*Schinopsis lorentzii*) e da casca de pinheiro (*Pinus brutia*). Estes extratos foram testados contra dois tipos de fungos da podridão branca (*Trametes versicolor* e *Pleurotus ostreatus*) e dois tipos de fungo da podridão castanha (*Palustris fomitopsis* e *Gloeophyllum trabeum*) durante 16 semanas. Os resultados mostraram as menores taxas de perda de massa (9%) para os extratos de mimosa e de quebracho contra ambos os fungos da podridão branca e marrom. Extrato de casca de pinheiro, por outro lado, parece ser ineficaz contra todas as espécies de fungos testadas, mesmo ao mais alto nível de concentração (12%).

Entre os óleos naturais estudados, o óleo de linhaça é considerado um dos tratamentos naturais de melhor resultado, por ser secativo, proporcionando boa impermeabilidade e proteção. Além do óleo de linhaça isolado (GONZAGA, 2006), estudos tem revelado que combinações com cobre-cromo (TREU *et al.*, 2010), e com boro (LYON *et al.*, 2007) proporciona melhores resultados de proteção, pois diminui a lixiviação dos biocidas incorporados.

Outras fontes de estudo como preservativo para madeira são os óleos extraídos das sementes do neem (*Azadirachta indica* A. Juss) e de mamona (*Ricinus communis*). Todos os produtos à base de neem são completamente naturais, sendo atóxicos para os seres humanos, animais domésticos e ao meio ambiente. Os frutos, sementes, óleo, folhas, cascas e raízes do neem possuem os mais variados usos antissépticos e antimicrobianos. Pesquisas mostram que o óleo de neem é eficaz contra fungos, parasitas, insetos, algumas bactérias e vírus (ARAÚJO *et al.*, 2000; NEVES *et al.*, 2003; MACHADO *et al.*, 2006; RAHHAL *et al.*, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2009; PAES *et al.*, 2010). Já o óleo de mamona tem sido estudado para melhorar a persistência do óleo de neem na madeira, já que, após vinte dias em contato com

o solo, o óleo de neem se deteriora, dificultando seu emprego para o tratamento de madeira, em que os princípios ativos das substâncias empregadas para esta finalidade, devem persistir por longo tempo nas peças tratadas (ARAÚJO *et al.*, 2000; MACHADO *et al.*, 2006; PAES *et al.*, 2007; PAES *et al.*, 2010).

Venmalar e Nagaveni (2005) verificaram que combinações de cobre com óleo de neem e cobre com líquido da castanha do caju (LCC) apresentaram resultados promissores na proteção de madeiras contra fungos apodrecedores e cupins.

A casca de muitas espécies de árvores é uma fonte rica de agentes antioxidantes e antimicrobianos, tais como ceras, resinas, taninos e outros extrativos (SINGH; SINGH, 2012). Extratos de cerne de uma ampla gama de espécies de plantas e árvores mostram atividade contra fungos e insetos, e muitos potencialmente podem servir como agentes de proteção da madeira, isoladamente ou em combinação (SEN *et al.*, 2009). Os taninos vegetais ou naturais são extrativos que podem ser encontrados em várias partes das plantas, como madeira (cerne) e casca. Os taninos, em virtude de suas propriedades antifúngicas, vêm sendo testados como alternativas aos imunizantes para madeira. As pesquisas abrangem a eficácia dos taninos, como imunizantes para madeiras, sozinhos (ONUORAH, 2000; VITAL *et al.*, 2001; COSTA *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2005a; BARBOSA *et al.*, 2007); combinados como com outros produtos químicos com eficácia antifúngica consagrada (SEN *et al.*, 2009). Porém, um dos maiores problemas observados com os taninos e seus derivados é que são difíceis de se fixar na madeira após o tratamento, embora tenham sido feitas tentativas para retê-los utilizando aditivos (SINGH; SINGH, 2012).

Ao considerar a casca como uma fonte de biocidas orgânicos, recordar que a bioatividade dos extratos de casca de diferentes fontes varia, como já foi demonstrado em estudos envolvendo a avaliação de propriedades antifúngicas da casca a partir de várias espécies (YANG, 2009). Para o cerne, além da composição química dos produtos extratáveis, a durabilidade do cerne está relacionada com a quantidade e distribuição de produtos extratáveis dentro dos tecidos da madeira. Nas espécies altamente duráveis, os extrativos não só estão presentes em lúmens de células, mas também impregnam paredes e membranas celulares (KLEIST; SCHMITT, 1999;

KIM *et al.*, 2006); e é a combinação da substância química e fatores físicos que determinam a durabilidade das espécies de madeira.

Bultman *et al.* (1991), Bultman *et al.* (1993) e Nakayama *et al.* (2001) estudaram o potencial preservativos para madeira contra brocas marinhas, cupins e fungos da resina extraída da guaiúle (*Parthenium argentatum*). Para regiões de cultivo desta espécie (semi-áridas do sudeste dos Estados Unidos), é uma alternativa viável, já que esta resina é um subproduto do processo de extração da borracha do arbusto guaiúle, para produção de um látex hipoalergênico.

Já, as características de ceras naturais extraídas de folhas e casca de pinheiro Aleppo foram estudadas por Passialis e Voulgaridis (1999); as amostras de madeira tratadas com estas ceras apresentaram propriedades hidrofóbicas, sendo que os extratos da casca mostraram maior hidrofobicidade do que os extratos das folhas.

Brocco *et al.* (2017) avaliaram o potencial de conservação de extratos de enxertos de teca (*Tectona grandis*) contra fungos de podridão parda e branca. Os resíduos foram obtidos no processamento mecânico de madeira de teca de 20 anos e foram utilizados para realizar extrações em água quente e etanol absoluto. Verificaram que o uso de resíduos de enxerto de teca como alternativa natural aos conservantes de madeira convencionais mostra resultados promissores, porém precisa ser profundamente estudado.

O efeito conservante do extrato tânico extraído da *Acacia mearnsii* foi investigado por Silveira *et al.* (2017). Os autores compararam o efeito preservativo alguns do extrato de tanino conservante à base de CCB (Borato de cobre cromado); verificaram que o extrato tânico apresentou efeitos semelhantes às do CBB, isto é, aumentaram significativamente a resistência biológica do material, que começou a ser classificada como muito resistente ao fungo. Em geral, os resultados sugerem que o tanino pode ser considerado como um produto conservante natural potencial.

2.2 Subprodutos de processos

Outros produtos que tem sido pesquisado nesta área são alguns resíduos e/ou subprodutos

gerados em processos produtivos como:

- A okara enzimática hidrolisada (OK) que é um lixo orgânico produzido a partir da fabricação do leite de soja e do tofu;
- A quitosana que é um subproduto das indústrias de processamento de crustáceos (camarão, krill, caranguejo e lagosta);
- Os resíduos de destilação a vapor de Aniba rosaeodora;
- O *Tall Oil* que é encontrado e extraído do licor residual do processo de cozimento Kraft de produção de papel e celulose.

Ahn *et al.* (2008) e Ahn *et al.* (2010) obtiveram resultados promissores quanto ao desenvolvimento de preservantes para madeira rentáveis e ambientalmente favoráveis, formulado com okara enzimática hidrolisada (OK), que é um lixo orgânico produzido a partir da fabricação do leite de soja e do tofu, combinado com outros produtos como o cloreto de cobre, borato de sódio ou hidróxido de amônia.

Pesquisas também apontam que a quitosana tem provado minimizar o ataque dos fungos, no entanto, poucos estudos têm sido realizados sobre a aplicação de quitosana para madeira (MAOZ; MORREL, 2004; EIKENES *et al.*, 2005; TORR *et al.*, 2006; SINGH *et al.*, 2008; TREU *et al.*, 2009; SATTOLO *et al.*, 2010; EL-GAMAL *et al.*, 2016). Conforme os autores, a quitosana é um polissacarídeo de ocorrência natural, atóxico, comestível e biodegradável, de baixo custo, que tem sido encontrado em uma ampla variedade de fontes naturais (crustáceos, fungos, insetos, anelídeos, moluscos, celenterados, etc). É normalmente um subproduto das indústrias de processamento de crustáceos (camarão, krill, caranguejo e lagosta). Segundo Sattolo *et al.* (2010), o efeito fungicida da quitosana está bem documentado na literatura, sendo o modelo mais aceito o relacionado à natureza poliacetônica do polissacarídeo que interage com sítios aniônicos das paredes celulares dos fungos. Tal interação é mediada por forças eletrostáticas, causando alterações na permeabilidade das membranas celulares e instabilidade osmótica. E ainda, El-Gamal *et al.* (2016) verificaram que o crescimento de fungos nas amostras de madeira tratada diminuiu com o aumento da concentração de quitosana. Assim, demonstrou-se que o quitosano impediu o crescimento de fungos, e seu uso poderia ser recomendado para a

proteção de artefatos de madeira arqueológicos.

Amusant *et al.* (2012) investigara o resíduo gerado na obtenção do óleo essencial da *Aniba rosaeodora* obtido pelo processo de destilação à vapor. A *Aniba rosaeodora* é uma planta perene de crescimento lento da família Lauraceae. O óleo essencial obtido a partir da madeira tem um aroma característico e é um ingrediente importante nos perfumes mais caros. Os autores focaram este estudo na valorização do resíduo obtido pela extração de óleo essencial e verificaram que os extratos foram ativos *in vitro* contra os fungos de podridão brancos e castanhos o que permitem propor esses extrativos como agente conservante da madeira.

Outro subproduto com potencialidade como agente de proteção na madeira que tem sido considerado promissor é o *Tall Oil*. Este subproduto é encontrado e extraído do licor residual do processo de cozimento Kraft de produção de papel e celulose, conhecido como “licor negro” e considerado um dos óleos naturais, de fonte renovável, mais baratos do mercado mundial, pois é um produto gerado industrialmente, não dependendo de intempéries climáticas e do solo, mas sim da produção de celulose e papel kraft. (HYVÖNEN *et al.*, 2006).

Investigações feitas com *Tall Oil* indicam o seu potencial como agentes protetor da madeira e pode ser destilado para vários tipos de *Tall Oil* com diferentes composições químicas, sendo os principais produtos comerciais do CTO, os ácidos graxos de *Tall Oil* (TOFA), Destilados de *Tall Oil* (DOT) e o Breu de *Tall Oil* (TOR). E tanto o CTO como derivados tem potencialidade como preservante para madeira. Jermer *et al.* (1993), Paajanen e Ritschkoff (2002), Alfredsen *et al.* (2004), Vähöja *et al.*, 2005, Hyvönen *et al.* (2006), Temiz *et al.* (2008), Koski (2008), Anita *et al.* (2014), Durmaz *et al.* (2015) e Sivrikaya e Can (2016) focaram seus estudos em desenvolver alternativas aos preservantes atuais utilizando o *Tall Oil*. Em geral, indicam que o efeito preventivo do *Tall Oil* está provavelmente relacionado com as propriedades hidrofóbicas.

Jermer *et al.* (1993) testaram o efeito de derivados de *Tall Oil* contra a degradação biológica, e os comparou com conservantes em uso corrente, como o CCA e o creosoto. Obtiveram resultados mostrando que os dois derivados de *Tall Oil* podem ser quase tão eficazes como CCA e creosoto.

Paajanen e Ritschkoff (2002) mostraram que

o *Tall Oil* em bruto aplicado em amostras de verniz não produziu zona de inibição sobre o meio de crescimento, assim, o efeito inibidor do *Tall Oil* não é causado por toxicidade aos fungos. O mais provável é que o efeito preventivo está relacionado à hidrofobicidade. Com base na eficácia dos produtos de *Tall Oil*, ser devido principalmente a hidrofobicidade, a ideia é que reduzindo o teor de umidade da madeira, o crescimento de fungos é limitado.

Alfredsen *et al.* (2004) testaram a eficácia de quatro derivados de *Tall Oil* em ensaios de taxas de crescimento dos fungos de podridão parda *Coriolus versicolor* e de podridão parda *Poria placenta* em papel filtro e em mini-blocos de madeira de *Pinus sylvestris* L. Esperava-se que a eficácia do *Tall Oil* testado estivesse relacionada com a composição química dos óleos. Isto foi confirmado no ensaio de papel de filtro, onde o aumento da eficácia foi relativamente proporcional com as quantidades crescentes de ácidos resínicos. No entanto, esse padrão não foi encontrado para o ensaio de mini-bloco. O efeito protetor do *Tall Oil* em madeira, portanto, parece estar mais relacionado às suas propriedades hidrofóbicas do que às suas propriedades fungicidas.

Hyvönen *et al.* (2006) e Koski (2008) investigaram a eficiência, em repelir água, do *Tall Oil* em bruto e emulsionado em água. Tratamentos com *Tall Oil* reduz a absorção de água do alburno de pinho. E, os tratamentos do *tall oil* em emulsão mostraram que a eficiência, em comparação com o CTO, pode ser alcançada. A técnica de emulsão é um método potencial de diminuir a quantidade de óleo necessária para proteger a madeira de absorção de água por capilaridade.

Temiz *et al.* (2008) verificaram o potencial de quatro produtos derivados do *Tall Oil* disponíveis comercialmente, testados separadamente e combinados, com duas concentrações de ácido bórico (1 e 2%) frente à resistência ao ataque de dois fungos de podridão parda. Os resultados obtidos mostraram que os derivados de *Tall Oil* em combinação com ácido bórico são promissores como preservantes de madeira, uma vez que combinam efeitos fungicida e repelência a água. Os testes de resistência à degradação indicaram que apenas a impregnação com *Tall Oil*, sem a presença do ácido bórico, não foi eficaz para proteger a madeira contra os fungos testados. As amostras com ácido bórico numa concentração de 2%, combinados com o

derivado de *Tall Oil* que consiste de 90% de ácidos mostrou o melhor desempenho em relação a dois fungos de podridão parda, com uma perda de massa inferior a 3%.

Vähöja *et al.* (2005) focaram seus estudos na determinação da biodegradação de diferentes produtos de *Tall Oil* e do óleo de linhaça em águas subterrâneas obtendo informações preliminares sobre seus efeitos ambientais. Obtiveram resultados promissores, mostrando que os produtos de *Tall Oil* e do óleo de linhaça são moderadamente biodegradáveis, não tóxicos ao meio ambiente avaliado.

Anita *et al.* (2014) e Durmaz *et al.* (2015) utilizaram o *Tall Oil Crude* (CTO) como agente protetor a biodeterioração. Anita *et al.* (2014) verificaram que a resistência a biodeterioração da madeira Jabon (*Anthocephalus cadamba* Miq.), melhorou ao ataque de fungos de podridão branca e parda em relação a amostra de madeira não tratada. Os resultados obtidos mostraram que o processo de imersão de madeira de Jabon no CTO durante 60 minutos demonstrou a maior retenção. As perdas de peso sofridas pela madeira Jabon não conservada e preservada foram de 55,19% a 55,67% e de 6,64% a 12,78%, respectivamente. Já, Durmaz *et al.* (2015) constataram o aumento da durabilidade do alburno do pinheiro escocês (*Pinus sylvestris* L.) ao ataque do fungo de podridão parda e afirmam que os produtos de degradação de hidratos de carbono, resina e ácidos gordos, extrativos, e os materiais inorgânicos no *tall oil* inibem a atividade fúngica.

Sivrikaya e Can (2016) constataram que a madeira tratada com *tall oil* pode proporcionar alguma redução na absorção de água e aumentar a resistência à decomposição. Nesta pesquisa, o CTO foi dissolvido em etanol a concentrações de 5, 10 e 15% no tratamento de pinho escocês. Utilizaram corantes, óxido de ferro e ascorbato de sódio como aditivos em 0,5%. Os melhores resultados foram obtidos com 10% de CTO e óxido de ferro.

2.3 Sais de boro

Sais de boro têm baixa toxicidade em mamíferos, mas eles são muito eficazes contra a maioria das pragas de madeira, como fungos e insetos. Os boratos são considerados mais eficazes do que os preservantes a base de cobre

e zinco, mas o seu uso é limitado devido à sua difusibilidade e alta lixiviação. Esta é a principal razão pela qual o boro não pode ser aplicado para uso ao ar livre sem aditivos ou revestimentos de superfície, que reduzem a lixiviação de boro (LESAR *et al.*, 2009). Os dados sobre a lixiviação de boratos foram obtidos ao longo dos últimos 50 anos. A conclusão é de que boratos inorgânicos fornecem proteção a longo prazo para a madeira estrutural. A perda de boratos ocorre a um grau grave apenas quando a madeira permanece úmida durante longos períodos (OBANDA *et al.*, 2008).

Para aumentar a utilização de compostos de boro como conservantes de madeira ambientalmente benignos, sistemas de fixação tem sido pesquisados para limitar ou reduzir a lixiviação de boro. Algumas tentativas têm sugerido limitar a penetração de água em combinações com agentes hidrofóbicos (BAYSAL *et al.*, 2006; KARTAL *et al.*, 2007; LYON *et al.*, 2007; TEMIZ *et al.*, 2008). A adição de agentes hidrófobos tem sido considerada com eficiência, e os óleos vegetais ou naturais, e ainda óleos derivados de ácidos graxos possuem a característica principal de repelência à água (LYON *et al.*, 2007). Outra tentativa para aumentar a fixação do boro na madeira, tem sugerido a complexação do ácido bórico em sistemas reticulados de taninos (THÉVENON *et al.*, 2010; TONDI *et al.*, 2012).

CONCLUSÕES:

A procura por alternativas aos preservativos atuais tem sido eficiente, porém não eficaz, ou seja, ainda não foi encontrada uma alternativa viável para os produtos já existentes. Com base em diversos estudos, a procura por um preservante para madeira pode ser dividida em extrativos de plantas e subprodutos de processos. A exigência por processos sustentáveis baseados em produtos ambientalmente corretos é iminente. Conforme as investigações, existem diversas alternativas que abrangem desde extrativos de plantas até subprodutos de processos. As alternativas descritas podem ser utilizadas com fungicidas já consagrados, porém lixiviáveis, como os sais de boro. A escolha deve levar em consideração a tríade custo x benefício x meio ambiente, e ser eficaz na proteção da madeira contra a biodeterioração.

REFERÊNCIAS:

1. AHN, S. H.; OH, S. C.; CHOI, I.; HAN, G.; JEONG, H.; KIM, K.; YOON, Y.; YANG, I. Environmentally friendly wood preservatives formulated with enzymatic-hydrolyzed okara, copper and/or boron salts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 604-611, 2010.
2. AHN, S. H.; OH, S. C.; CHOI, I.; KIM, K.; YANG, I. Efficacy of wood preservatives formulated from okara with copper and/or boron salts. **Journal Wood Science**, v. 54, p. 495-501, 2008.
3. ALFREDSEN, G.; FLAETE, P. O.; TEMIZ, A.; EIKENES, M.; MILITZ, H. Screening of the efficacy of tall oils against Wood-decaying fungi. **The international research group on wood preservation. IRG/WP 04-30354**, 2004.
4. AMUSANT, N.; DIGEON, A.; HOÜEL, E.; BEAUCHÉNE, J. Antifungal activity of wood extractives from waste products of steam distillation of *Aniba rosaeodora*. **Proceedings IRG Annual Meeting. IRG/WP 12-10779**. Poster paper prepared for the 43rd IRG Annual Meeting - Kuala Lumpur, Malaysia, May 2012. Disponível em: https://agritrop.cirad.fr/569881/1/document_569881.pdf.
5. ANITA, S. H.; FATRIASARI, W.; ZULFIANA, D. Utilization of biopulping black liquor as preservative to fungal attack on jabon wood (*Anthocephalus cadamba* Miq.). **Teknologi Indonesia**, n.37, v.3, p. 147-153, 2014.
6. ARAÚJO, L. V.; RODRIGUEZ, L. C. E.; PAES, J. B. Características físico-químicas e energéticas da madeira de nim indiano. **Scientia Forestalis**, n. 57, p. 153-159, jun. 2000.
7. BARBOSA, A. P.; NASCIMENTO, C. S.; MORAIS, J. W. Estudos de propriedades antitermíticas de extratos brutos de madeira e casca de espécies florestais da Amazônia central, Brasil. **Acta Amazonica**, v.37, n.2, p. 213-218, 2007.
8. BAYSAL, E.; SONMEZ, A.; COLAK, M.; TOKER, H. Amount of leachant and water absorption levels of wood treated with borates and water repellents. **Bioresource Technology**. v. 97, p. 2271-2279, 2006.
9. BROCCO, V. F.; PAES, J. B.; COSTA, L. G. da; BRAZOLIN, S.; ARANTES, D. C. Potential of teak heartwood extracts as a natural wood preservative. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, Part 4, p. 2093-2099, 2017.
10. BULTMAN, J. D.; GILBERTSON, R. L.; ADASKAVEG, J.; AMBURGEY, T. L.; PARIKH, S. V.; BAILEY, C. A. The efficacy of guayule resin as a pesticide. **Bioresource Technology**, n. 35, p. 197-201, 1991.
11. BULTMAN, J. D.; SCHLOMAN, W. W. The leachability of guayule resin from treated wood. **Industrial Crops and Products**, n. 2, p. 33-37, 1993.
12. CELOTO, M. I. B.; PAPA, M. F. S.; SACRAMENTO, L. V. S.; CELOTO, F. J. Atividade antifúngica de extratos de plantas a *Colletotrichum gloeosporioides*. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 30, n. 1, p. 1-5, 2008.
13. CHENG, S. S.; LIU, J. Y.; HSUI, Y. R.; CHANG, S. T. Chemical polymerization and antifungal activity of essential oils from leaves of different provenances of indigenous cinnamon (*Cinnamomum osmophoeum*). **Bioresour Technology**, n. 97, p. 306-312, 2006.
14. COSTA, A. F.; SILVA, G. F.; ESCUDEIRO, M. C. Estudo comparativo entre produtos químicos preservantes e licores pirolenhosos na inibição de fungos emboloradores. **Brasil Florestal**, n. 75, jan. 2003.
15. COSTA, F.; VALE, A. T.; GONZALEZ, J. C.; SOUZA, F. D. M. Durabilidade de madeiras tratadas e não tratadas em campo de apodrecimento. **Floresta e Ambiente**, v.12, n.1, p. 07 - 14, 2005.
16. DURMAZ, S.; ERISIR, E.; YILDIZ, U. C.; KURTULUS, O. C. Using Kraft Black Liquor as A Wood Preservative. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**. n. 195, p. 2177 - 2180, 2015.
17. EIKENES, M.; ALFREDSEN, G.; CHRISTENSEN, B. E.; MILITZ, H.; SOLHEIM, H. Comparison of chitosans with different molecular weights as possible wood preservatives. **Journal Wood Science**, n. 51, p. 387-394, 2005.
18. EL-GAMAL, R.; NIKOLAIVITS, E.; ZERVAKIS, G. I.; ABDEL-MAKSOU, G.; TOPAKAS, E.; CHRISTAKOPOULOS, P. The use of chitosan in protecting wooden artifacts from damage by mold fungi. **Electronic Journal of Biotechnology**. n.

- 24, p. 70-78, 2016.
19. GOKTAS, O.; MAMMADOV, R.; DURU, M. E.; OZEN, E. A research on the usage of extracts from a poisonous plant (*Ornithogalum alpigenum Spapf*) as a wood preservative. **Abstracts / Journal of Biotechnology**, n. 136S, p. S672, 2008.
 20. GONZAGA, A. L. **Madeira: uso e conservação**. Brasília, DF: IPHAN / MONUMENTA. 246 p., 2006.
 21. GORGIJ, R.; TARMIAN, A.; KARIMI, A. N. Effect of chitosan on the mold resistance of wood and its surface properties. **International Journal of Lignocellulosic Products**. n. 1, v. 1, p. 39-49, 2014.
 22. HASHIM, R.; BOON, J. G.; SULAIMAN, O.; KAWAMURA, F.; LEE, C. Y. Evaluation of the decay resistance properties of *Cerbera odollam* extracts and their influence on properties of particleboard. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 63, p. 1013-1017, 2009.
 23. HYVÖNEN, A.; PILTONEN, P.; NIINIMÄKI, J. Tall oil/water – emulsions as water repellents for scots pine sapwood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, n. 64, p. 68-73, 2006.
 24. HU, J.; SHEN, Y.; PANG, S.; GAO, Y.; XIAO, G.; LI, S.; XU, Y. Application of hinokitiol potassium salt for wood preservative. **Journal of Environmental Sciences**. v. 25 (Suppl.), p. S32–S35, 2013.
 25. INAMORI, Y.; MURO, C.; SAJIMA, E.; KATAGIRI, M.; OKAMOTO, Y.; TANAKA, H. Biological activity of purpurogallin. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 61, n.5, p. 890–892, 1997.
 26. JAIN, S. H.; NAGAVENI, H. C.; VIJAYALAKSHMI, G. Effect of leaf and bark extracts of *Cleistanthus collinus* (Benth. & Hook) and *Prosopis juliflora* (Sw.) DC in combination with inorganic compounds against wood decay fungi. **Journal Indian Academy of Wood Science**, v.8, n.2, p. 198-200, 2011.
 27. JERMER J.; BERGMAN Ö.; NILSSON T. Fungus cellar and field tests with tall oil derivatives. Final report after 11 years' testing. The international research group on wood preservation. **Anais...** 24th Annual Meeting in Orlando, Florida, USA, 16-21 May. 1993.
 28. KARTAL, S.N.; HWANG, W.J.; YAMAMOTO, A.; TANAKA, M.; MATSUMURA, K.; IMAMURA, Y. Wood modification with a commercial silicon emulsion: effects on boron release and decay and termite resistance. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 60, p.189–196, 2007.
 29. KIM, Y. S.; SINGH, A. P.; WONG, A. H. H.; EOM, T. J.; LEE, K. H. Micromorphological and chemical characteristic of Cengal (*Neobalanocarpus heimii*) heartwood decayed by soft rot fungi. **Journal Wood Science Technology**, n.34, p. 68–77, 2006.
 30. KLEIST, G.; SCHMITT, U. Evidence of accessory compounds in vessel walls of Sapelli heartwood (*Entrandrophragma cylindricum*) obtained by transmission electron microscopy. **Holz Roh Werkst**, n. 57, p. 93–95, 1999.
 31. KOSKI, A. **Applicability of crude tall oil for wood protection**. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Processos e de Engenharia Ambiental - Faculdade de Tecnologia - Universidade de Oulu, Finlândia, 2008.
 32. LESAR, B.; KRALJ, P.; HUMAR, M. Montan wax improves performance of boron-based Wood preservatives. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 63, p. 309-310, 2009.
 33. LI, S.; FREITAG, C. M.; MORRELL, J. J.; OKABE, T. Antifungal effects of hinokitiol and its sodium salt for wood protection. **Bioresources**. v. 7, n. 4, p. 5312–5318, 2012. Disponível em: http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_07_4_5312_Li_Antifungal_Effect_Hinokitiol_Wood_Protection/1775.
 34. LIN, C. Y.; WU, C. L.; CHANG, S. T. Evaluating the potency of cinnamaldehyde as a natural wood preservative. **The international research group on wood preservation**. IRG/WP 07-30444, 2007.
 35. LYON, F.; THEVENON, M. F.; HWANG, W. J.; IMAMURA, Y.; GRIL, J.; PIZZI, A. Effect of an oil heat treatment on the leachability and biological resistance of boric acid impregnated wood. **Annals of Forest Science**, n. 64, p. 676-678, 2007.
 36. MACHADO, G. O.; CALIL JÚNIOR., C.; POLITO, W.; PAWLICKA, A. Preservante

- natural de madeira para uso na construção civil – óleo de neem. **Minerva**, v. 3, n.1, p. 1-8, jan./jun. 2006.
37. MAOZ, M.; MORREL, J. J. Ability of chitosan to limit wood decay under laboratory conditions. **The international research group on wood protection**. IRG/WP 04-30339, 2004.
 38. MENDES, A. S.; ALVES, M. V. S. **A degradação da madeira e sua preservação**. Brasília, IBDF/DPq-LPF, 1988.
 39. NAKAYAMA, F.S.; VINYARD, S. H.; CHOW, P.; BAJWA, D.S.; YOUNGQUIST, J. A.; MUEHL, J. H.; KRZYSIK, A. M. Guayule as a wood preservative. **Industrial Crops and Products**, n. 14, p. 105-111, 2001.
 40. NEVES, B. P.; OLIVEIRA, I. P.; NOGUEIRA, J. C. M. Cultivo e utilização do nim indiano. **Circular técnica – Embrapa**, n. 62, Santo Antônio de Goiás/GO, dez. 2003.
 41. OBANDA, D.N.; SHUPE, T. F.; BARNES, H. M. Reducing leaching of boron-based wood preservatives – A review of research. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 7312-7322, 2008.
 42. OLIVEIRA, J. T. S.; SOUZA, L. C.; LUCIA, R. M. D.; JÚNIOR, W. P. S. Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, v. 29, n. 5, p. 819-826, 2005a.
 43. OLIVEIRA, J. T.; TOMASELLO, M.; SILVA, J. de C. Resistência natural de sete espécies de eucalipto ao apodrecimento. **Revista Árvore**, v. 29, n. 6, p. 993-998, 2005b.
 44. PAAJANEN, L., RITSCHKOFF, A.C. Effect of crude tall oil, linseed oil and rapeseed oil on the growth of decay fungi. **The International Research Group on Wood Preservation**, IRG/WP 02-30299, 2002.
 45. PAES, J. B. Resistência natural da madeira de *Corymbia maculata* (Hook.) K.D.Hill & L.A.S. Johnson a fungos e cupins xilófagos, em condições de laboratório. **Revista Árvore**, v. 26, n.6, p. 761-767, 2002.
 46. PAES, J. B.; MORESCHI, J. C.; J. G. LELLES. Avaliação do tratamento preservativo de moirões de *Eucalyptus viminalis* Lab. e de bracinga (*Mimosa scabrella* Benth.) pelo método de substituição de seiva. **Ciência Florestal**, v.15, n.1, p. 75-86. 2005.
 47. PAES, J. B.; DINIZ, C. E. F.; MARINHO, I. V.; LIMA, C. R. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro. **Cerne**, v.13, n.2, p. 160-169, abr./jun. 2007.
 48. PAES, J. B.; DE SOUZA, A. D.; DE LIMA, C. R.; NETO, P. N. de M. Eficiência dos óleos de nim e mamona contra cupins xilófagos em ensaio de alimentação forçada. **Cerne**, v.16, n.1, p. 105-113, jan./mar. 2010.
 49. PASSIALIS, C. N.; VOULGARIDIS, E. V. Water repellent efficiency of organic solvent extractives from Aleppo pine leaves and bark applied to wood. **Holzforschung**, v. 53, n. 2, p. 151–155, 1999.
 50. RAHHAL, M. M. H.; ISMAIL, I. A.; RAHMOU, A. A. Efficacy of repeated spray of neem oil for control of gray mold disease of lentil plants caused by *Botrytis cinerea* and on some of the chemical components of lentil seeds. **Journal of Pest Control and Environmental Sciences**, v. 15, n. 1 p. 43-67, 2007.
 51. RODRIGUES, M.; PAIVA, R.; NOGUEIRA, R. C.; MARTINOTTO, C.; SILVA JR, J. M. Morfogênese *in vitro* de nim a partir de explantes cotiledonares. **Revista Árvore**, v. 33, n. 1, p. 21-26, 2009.
 52. SATTOLO, N. M. S.; BRITTO, D. de; ASSIS, O. B. G. Quitosana como fungicida em madeiras *Pinus* sp. empregadas na confecção de caixas “K”. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 13, n. 2, p. 128-132, abr./jun. 2010.
 53. SBEGHEN, A. C. **Potencialidades de utilização de óleos essenciais de plantas aromáticas para controle de *Cryptotermes brevis***. 2001. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2001.
 54. SILVEIRA, A. G. da; SANTINI, E. J.; KULCZYNSKI, S. M.; TREVISAN, R.; WASTOWSKI, A. D.; GATTO, D. A. Tannic extract potential as natural wood preservative of *Acacia mearnsii*. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, n. 89, v. 4, p. 3031-3038, 2017.
 55. SINGH, P. M.; ANAYA, A. Effect of wood species on corrosion behavior of carbon steel and stainless steels in black liquors.

- Corrosion Science**, n. 49, p. 497–509, 2007.
56. SINGH, T.; SINGH, A. P. A review on natural products as wood protectant. **Wood Science Technology**, n. 46, p. 851–870, 2012.
57. SINGH, T.; VESENTINI, D.; SINGH, A. P.; DANIEL, G. Effect of chitosan on physiological, morphological, and ultrastructural characteristics of wood-degrading fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n. 62, p. 116-124, 2008.
58. SIVRIKAYA, CAN, A. Effect of weathering on wood treated with tall oil combined with some additives. **Maderas. Ciencia y tecnología** n. 18, v.4, p. 723-732, 2016.
59. SYOFUNA, A.; BANANA, A. Y.; NAKABONGE, A. Y. Efficiency of natural wood extractives as wood preservatives against termite attack. **Maderas. Ciencia y tecnología**. v. 14, n. 2, p. 155 – 163, 2012.
60. TASCIOGLU, C.; YALCIN, M.; SEN, S.; AKCAY, C. Antifungal properties of some plant extracts used as wood preservatives. **International Biodeterioration & Biodegradation**. n. 85, p. 23-28, 2013.
61. TEMIZ, A.; ALFREDSEN, G.; EIKENES, M.; TERZIEV, N. Decay resistance of Wood treated with boric acid and tall oil derivates. **Bioresource Technology**, n.99, p. 2102.
62. THÉVENON, M. F.; TONDI, G.; PIZZI, A. Environmentally friendly wood preservative system based on polymerized tannin resin-boric acid for outdoor applications. **Maderas: Ciencia y Tecnología**, v. 12, n.3, p. 253-257, 2010.
63. TONDI, G.; WIELAND, S.; WIMMER, T.; THEVENON, M. F.; PIZZI, A.; PETUTSCHNIGG, A. Tannin-boron preservatives for wood buildings: mechanical and fire properties. **European Journal of Wood and Wood Products**, n. 70, p. 689-696, 2012.
64. TORR, K. M.; SINGH, A. P.; FRANICH, R.A. Improving stiffness of lignocellulosics through cell wall modification with chitosan melamine co-polymers. **New Zealand Journal of Forestry Science**, n.36, p. 87–98, 2006.
65. TREU, A.; LARNOY, E.; MILITZ, H. Leaching of new environmental friendly wood protection agents. In: BERGSTEDT, A. 5., 2009, Copenhagen: Denmark. **Anais...** 75 Proceedings of the 5th meeting of the Nordic-Baltic Network in Wood Material Science and Engineering, n. 43, p. 33-40, 2009.
66. VÄHÄOJA, P.; PILTONEN, P.; HYVÖNEN, A. NIINIMÄKI; JALONEN, J.; KUOKKANEN, T. Biodegradability studies of certain wood preservatives in groundwater as determined by the respirometric bod oxitop method. **Water, Air and Soil Pollution**, n. 165, p. 313-324, 2005.
67. VENMALAR, D.; NAGAVENI, H. C. Evaluation of copperised cashew nut shell liquid and neem oil as wood preservatives. **The International Research Group on Wood Preservation**, IRG/WP 05-30368, 2005.
68. WANG, S. Y.; CHEN, P. F.; CHANG, S. T. Antifungal activities of essential oils and their constituents from indigenous cinnamon (*Cinnamomum osmophloeum*) leaves against wood decay fungi. **Bioresour Technology**, n. 96, p. 813 – 818, 2005.
69. YANG, D. Q. Potential utilization of plat and fungal extracts for wood protection. **Forest Products Journal**, n. 59, p. 97 – 103, 2009.
70. YOSHIHIKO, I.; YOSHIKAZU, S., YASUHIRO, M.; MITSUNOBU, S.; MASAOKI, S.; YUKO, K. Antifungal activity of hinokitiol-related compounds on wood-rotting fungi and their insecticidal activities. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, v. 23, n. 8, p. 995–997, 2000.



AVALIAÇÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO NO ENSAIO DE DUREZA BRINELL: GUM E MÉTODO DE MONTE CARLO



MEASUREMENT UNCERTAINTY EVALUATION OF BRINELL HARDNESS TEST: GUM AND MONTE CARLO METHOD

TREVISAN, Lisiane^{1*}; FABRICIO, Daniel Antonio Kapper²

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – IFRS, Campus Farroupilha
Av. São Vicente 785, CEP 95180-000, Farroupilha – RS, Brasil
(fone: +55 54 3260.2400)

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina – IFSC, Campus Chapecó
Av. Nereu Ramos, 3450-D, CEP 89813-000, Chapecó – SC, Brasil
(fone: +55 49 3313.1245)

* Autor correspondente
e-mail: Lisiane.trevisan@farroupilha.ifrs.edu.br

Received 12 June 2000; received in revised form 14 March 2018; accepted 16 March 2018

RESUMO

O ensaio de dureza Brinell é um dos ensaios mecânicos mais utilizados pela indústria para garantir a qualidade de processos metalúrgicos. Com base nos valores medidos, é necessária a descrição dos valores de incerteza de medição associados ao método matemático utilizado. Assim, o valor da incerteza de medição descreve a confiabilidade nos resultados obtidos experimentalmente. A metodologia do cálculo da incerteza de medição pode ser realizada de várias formas, sendo o método descrito pelo ISO GUM o mais utilizado pelos laboratórios acreditados pela norma ISO/IEC 17025. Este artigo tem como objetivo principal comparar valores de incerteza de medição obtidos com base em diferentes fontes de incerteza utilizadas na avaliação da incerteza de medição para dois laboratórios brasileiros acreditados pela Cgcre/INMETRO. Além disso, também serão mostrados os valores de incerteza obtidos pelo método GUM e pelo método de Monte Carlo. Os resultados mostram que não há grande variação nos valores de incerteza de medição em função do método matemático utilizado.

Keywords: *Incerteza de Medição, Brinell, Monte Carlo.*

ABSTRACT

The Brinell hardness test is one of the most used mechanical tests in the industry to assure the quality of metallurgical processes. Based on the measured values, it is necessary to describe the measurement uncertainty values associated with the mathematical method used. Thus, measurement uncertainty values describe the reliability of the experimental results. The calculation of measurement uncertainty can be performed in several ways, and the method described by ISO/GUM is the most used by ISO/IEC 17025 accredited laboratories. The main objective of this work is to compare measurement uncertainty values based on different sources of uncertainty used in the measurement uncertainty evaluation for two Brazilian laboratories accredited by Cgcre/INMETRO. In addition, uncertainty values obtained by the GUM method and by the Monte Carlo method were compared. The results show that there is no great variation in the measurement uncertainty values as a function of the mathematical method used.

Keywords: *Measurement uncertainty, Brinell, GUM, Monte Carlo.*

INTRODUCTION

The Brinell hardness is one of the most used mechanical tests because it is a simple test in which a load is applied through a steel sphere where an indentation is demarcated on the surface of the sample [1]. The hardness value in the Brinell scale (HB) is related to three parameters through a mathematical equation: test force applied, indenter diameter and indentation diameter [2].

Several factors justify the evaluation of measurement uncertainty in the field of testing and calibration. Through the uncertainty value, it is possible to verify the reliability of the results, allowing the approval within the tolerance limits specified by the customer. At this stage, the accreditation of the laboratory with the certification bodies is fundamental to assure reliable average values and measurement uncertainty.

The Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) [3] was elaborated in order to harmonize the methodologies used by metrological laboratories for the evaluation of uncertainty in measurement, as well as to serve as a guide for easy understanding and implementation in the different areas of metrology [4].

The GUM presents a methodology for the evaluation of measurement uncertainty based on the Law of Propagation of Uncertainty (LPU), and the characterization of the output quantity through a normal (Gaussian) distribution or a weighted Student's distribution [5].

The GUM uncertainty framework begins on the mathematical definition between the measurand Y and the input quantities X_i , that is, $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$, where f represents the measurement model. The standard uncertainty associated with each input quantity is evaluated and included in the measurand through the Law of Propagation of Uncertainty, Equation 1 [5-6].

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (\text{Eq.1})$$

In Equation 1, $u_c(y)$ stands for the combined standard uncertainty; $\partial f/\partial x_i$ represents the sensitivity coefficients for each variable,

calculated as partial derivatives from the measurement model in relation to each variable; $u(x_i)$ the standard uncertainties for each variable; and the second term of the equation represents the uncertainty related to the correlation between variables, when it exists.

Finally, expanded uncertainty is calculated by the multiplication of the combined uncertainty to a coverage factor, i.e., $U = K \cdot u_c(y)$, where the coverage factor K is obtained from the degrees of freedom of each input quantity for the desired coverage interval [5-6].

The Monte Carlo method, however, is recommended when the input variables for the uncertainty calculation have arbitrarily high values for measurement models with a high degree of non-linearity and distributions of the input data with complex asymmetries as well as non-Gaussian distributions associated with one of the uncertainty sources [7]. In such cases, the uncertainty estimation by the Monte Carlo method tends to be more representative than the ISO/GUM [8].

Results obtained by the Monte Carlo method depend on the generation of random numbers within the probability distribution determined initially for each input quantity and its implementation in the mathematical function. Based on the mathematical function, the number of iterations is an important factor in obtaining the results, so that the larger the number of iterations, the better the results analysis [9]. It is possible to estimate the number of iterations to produce reliable results based on the desired confidence level, and a number between 105 and 106 is recommended in most cases [10].

It is important to study the probability density functions (PDF) associated to the input quantities when performing Monte Carlo simulations since the behavior of input PDF significantly affects the result, and this definition is one of the first steps in applying the method. The definition of input PDFs must always respect the principle of maximum entropy, in which the wider distribution is always considered depending on the level of information about the input quantity. Some probability distributions commonly used in Monte Carlo simulations are [11]:

- Normal: The user defines the mean (the expected value) and the standard deviation associated to the mean. The values closer to the mean are more likely to occur. This distribution is symmetrical and represents a series of natural

events. Usually applied for uncertainties coming from certificates.

- Uniform: The user sets the maximum and minimum, and all values have the same probability of occurrence in this distribution. This is the most conservative distribution of all.
- Triangular: The user sets the minimum, maximum, and likeliest values. Values near the likeliest value are more probable to occur.
- t-distribution: the user defines the expected value, the standard deviation associated to this value and the number of degrees of freedom used to obtain the values. This distribution is recommended when there is a finite series of indications for the same value.

Albano [12] has performed a study to verify the influence of probability distribution on the results of proficiency tests. Among other factors to study the PDF, an analysis of the kurtosis was performed, which represents a measure of dispersion that characterizes the flatness of the probability density function. Such parameter indicates whether the distribution is platykurtic (flatter than the normal distribution), mesokurtic (as flattened as the normal distribution) or leptokurtic (pointed and more concentrated than the normal). It was concluded that the results of proficiency tests are affected by the kurtosis of the distribution (which depends on the probability distribution), emphasizing the importance of the analysis of the characteristics of the probability distribution chosen even in other fields.

Different methodologies can be used to estimate the measurement uncertainty in testing. Considering that the GUM, based on the propagation of uncertainties, and the Monte Carlo Method, based on the propagation of distributions, are some of the most widespread and used methodologies worldwide, this work will perform a comparative analysis of the calculation of measurement uncertainty through these two methods.

In this work, results of the measurement uncertainty of Brinell hardness test will be obtained from two Brazilian laboratories accredited by Cgcre/Inmetro. It is important to note that each laboratory presents different sources for the measurement uncertainty evaluation. In addition, the measurement uncertainty values will be calculated using the Monte Carlo method and the GUM considering the same sources of uncertainty indicated by

each of the laboratories.

MATERIALS AND METHOD

The metallic material used in this work is a stainless steel SAE 316L, due to their qualities, such as dimensional stability and excellent resistance to corrosion. The SAE 316 L steel has a low carbon content (maximum of 0.03%) when compared to SAE 316 (maximum of 0.08%) [13]. From the same run, 10 specimens were randomly drawn from different bars to minimize the influence of the chemical composition on the hardness values. For each test specimen, 5 measurements were made on the surface planned by the grinding.

The Brinell hardness test has the objective of minimizing the measurement error since the diameter of the penetrator and the printing mark on the surface are used in the calculation. A semiautomatic durometer was used for a sphere of 2.5 mm diameter and load of 187.5 kgf for 15 seconds. The calibration of the durometer was performed with a standard of 207 HB with an expanded uncertainty of 4.5 HB at a 95% confidence level. The measured hardness values are shown in Table 1.

The experimentally measured values will be used for the evaluation of measurement uncertainty in two different Brazilian laboratories accredited by ISO/IEC 17025:2005 [14]. Laboratory A (Lab A) has been accredited by Cgcre/INMETRO since 2010 for mechanical testing (including Brinell hardness), while Laboratory B (Lab B) has been accredited since 2008 for mechanical testing. Monte Carlo method simulations were performed using Crystal Ball[®] software, an Excel supplement [15]. The uncertainty sources used in the measurement uncertainty assessment by the GUM method are described in Tables 2 and 3, with the respective probability distributions determined by the chosen laboratory. These same sources were considered for the measurement uncertainty assessment by the Monte Carlo Method (MCM).

As shown in Tables 2 and 3, the two laboratories chosen for the development of this study consider different sources of uncertainty to evaluate the value of the final measurement uncertainty in relation to the measurand.

Since there is no restriction on the number of uncertainty sources to be considered, the quality management system of each accredited

body can determine which sources will be considered or ignored. It is important to note that the number of uncertainty sources considered does not influence the accreditation and certification process by the national accreditation body.

Otherwise, uncertainty sources neglected by an accredited body can be considered on the other, which can lead to differences in the uncertainty values evaluated. In addition, each test laboratory has its own procedures, equipment and environmental conditions, so that the uncertainty sources considered may be different, just as the uncertainty values themselves may be higher or lower.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The measurement uncertainty values evaluated for each of the laboratories considering the two calculation methods are presented in Table 4. In the case of Monte Carlo simulations, they were performed with 100,000 iterations at a 95% coverage level. In order to determine the uncertainty by the GUM method for both laboratories, the sources were quadratically summed and the square root was extracted, thus determining the combined uncertainty.

The hardness values performed in the test specimens, despite starting from the same run of the steel mill, did not undergo any heat treatment of homogenization in order to reduce the dispersion of the hardness results. It is important to indicate that the variability of the mean value obtained can be considered acceptable depending on the customer/application for which it is intended.

The mean values of the measurand have presented variations between test specimens: between the highest mean value of the measurand and the lowest, the variation is of 12.2 HB for both the mean values calculated using the GUM method and the Monte Carlo method. This value is considerable when calculated as a percentage of the mean value, around 9%.

When analyzing the measurement uncertainty value independently of the mathematical method used, test specimen number 2 has presented a larger measurement uncertainty when compared to the uncertainty value of the other test specimens. This probably occurred due to the considerable value of

standard deviation, because the standard deviation is a considerable uncertainty source in both mathematical methods used in this work.

When analyzing Lab A, the Monte Carlo method presents a small difference in the measurement uncertainty value when compared to the ISO/GUM method. For Lab B, the same behavior occurs in the measurement uncertainty values. Mathematically, the ISO / GUM method considers the uncertainty sources in a more conservative manner, thus projecting larger expanded uncertainty values than the Monte Carlo Method.

By comparing the results for each test specimen individually, there is no significant difference between the values found by the two laboratories or even between the methods, since the uncertainties are large enough to affirm this.

It should be noted that the calculated measurement uncertainty values are representative of this study, for the conditions tested and values used.

CONCLUSIONS

This work was developed with the initial purpose of demonstrating and comparing the measurement uncertainty values for two different Brazilian laboratories accredited by Cgcre/INMETRO in the Brinell hardness test. The objective was reached and the results showed significant differences between laboratories and methods used in the calculation of uncertainty.

It is important to emphasize that the specimens were based on sampling from the same run of the steel mill, submitted to practically the same parameters of cooling and chemical composition, which minimizes the microstructural effects of the stainless steel tested.

It is important to highlight that although the two laboratories studied participate in RBLE (Brazilian Network of Testing Laboratories), these consider different uncertainty sources, which may cause differences in the value of the measurement uncertainty.

In addition, other important results obtained in this work are the measurement uncertainty values obtained by the two most

used mathematical methods in the evaluation of measurement uncertainty, showing that there are small differences when using the same sources but changing the method used to evaluate the measurement uncertainty.

REFERENCES

1. Czichos H, Saito T, Smith L 2011 Handbook of metrology and testing. Springer
2. ASTM E1823 2013 Standard Terminology Relating to Fatigue and Fracture Testing. Pennsylvania
3. ISO/GUM 2003 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. Rio de Janeiro: ABNT, 3rd ed, 120 p
4. Domeneghetti G 2011 A expressão da incerteza de medição em ensaios mecânicos: ISO GUM e Monte Carlo aplicados no ensaio de tração. Dissertation, Instituto Superior Tupy, Joinville
5. JCGM 2008 Evaluation of measurement data: Guide to the expression of uncertainty in measurement
6. Hack P D S, Caten C S T 2012 Measurement uncertainty: literature review and research trends. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, v. 61, n. 8, p. 2116-2124
7. JCGM 2008 Evaluation of measurement data - Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" - Propagation of distributions using a Monte Carlo method
8. Trevisan L, Fabricio D A K, Reguly A 2016 Comparison of uncertainty in fatigue tests obtained by the Monte Carlo method in two softwares. Journal of Physics: Conference Series, v. 733, 012029
9. Cox M G, Dainton M P, Harris, P M 2001 Uncertainty and Statistical Modelling. Software Support for Metrology. Best Practice Guide N°6. National Physical Laboratory, United Kingdom
10. Shahanaghi K, Nakhjiri P 2010 A new optimized uncertainty evaluation applied to the Monte-Carlo simulation in platinum resistance thermometer calibration. Measurement. Vol. 43. p. 901-911
11. Gonçalves D R R, Peixoto R A F 2015 Beneficiamento de escórias na aciaria: Um estudo da viabilidade econômica da utilização dos produtos siderurgia e na construção civil. Revista ABM - Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 71, nov/dez 2015, p. 506-510
12. Albano F 2016 Desenvolvimento de melhorias no processo de provisão de ensaios de proficiência por comparação interlaboratorial. Thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre
13. Callister W 2007 Materials Science and Engineering. 7th ed, New York
14. ISO/IEC 17025 2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, Geneva
15. Couto P R G 2008 A estimativa da incerteza de medição pelos métodos do ISO GUM 95 e de simulação de Monte Carlo. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.

Table 1. Brinell hardness values obtained experimentally.

Test Specimens	Measured values (HB)				
1	143	143	143	148	148
2	138	164	138	143	138
3	143	148	131	143	131
4	131	143	143	148	148
5	143	143	143	143	150
6	143	135	131	135	135
7	143	143	143	135	135
8	150	148	143	150	148
9	131	135	148	143	148
10	143	143	148	150	143

Table 2. Uncertainty sources considered by Lab A.

Uncertainty Source	Measurement Unit	Probability Distribution
Experimental standard deviation	HB	Normal
Uncertainty value from calibration certificate	HB	Normal
Resolution of the rule which measures the diameter of the indentation	mm	Rectangular

Table 3. Uncertainty sources considered by Lab B.

Uncertainty Source	Measurement Unit	Probability Distribution
Reference standard	HB	Normal
Standard deviation of experimental standard	HB	Normal
The standard deviation of the test specimen	HB	Normal
Indicating error of calibration certificate	HB	Rectangular
Error associated to temperature variation	HB	Rectangular
Operator reading error	HB	Triangular
Surface imperfections	HB	Rectangular

Table 4. Measurement uncertainty values obtained from GUM and MCM, presented in HB.

Test Specimen	GUM		MCM	
	Lab A	Lab B	Lab A	Lab B
1	145.0 ± 5.1	145.2 ± 5.7	145.0 ± 5.1	145.2 ± 5.7
2	144.2 ± 14.2	144.4 ± 14.3	144.2 ± 14.2	144.4 ± 14.3
3	139.2 ± 9.5	139.4 ± 9.9	139.2 ± 9.5	139.4 ± 9.9
4	142.6 ± 8.7	142.8 ± 9.1	142.6 ± 8.7	142.8 ± 9.1
5	144.4 ± 5.3	144.6 ± 6.0	144.4 ± 5.3	144.6 ± 6.0
6	135.8 ± 6.2	136.0 ± 6.8	135.8 ± 6.2	136.0 ± 6.8
7	139.8 ± 6.2	140.0 ± 6.8	139.8 ± 6.2	140.0 ± 6.8
8	147.8 ± 5.2	148.0 ± 5.8	147.8 ± 5.2	148.0 ± 5.8
9	141.0 ± 9.5	141.2 ± 9.8	141.0 ± 9.5	141.2 ± 9.8
10	145.4 ± 5.5	145.6 ± 6.1	145.4 ± 5.5	145.6 ± 6.1



NOVAS TETRA (1,4-DITIIN)PORFIRAZINAS E SUAS APLICAÇÕES COMO FOTOCATALISADORES PARA PURIFICAÇÃO DE ÁGUAS: UMA ABORDAGEM PARA QUÍMICA VERDE



NEW TETRA (1,4-DITHIN)PORPHYRAZINES AND THEIR APPLICATION AS PHOTOCATALYSTS FOR PURIFYING ENVIRONMENTAL WATERS: AN APPROACH TO GREEN CHEMISTRY

مركبات 1 و 4 (داى ثاين) بورفيرازين جديدة وتطبيقاتها كحفازات ضوئية لتنقية المياه فى البيئة: كيمياء صديقة للبيئة

H. H. Abdel-Razik^{*1,2}, H. A. Almahy^{1,3}, Y. A. El-Badry^{1,4}

¹Chemistry Department, Faculty of Science, Taif University, SAUDI ARABIA

²Chemistry Department, Faculty of Science, Damietta University, New Damietta, EGYPT

³Chemistry Department, Faculty of Science, Bihari University, Khartoum, SUDAN

⁴Chemistry Department, Faculty of Specific Education, Ain Shams University, Cairo, Egypt.

* *Corresponding author*

e-mail: hamada@du.edu.eg

Received 25 February 2018; received in revised form 01, 12, 14 March 2018; accepted 15 March 2018

RESUMO

2,3-dicloro-5,6-dimetilbenzoquinona reagiu com di(sodio-tio)maleonitrila para produzir a tianona heterocíclica, 6,7-dimetil-5,8-dioxo-5,8-diidro-1,4-benzoditiina-2,3-dicarbonitrila foi ciclo-tetramerizado na presença de lítio/pentanol e ácido acético produzindo tetra 6,7-dimetil-5,8-dioxo-5,8-diidro-1,4-benzoditina-porfirazina (2H-Pz). Do mesmo modo, o composto dicarbonitril foi ciclo-tetramerizado utilizando o sal metálico e quinolina para formar 6,7-dimetil-5,8-dioxo-5,8-diidro-1,4-benzoditina-porfirazinato metálico II (M-Pz), onde M é Co, Ni ou Zn). A investigação básica, dados espectrais de Infravermelho e RMN dos compostos preparados estão de acordo com as estruturas propostas. A fotoatividade das porfirazinas sintetizadas foi alcançada para a faixa de luz óbvia. As porfirazinas preparadas apresentaram catalisadores sensibilizados eficientes através da utilização da radiação solar para a total foto oxidação fotocatalítica de tiofenol e benziltiol nos seus dissulfetos (com um rendimento médio de 93% e 90%, respectivamente) na presença de ar atmosferico em 20 minutos.

Palavras-chave: Tetra(1,4-ditiin)Porfirazinas, Cicloestruturação, Atividade de oxidação fotocatalítica

ABSTRACT

2,3-Dichloro-5,6-dimethylbenzoquinone reacted with di(sodiothio)maleonitrileto produce heterocyclic thianone, 6,7-dimethyl-5,8-dioxo-5,8-dihydro-1,4-benzodithin-2,3-dicarbonitrile which was cyclo-tetramerized in the presence of lithium/pentanol and acetic acid producing tetra 6,7-dimethyl-5,8-dioxo-5,8-dihydro-1,4-benzodithin-porphyrzine (2H-Pz). Likewise, the dicarbonitrile compound was cyclo-tetramerized in the presence of metal salt and quinoline affording tetra 6,7-dimethyl-5,8-dioxo-5,8-dihydro-1,4-benzodithin-porphyrzinato-metal II (M-Pz), M is Co, Ni or Zn. Photoactivity of the synthesized porphyrzines was reached out to the visible light range. The prepared porphyrzines showed efficient sensitized catalysts by using of solar energy for the completely photocatalytic oxidation of thiophenol and benzyl thiol to their disulfides (with an average yield of 93% and 90%, respectively) in the presence of air atmosphere within 20 minutes.

Keywords: *Tetra(1,4-dithin)Porphyrazines, Cyclo-tetramerization, Photocatalytic oxidation activity*

المخلص

تفاعل 3 و 2-داي كلورو-5 و 6-داي ميثيل بنزوكينون مع داي (صوديومي) ماليونيترييل لانتاج حلقة ثيانون غير متجانسة من 6 و 7-داميثيل-5 و 8-داي أكسو-5 و 8-داي هيدرو-1 و 4-بنزو داي ثاين-2 و 3-داي كربونيترييل الذي تم تحويله في وجود ليثيوم/بنتانول وحمض الخليكمنتجا رباعي 6 و 7-داميثيل-5 و 8-داي أكسو-5 و 8-داي هيدرو-1 و 4-بنزو داي ثاين بورفيرازين وكذلك تم تحويل المركب داي كربونيترييل بواسطة ملح معدني وكينولين منتجا رباعي 6 و 7-داي ميثيل-5 و 8-داي أكسو-5 و 8-داي هيدرو-1 و 4-بنزو داي ثاين بورفيرازيناتو- (M(II) و M هي كوبلت أو نيكل أو زنك. النشاط الضوئي للبورفيرازينات المحضرة امتد لمنطقة الضوء المرئي. البورفيرازينات المحضرة أظهرت كفاءة في حفز الأوكسدة في ضوء الشمس للثيوفينول والبنزول ثيول لتكوين مشتقاتهما من الداي سلفايد بمتوسط انتاج 93% , 90% على التوالي في 20 دقيقة.

الكلمات المفتاحية: رباعي (1 و 4-داي ثاين) بورفيرازين , تحويل رباعي , الأوكسدة بالحفز الضوئي

INTRODUCTION

Metal and free metal-tetra (1,4-dithin)porphyrazines which have the extended delocalized 18π -electrons of conjugated macrocyclic molecules have good photocatalytic properties in oxidation and degradation process of environmental organic pollutants. Solar light and oxygen in air can be used using porphyrazine photocatalysts to degrade organic pollutants in water which become promising research area at present and is a new concept of green chemistry.

Metallic-porphyrazine derivatives having 2-methyl-2-pentenyl moiety fused to each pyrrole ring were synthesized starting with unsaturated dicarbonitrile derivative¹.

Iron (II)-Tetra (1,4-dithin)porphyrazine derivative is an efficient catalyst capable to activate molecular oxygen for degradation of organic compounds without light excitation². In our previous work, dielectric properties of fully conjugated 2H- and metal-pyrazinoporphyrazine macromolecules were investigated³.

The photocatalytic oxidative debasement of natural poison with atomic oxygen enacted by a novel biomimetic impetus ZnPz(dtn-COOH)₄ was studied⁴. Zinc(II)-tetracarboxyl-tetra(1,4-dithin)porphyrazine was prepared and its photocatalytic activity as a catalyst for activation of molecular oxygen under visible light to make degradation of rhodamine B dye in aqueous solution⁵.

Tetra (1,4-dithin) metal-free (H₂Pz) and metallo-porphyrazines derived from 2,3-dicyano-5-propylbromine-1,4-dithin, were synthesized and showed a good photocatalytic activity⁶. The precursor 2,3-dithiolate-1,4-dithin was prepared

from di(sodiothio)maleonitrile and 1,2-dibromoethane, and the other precursor 4-pentyloxy-phthalic nitrile was synthesized from n-amyl alcohol and 4-nitrophthalonitrile. These precursors were subjected to afford tri(pentyloxy)phenyl(1,4-dithin)porphyrazines⁷.

Synthesis, characterization and spectroscopic studies of pyrazino-porphyrazine polymer-supported metal (II)-based catalysts were investigated⁸. Dependence on the expected photocatalytic properties of porphyrazine compounds, this research focuses on the preparation, characterization, spectral investigation and photocatalytic activity of metal free and Metal-tetra (1,4dithin)porphyrazines and their applications as a green oxidation catalyst for purifying environmental waters.

MATERIALS AND METHODS

All chemicals and solvents used in this research were of reagent grade. Di(sodiothio)maleonitrile was purchased from Synthon-Chemicals GmbH & Co. KG, Germany. 2,3-Dichloro-5,6-dimethylbenzoquinone, lithium, pentanol, quinoline, thiophenol, and benzyl thiol were purchased from Sigma Aldrich. Cobalt chloride, nickel II chloride and zinc chloride were purchased from FairSky Industrial Co., Limited.

Characterization

FTIR spectrophotometer (8101 M Shimadzu) and UV-Vis (Systronics 168) spectrophotometer were used in spectral data measurements. Varian VXR 400S NMR spectrometer operating at 400 MHz (1H NMR) and 100 MHz (¹³C NMR) was used for getting

nuclear magnetic resonance spectral information in deuterio-chloroform with tetramethylsilane as internal standards. Metal content data measurements were carried out using atomic absorption spectrometer (Perkin Elmer Analyst 300, AAS). Structure analyses were measured using spectrometer (PerkinElmer 2400 CHN).

BET surface areas were computed from the nitrogen adsorption isotherms at 77 K by utilizing a Micrometrics ASAP2000 surface analyzer. Photo-reactor made of glass with a cube body was used for the oxidation reaction. Halogen lamp (300 W) outfitted with a cut off filter at 400 nm was utilized as the illumination source was subjected to light the reactants. Photocatalytic reactor worked in a batch mode with continuous stirring. The body of the reactor was surrounded by a reflector such as polished aluminum thin layers. Air was pushed to the solution (to be supplied by dissolved oxygen) at constant flow rate using a micro-air compressor.

Preparation of 6,7-Dimethyl-5,8-dioxo-5,8-dihydro-1,4-benzodithine-2,3-dicarbonitrile **3**

A mixture of 2,3-Dichloro-5,6-dimethylbenzoquinone **1** (0.02 mol) and di(sodiothio)-maleonitrile **2** (0.02 mol) was heated in dimethylformamide (75 mL) at 85 °C for 10 h. The reaction mixture becomes brown at the end of the reaction. The reaction mixture was sifted while hot, precipitated by ice water. The yield was collected, washed with hot water, dried and recrystallized from ethanol. 88% yield (yellowish crystals). Molecular Formula: $C_{12}H_6N_2O_2S_2$, Formula Weight: 274.318, Calculated: C (52.54%) H (2.20%) N (10.21%), Found: C (52.77%), H (2.31%), N (10.36%).

Preparation of Tetra 6,7-dimethyl-5,8-dioxo-5,8-dihydro-1,4-benzodithin-porphyrazine (2H-Pz) **4a**

A mixture of **3** (137.159 mg, 0.5 mmol) in pentanol (20 mL) and Lithium metal (20 mg, 2.8 mmol) was refluxed for 12 h. Subsequent to cooling, acetic acid (0.2 mL) was added to the reaction mixture and the product was collected by filtration. Purification of the pale green product was carried out by column chromatography (eluent: dichloromethane) and precipitated from

methanol. The precipitate was vacuum dried. Analytical calculated for **4a**: Molecular Formula: $C_{48}H_{26}N_8O_8S_8$, Formula Weight: 1099.288, Calculated: C (52.44%) H (2.38%) N (10.19%), found C (52.58%) H (2.49%) N (10.31%).

Preparation of Tetra 6,7-dimethyl-5,8-dioxo-5,8-dihydro-1,4-benzodithin-porphyrinato-metal II (M-Pz) **4b-4d**

Dicarbonitrile compound **3** (137.159 mg, 0.5 mmol) was subjected to yield the corresponding porphyrazines on heating with 0.75 mmol of metal salt (cobalt chloride, nickel II chloride or zinc chloride) in quinoline (50 mL) at 200 °C for 12 h. The yield was dissolved in acetone, so the un-caught metal was precipitated and expelled from the solution by filtration. The abundance of methanol was added to the product solution precipitating green (**4b**, **4c**) or dark green (**4d**) solids which were separated and purified by column chromatography on silica gel (eluent: dichloromethane).

The product was precipitated from methanol and vacuum dried. Analytical calculated for **4b**: Molecular Formula: $C_{48}H_{24}CoN_8O_8S_8$ Formula Weight: 1156.206, Calculated: C (49.86%) H (2.09%) Co (5.10%) N (9.69%), found C (49.99%) H (2.17%) Co (5.22%) N (9.81%); for **4c**: Molecular Formula: $C_{48}H_{24}NiN_8O_8S_8$, Formula Weight: 1155.966, Calculated: C (49.87%) H (2.09%) N (9.69%) Ni (5.08%), found C (49.98%) H (2.19%) N (9.82%) Ni (5.17%); for **4d**: Molecular Formula: $C_{48}H_{24}N_8O_8S_8Zn$, Formula Weight: 1162.681, Calculated: C (49.58%) H (2.08%) N (9.64%) Zn (5.63%), found C (49.71%) H (2.20%) Zn (5.78%) N (9.82%).

Oxidation of Thiols (Catalytic Process)

A round bottom flask was charged with thiophenol or benzyl thiol (10 mmol), acetonitrile (30 mL) and metal free- or metal-Pz catalyst (1 g). The subsequent blend was stirred at room temperature and was subjected to visible-light irradiation of the sensitizers using a halogen lamp (300 W) furnished with a cutoff filter at 400 nm. The advance of the reaction was checked by TLC (chloroform was utilized as dissolvable for TLC).

After fulfillment of the reaction, a solution of 1% aqueous sodium thiosulfate (30 mL) was added and the reaction mixture was stirred for 10 minutes. The mixture was diluted with chloroform

and the catalyst was removed by basic filtration. The precipitate was chromatographed on a short column of silica gel using chloroform as eluent. The pure diphenyl disulfide was created as colorless crystals (melting point 59 °C)⁹ with an average yield 93% for all (1,4-dithin)porphyrzine catalysts. The pure dibenzyl disulfide was obtained as colorless solid (melting point 68 °C)¹⁰ with an average yield for all catalysts 90%.

RESULTS AND DISCUSSION

2,3-Dichloro-5,6-dimethylbenzoquinone **1** reacted with di(sodiothio)-maleonitrile **2** affording heterocyclic compound (thianone), 6,7-dimethyl-5,8-dioxo-5,8-dihydro-1,4-benzodithine-2,3-dicarbonitrile **3**. Cyclotetra-merization of dicarbonitrile compound **3** was carried out using lithium/pentanol and acetic acid producing tetra 6,7-dimethyl-5,8-dioxo-5,8-dihydro-1,4-benzodithin-porphyrzine (2H-Pz) **4a**. Dicarbonitrile compound **3** was cyclotetramerized in the presence of metal salt and quinoline producing tetra 6,7-dimethyl-5,8-dioxo-5,8-dihydro-1,4-benzodi-thin-porphyrzinato-metal II (M-Pz), M = Co **4b**, Ni **4c** or Zn **4d**.

Elemental analytical data, infra-red and nuclear magnetic resonance spectral data of the synthesized products are in agreement with their chemical structures. Molecular masses and metal contents of the prepared compounds assure the efficiency of cyclotetramerization and complexation reaction processes.

Infrared and ultra violet-visible spectrum

IR spectral data of product **3** demonstrates intense bands at 1602, 1667 and 2224 cm⁻¹ related to C=C, C=O, and CN groups, respectively (table1). IR spectrum of metal-free [1,4]dithinporphyrzine 2H-Pz **4a** shows an expansive band at 1522 cm⁻¹, which is assignable to the stretching vibration of the double bond of C=N. Absorption values are shown for C=N double bond vibration at 1508, 1514, and 1512 cm⁻¹ for Co-Pz **4b**, Ni-Pz **4c**, and Zn-Pz **4d**, respectively, are lower by around 8-14 cm⁻¹ than those for the metal-free 2H-Pz **4a**, indicating the coordination of azomethine nitrogen atom to the metal in the porphyrzine complexes.

Also, there is an additional band at 3335 cm⁻¹, assigned to the stretching vibration of the N-H bond in free metal (1,4-dithin)porphyrzine 2H-

Pz **4a**. This stretching vibration of the N-H bond does not appear in the spectra of metal complexes **4b-4d** which assure that NH group is used in metal-ligand formation. UV-Vis spectrum of 2H-Pz **4a** in chloroform solution shows a sort band at 342 nm (Table 1).

The Q bands related to the difference between the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy level, that is, the π - π^* transitions in 2H-Pz **4a** are seen at 637, 708 nm. These bands are in concurrence with the retention spectra mentioned in literature¹¹. The electronic absorption spectra of the metal complexes **4b-4d** in chloroform solution demonstrate two transitions commanded at higher-energy B-band (wide bands around 325 nm and shoulder bands around 423 nm) which can be related to the π - π^* and/or d- π^* transitions in the combined pyrrolo (1,4-dithin) ring moiety^{12,13}.

Two lower energy, Q-bands, (around 645 nm and 722 nm) are detected. The shoulder band is produced as a result of 1s, 4d transition¹⁴. It was exhibited as of now in early work in literature^{15,16} that exchange coupling of the metal center with ligand states offers to ascend to turn permitted spin transitions at low energy.

It will be demonstrated that there are bands in the region of 416-429 nm beneath the Q-band excitation for metal (1,4-dithin)porphyrzines. These states arise from d-d excitations and ligand metal exchange coupling. It has been recommended that both energy band Q and energy band B can be impacted by the metal-to-ligand charge-exchange groups¹⁷. Consequently, the sensitization of the synthesized (1,4-dithin)porphyrzines could develop the absorbance range in the visible region.

NMR and molecular mass estimations of the prepared compounds

With respect to the structure of 6,7-dimethyl-5,8-dioxo-5,8-dihydro-1,4-benzodithin-2,3-dicarbonitrile **3**, the ¹H-NMR spectrum of **3** revealed band at 1.86 assignable to CH₃ group. The ¹³C NMR spectrum show bands at 9.1, 117.8, 125.1, 157.8, 159.4 and 186.9 related to the assigned structure of compound **3**. Elemental analytical data of new dinitrile **3** is in agreement with its structure (see experimental, scheme 1).

The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of metal free (1,4-dithin)porphyrzine 2H-Pz **4a** predicts one signal at $\delta = 3.8$ and 1.81 related to NH and CH_3 protons. The existence of signal related to NH protons in the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 2H-Pz **4a** gives coordinate proof of the development of an unsymmetrical tetra-dentate ligand. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of 2H-Pz **4a** showed a band at 8.8, 116.9, 126.8, 140.5, 154.3, 158.3, 159.2, and 165.4, 187.7 which confirm the structure of the porphyrzine.

Elemental basic examinations of the arranged porphyrzines demonstrate that the measure of carbon atoms inside their structures is predictable with their glorified structures illustrated in scheme 1.

The trial estimations of carbon atoms of the arranged porphyrzines are predictable with that computed for the normal structure. Additionally, the trial estimations of metal content (see experimental) of the arranged porphyrzines are predictable with that figured for the normal porphyrzines equations. Also, metal content (see experimental) and atomic masses of the prepared porphyrzines affirm the productivity of cyclo-tetramerization and complexation reactions.

Catalytic Activity of the Prepared Porphyrzines

Thiols are found in many industrial wastes. Thiols can be oxidized to water-insoluble disulfides which form an oily layer and can be easily separated. The prepared (1,4-dithin)porphyrzines **4a** - **4d** were used as efficient catalysts for the oxidation of thiophenol and benzyl thiol to their disulfides in the presence of air atmosphere.

BET surface areas of the synthesized porphyrzine catalysts are shown in Table 1. Nitrogen adsorption measurements show that the materials have considerable surface areas in the range from $433 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ to $458 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ with high adsorption at low relative pressure ($P/P_0 < 0.02$) showing microporosity¹⁸. Small differences have been observed in the metal-Pz BET surface areas. The results of oxidation of thiophenol and benzyl thiol show that after 20 minutes the highest yield of the corresponding disulfides reached 93% and 90%, respectively (see Experimental).

Thus, metal-pyrazinoporphyrazines are far more effective catalysts for the oxidation of thiols

indicating the influence of the presence of donating methyl groups on the progress of the catalytic process. As expected, quinone moieties along the backbone of the porphyrzine were found to be effective in the pathway of catalytic process¹⁹. Spectral analysis of the used catalyst after the completion of the reaction showed that the catalyst containing quinone rings was transformed to a catalyst containing quinol rings as a result of oxidation of thiols. IR spectra of the used porphyrzine catalyst showed the disappearance of the band related to (C=O) group and appearance of the broadband at 1650 and 3392 cm^{-1} assignable to phenolic group assuring oxidation process.

Also, the $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) of the used catalyst shows multiple bands at 7.66 - 7.84 and broad singlet band at 11.42 assignable for phenyl rings and (OH) groups, respectively. The mechanism of the oxidation of phenols is extremely complex and is not yet fully understood. It is logic to accept that the oxidation of phenol by molecular oxygen is essentially an electrophilic reaction and the rate constraining advance is the reaction between the aryloxy radical with oxygen^{20,21}.

At elevated temperatures and in the presence of water and catalyst, oxygen is capable of different oxidation reactions, *i.e.* it can substitute an oxygen atom into an aromatic ring to form a dihydric phenol or quinone. Reusability of the quinolinic catalyst can be achieved through oxidation of the phenolic groups in the presence of air oxygen²², and then can be subjected to a second run of the oxidation reaction with the same substrate affording converged products of disulfides and catalyst with quinone structure.

Thus the prepared catalysts **4a-4d** can be reused several times. Yield percentage of disulfides obtained by oxidation catalytic process shows that metal porphyrzine catalysts indicate higher catalytic activity in comparison with the metal-free porphyrzine catalyst. We found that the activity of the complexes is affected not only by the nature of the complex-forming metal but also by the BET surface area values of the porphyrzine catalysts. The pure diphenyl disulfide and dibenzyl disulfide were obtained after 20 minutes with an average yield for all catalysts around 93% and 90%, respectively.

CONCLUSIONS

2,3-Dichloro-5,6-dimethylbenzoquinone through condensation reaction with di(sodiothio)maleonitrile produced hetero-cyclic thianone, 6,7-dimethyl-5,8-dioxo-5,8-dihydro-1,4-benzodithine-2,3-dicarbonitrile. The dicarbonitrile product was cyclo-tetramerized using lithium/pentanol and acetic acid affording the corresponding tetra 6,7-dimethyl-5,8-dioxo-5,8-dihydro-1,4-benzodithin-porphyrizine (2H-Pz). Also, the dicarbonitrile compound was cyclo-tetramerized using metal salt and quinoline affording the corresponding tetra 6,7-dimethyl-5,8-dioxo-5,8-dihydro-1,4-benzodithin-porphyrizinato-metal II (M-Pz), M = Co, Ni or Zn. The photoactivity of the synthesized porphyrazines was stretched out to the visible light. They are effective sensitized catalysts for the completely photocatalytic oxidation of thiophenol and benzyl thiol to their water-insoluble disulfides (with an average yield of 93% and 90% respectively) in the presence of air atmosphere in wastewater in 20 minutes.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are pleased to thank Taif University, Saudi Arabia for providing the facilities for this research (Research project number: 4872-437).

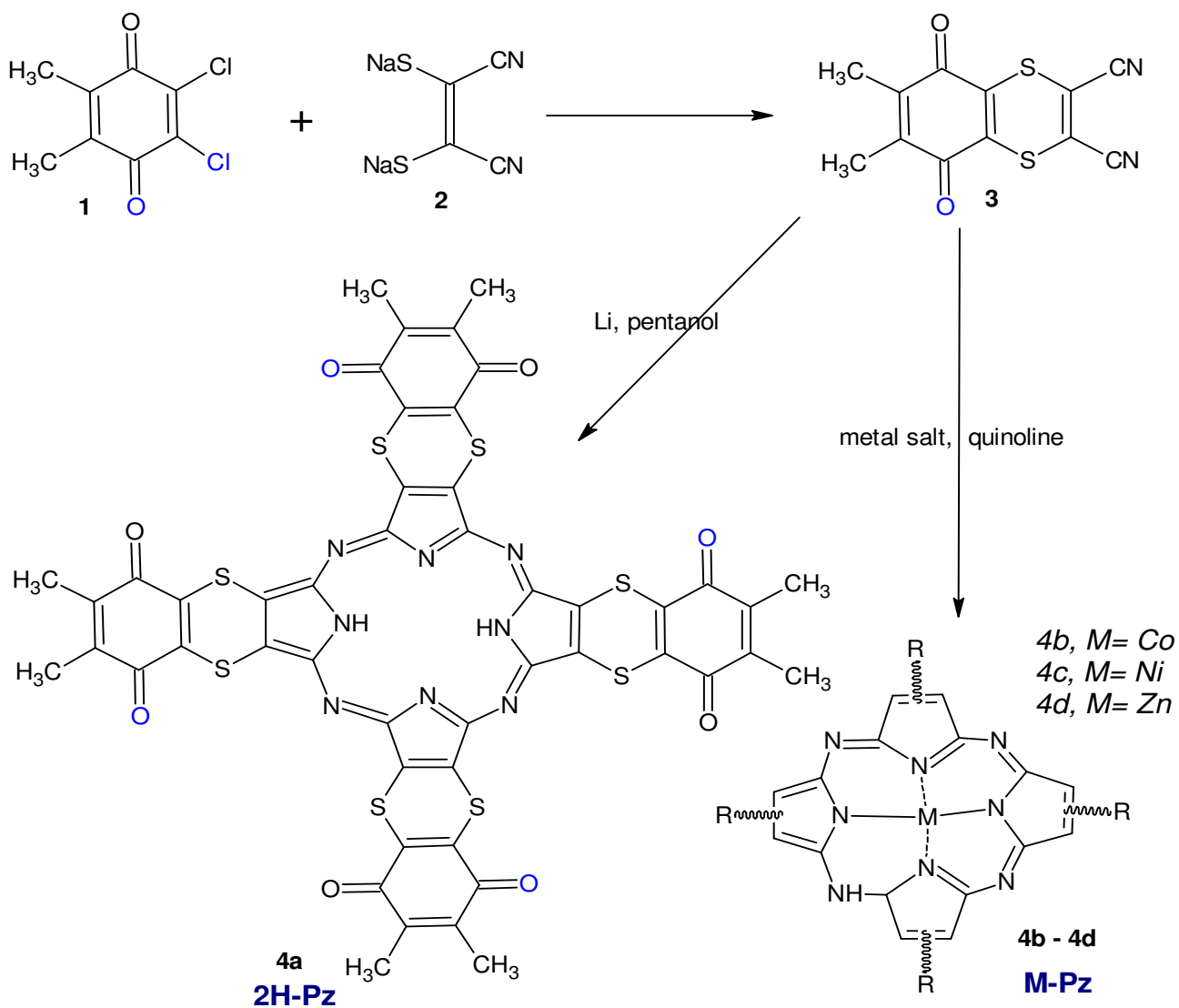
REFERENCES

- [1] Tuncer, S.; Koca, A.; Gül, A.; Avciata, U. Synthesis, characterization, electrochemistry, and spectroelectrochemistry of novel soluble porphyrazines bearing unsaturated functional groups. *Dyes Pigm.* **2011**, *92*, 610-618.
- [2] Deng, K.; Huang, F. A novel catalyst Iron (II) Tetra (1,4-dithin) porphyrizine for oxygenating degradation of organic pollutants in aqueous solutions. *ChemInform* **2004**, *33*, 34-35.
- [3] Abdel-Razik, H. H.; El-Sayed, S.; Hassen, A. Dielectric properties of new fully conjugated 2H- and metal-pyrazinoporphyrazine network polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 3579-3589.
- [4] Zhang, Z.; Zhang, M.; Deng, J.; Deng, K.; Zhang, B.; Lv, K.; Sun, J.; Chen L. Photocatalytic oxidative degradation of organic pollutant with molecular oxygen activated by a novel biomimetic catalyst ZnPz (dtn-COOH)₄. *Appl. Catal., B.* **2013**, *132-133* (27), 90-97.
- [5] Chen, L.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Guan, Y.; Deng, K. Photocatalytic properties and electrochemical characterization of a novel biomimetic oxygenase enzyme photocatalyst iron (II) tetrahydroxy-methyl tetra (1,4-dithin) porphyrizine for the degradation of organic pollutants. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *372*, 114-120.
- [6] Tang, J.; Chen, L.; Sun, J.; KangleLv K.; Deng, k. Synthesis and properties of iron(II) tetra(1,4-dithin)porphyrizine bearing a peripheral long-chain alkyl group of active end-bromine. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 236-239.
- [7] Xiao-mei, R.; Bing-guang, Z.; Ke-jian, D. The Synthesis of tri (pentyloxy) phenyl-(1,4-dithin) porphyrazines. *Guangzhou Chem Ind.* **2015**, *11*, 81-82.
- [8] Abdel-Razik, H. H.; Asghar, B. H. Synthesis, characterization and spectroscopic investigation of novel pyrazinoporphyrazine network polymer-supported metal (ii) based catalysts. *Chin. J. Polym. Sci.* **2013**, *31*, 242-250.
- [9] Joglekar, H. S.; Samant, S. D.; Joshi, J. B. Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols. *Water Res.* **1991**, *25*, 135-145.
- [10] Bruder, I.; Schöneboom, J.; Dinnebier, R.; Ojala, A.; Schäfer, S.; Sens, R.; Erk, P.; Weis, J. What determines the performance of metal phthalocyanines (MPc, M = Zn, Cu, Ni, Fe) in organic hetero-junction solar cells? A combined experimental and theoretical investigation. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 377.
- [11] Kim, J., Jaung, J. Y.; Ahn, H. Tetra pyrazinoindoloporphyrazine Langmuir-Blodgett films. *Macromol. Res.* **2008**, *16*, 367-372.
- [12] Jaung, J. Y.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K. Syntheses and characterization of push-pull tetrapyrazino [2,3-b] indoloporphyrazines. *Synthesis* **1998**, 1347-1351.
- [13] Puigdollers, J.; Voz, C.; Fonrodona, M.; Cheylan, S.; Stella, M.; J. Andreu, J.; Vetter, M.; Alcubilla R. Copper

- phthalocyanine thin-film transistors with the polymeric gate dielectric. *J. Non-Cryst. Solids***2006**, *352*, 1778-1782.
- [14] Wizel, S.; Margel, S.; Gedanken, A.; Rojas, T. C.; Fernández, A.; Prozorov, R. The preparation of metal-polymer composite materials using ultrasound radiation: part II. Differences in physical properties of cobalt-polymer and iron-polymer composites. *J. Mater. Res.***1999**, *14*, 3913-3920.
- [15] Schneboom, J.; Dinnebier, R. What determines the performance of metal phthalocyanines (MPc, M=Zn, Cu, Ni, Fe) in organic heterojunction solar cells? A combined experimental and theoretical investigation. *Org. Electron.***2010**, *11*, 377-387.
- [16] Cory, M. G.; Zerner, M. C. Metal-ligand exchange coupling in transition-metal complexes. *Chem. Rev.***1991**, *91*, 813-822.
- [17] Chen, Q.; Gu D.; Gan, F. Ellipsometric spectra of cobalt phthalocyanine films. *Phys. B***1995**, *212*, 189.
- [18] McKeown, N. B.; Makhseed, S.; Budd, P. M. Phthalocyanine-based nano-porous network polymers. *Chem. Commun.* **2002**, 2780.
- [19] Arai, H.; Yashiro, M. Catalytic oxidation of ethylene using functional quinone-polymer-anchored palladium catalysts. *J. Molec. Catal.***1978**, *3*, 427.
- [20] Joglekar, H. S.; Samant, S. D.; Joshi, J. B. Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols. *Water Res.***1991**, *25*, 135-145.
- [21] Sadana, A.; Katzer, J. Involvement of free radicals in the aqueous phase catalytic oxidation of phenol over copper oxide, *J. Catal.* **1974**, *35*, 140.
- [22] Hay, A. S. (1967) Aromatic polyethers. In: Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung. Advances in Polymer Science, Vol 4/4. Springer, Berlin, Heidelberg.

Table-1: Spectral data of the prepared compounds

Comp. No.	M.P. (°C)	BET area (m ² /g ⁻¹)	IR (KBr) vcm ⁻¹					U.V (CHCl ₃) λmax nm	
			C=O	C=N	C=C	CN	NH	Soret band	Q band
3	145	-----	1667	----	1602	2224	----	----	----
4a	183	458	1686	1522	1616		3335	342	637, 708
4b	209	433	1677	1508	1606		----	329, 416	642, 723
4c	216	439	1679	1514	1609		----	325, 423	648, 718
4d	212	437	1681	1512	1607		----	322, 429	652, 726



Scheme 1. Synthetic Pathway of Tetra(1,4-dithin)Porphyrazines



IDEIAS DOS ESTUDANTES SOBRE A NATUREZA ATOMÍSTICA DA MATÉRIA

IDEAS OF STUDENTS ON THE ATOMISTIC NATURE OF MATTER



CAMPOS, Angela Fernandes^{1*}; LUCENA, Michel Duarte Pergentino de²

¹ Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Av. Dom Manoel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos, CEP 52171-900, Recife - PE, Brasil
(fone: +55 81 3320 6370)

² Colégio Motivo
Av. Paulo Santos, 96, Bairro Universitário
CEP: 550168- Caruaru – PE 33Brasil
(fone: +55 81 3722.6011)

Autor correspondente:
e-mail: afernandescampos@gmail.com

Received 06 February 2018; received in revised form 13 March 2018; accepted 15 March 2018

RESUMO

O movimento das concepções alternativas que teve sua origem na década de 70, até hoje tem sido de grande relevância no ensino de ciências e em particular no ensino de química, uma vez que podem ser ponto de partida para que professores repensem suas práticas pedagógicas. Nesse sentido, o movimento das concepções alternativas dialoga atualmente com tendências atuais de pesquisa no ensino de química, como resolução de problemas, experimentação no ensino de química, abordagem da ciência, tecnologia e sociedade, dentre outros. Portanto, o objetivo desse estudo foi analisar as ideias alternativas dos estudantes do ensino médio sobre a natureza atomística da matéria e se elas refletem os resultados obtidos em outros estudos sobre o tema. A metodologia consistiu na elaboração de duas questões abertas e posterior aplicação a 20 (vinte) estudantes do segundo ano do ensino médio da rede particular de ensino. Para análise, estabeleceram-se as categorias *a priori* “satisfatória”, “parcialmente satisfatória”, “não satisfatória”, “não respondeu ou respostas evasivas”. Os resultados se mostraram satisfatórios, com a maioria dos estudantes apresentando ideias prévias em concordância com as aceitas cientificamente. Além disso, não seguiram o mesmo padrão encontrado em outros estudos com alunos em diferentes níveis de ensino.

Palavras-chave: *estudantes, natureza atomística da matéria, concepções alternativas.*

ABSTRACT

The alternative concepts movement that emerged in the 1970s continues to be highly relevant in the teaching of sciences, particularly chemistry, given that it can be the starting point for teachers to revisit their pedagogic practices. In this respect, the alternative concepts movement currently discusses the tendencies of chemistry teaching research, such as problem-solving, experimental chemistry teaching, the scientific, technological and societal approach, among others. As such, the present study aimed to analyze the alternative ideas of high school students regarding the atomistic nature of matter and whether they reflect the results obtained in other research on the issue. The methodology involved preparing two open questions and their subsequent application to 20 second-year high school students at a private institution. Categories were established *a priori* as follows: satisfactory, partially satisfactory, not satisfactory or evasive answers. The findings were satisfactory, with most of the students presenting scientifically accepted ideas. Moreover, they did not exhibit the same pattern as in other investigations involving students from different teaching levels.

Keywords: *ideas of students, atomistic, nature of matter, alternative conceptions.*

INTRODUÇÃO

Segundo Mortimer (1995), é bastante comum que os alunos dos ensinos fundamental e médio, apresentem concepções sobre a natureza atômica da matéria, bem diferentes das aceitas cientificamente. De acordo com o autor, na busca de compreender a natureza dessas concepções, bem como os padrões obedecidos por elas, foi realizada uma série de pesquisas em diferentes países nos quatro cantos do mundo que mostrou a universalidade das ideias alternativas que esses alunos apresentaram. Mortimer (1995) comenta que o entendimento da teoria atomística é muito importante para a compreensão da estrutura da matéria que está relacionada às propriedades microscópicas e macroscópicas e, portanto, se articula às transformações sofridas pela matéria e percebidas pelo estudante gerando ou reiterando as concepções alternativas. Em diálogo com essas ideias Pozo e Crespo (2009) ressaltam que a natureza e as propriedades da matéria e as mudanças que esta pode sofrer são conteúdos de química importantes e constituintes dos currículos dos ensinos fundamental e médio. Segundo eles, as noções sobre como é constituída a matéria são fundamentais para descrever e explicar sua estrutura nos diversos estados em que ela se apresenta, suas propriedades e todas as mudanças que possam ocorrer em sua estrutura, tanto físicas quanto químicas. No entanto, de acordo com Pozo e Crespo (2009), a maioria dos alunos utiliza muito pouco o modelo corpuscular em suas explicações quando precisam interpretar algum fenômeno químico cotidiano ou escolar. Quando o fazem utilizam as propriedades macroscópicas que são próximas do mundo real, em vez das microscópicas que necessitam do modelo corpuscular.

São consideradas concepções alternativas, interpretações errôneas ou equivocadas por parte dos alunos e que não se enquadram nos padrões atuais aceitos pela comunidade científica (BOO, 1998; ROBINSON, 1998). De acordo com Pozo et al (1991), elas podem originar-se de forma espontânea, transmitida ou induzida e analógica. A forma espontânea se dá devido ao senso comum e às experiências cotidianas em que os estudantes se incluem, e se baseiam na percepção dos fenômenos; quando são transmitidas ou induzidas, acontecem por meios culturais e sociais dos alunos antes mesmo da educação formal escolar, fazendo com que os mesmos

cheguem à escola com ideias já formadas, construídas de modo informal e que nem sempre correspondem aos conceitos considerados verdadeiros, ou mesmo, aceitos pela comunidade científica. Já as de origem analógica compreendem as analogias desenvolvidas pelos alunos ou pelos professores durante a abordagem dos conceitos científicos. As pesquisas revelam ainda que tais características das concepções alternativas evoluem gradativamente com a idade e com a instrução do estudante, e que são encontradas ainda entre os alunos que já tenham passado pelo ensino formal. Internacionalmente muitos estudos sobre concepções alternativas dos estudantes em diferentes áreas do conhecimento foram desenvolvidos. No ensino de química, especificamente, destacam-se os trabalhos de Peterson (1989), Posada (1993,1999), Taber (1994) voltados para a estrutura interna da matéria e ligações químicas.

Pelo exposto, considerando a importância do movimento das concepções alternativas para a área de didática das ciências, em particular o ensino de química, e que o conhecimento das concepções alternativas dos estudantes pode ser ponto de partida para o professor refletir sobre o planejamento de atividades didático-pedagógicas, este estudo se propõe a analisar: as ideias alternativas dos estudantes do ensino médio sobre a natureza atomística da matéria e se as ideias apresentadas por eles refletem os resultados obtidos em outros estudos sobre o mesmo tema.

MARCO TEÓRICO

Concepções alternativas: um caso particular dos conhecimentos prévios

Segundo Teixeira (2010), os conhecimentos prévios podem ser considerados como produto das concepções de mundo da criança, formuladas a partir das interações que ela estabelece com o meio de forma sensorial, afetiva e cognitiva, ou, ainda, como resultado de crenças culturais e que, na grande maioria das vezes, são de difícil substituição por um novo conhecimento.

Há indivíduos, em particular os estudantes que possuem conhecimentos prévios relevantes, ou seja, conhecimentos sobre um dado conceito que expressa bem o que se espera do ponto de vista científico, por outro lado, há conhecimentos prévios dos estudantes

que são um pouco desconexos com o conhecimento científico, nesses casos, dizemos que os estudantes apresentam ideias ou concepções alternativas ao conhecimento científico.

Pozo e Crespo (2009) mencionam que as concepções alternativas são o resultado de uma mente ou sistema cognitivo que tenta dar sentido a um mundo definido não apenas pelas relações entre os objetos físicos presentes no mundo, mas também pelas relações sociais que se estabelecem em torno desses objetos. Por isso, justificam eles, não é tão difícil livrar-se delas no ensino.

É importante ressaltar que o movimento das concepções alternativas que teve sua origem na década de 70, até hoje tem sido de grande relevância no ensino de ciências e em particular no ensino de química, no sentido que, o conhecimento das concepções alternativas dos estudantes podem ser um ponto de partida para que professores repensem suas práticas pedagógicas. Sob essa perspectiva inúmeras investigações surgiram e até os dias atuais ainda há estudos disponíveis na literatura no sentido de contribuir para explicitação das dificuldades de aprendizagem dos estudantes e promoção de estratégias didáticas que as levem em consideração a fim de contribuir para evolução das ideias deles do senso comum em direção a um modelo consensual científico.

Em nível nacional há algumas investigações em periódicos científicos na área de ensino de química que trata sobre as concepções alternativas dos estudantes em diferentes níveis de ensino. Sem a pretensão de esgotá-las aqui, destaca-se a seguir alguns estudos nessa direção: Mortimer (1995) traz uma pesquisa sobre as concepções atomistas dos estudantes do ensino fundamental e médio. Os resultados mostraram que os estudantes concebem a matéria como contínua, sem espaços vazios entre as partículas. Tal concepção proporciona muitos problemas para os estudantes compreenderem fenômenos que envolvem mudanças de estado físico, dilatação de gases e líquidos, dentre outros. Num outro fenômeno que envolveu o aquecimento de um gás dentro de um balão, os alunos atribuíram o aumento de volume a dilatação das próprias partículas. Segundo ele, esse tipo de concepção faz parte de uma ideia que se chama atomismo substancialista, que consiste em atribuir propriedades macroscópicas das substâncias,

como dilatação, mudança de estado, aos átomos e moléculas. Segundo Mortimer (1995), essa ideia que se contrapõe ao conhecimento científico, os átomos ou moléculas dilatam-se quando uma substância é submetida ao aquecimento.

Com relação aos conceitos de elemento químico, substância simples, substância composta, misturas homogêneas e heterogêneas, Lacerda (2012) sistematiza alguns problemas de aprendizagem que são apresentados em diferentes estudos na literatura: substância simples considerada sinônimo de elemento químico; a associação errônea de substância a fase, trazendo problemas para entendimento de outros conceitos químicos como mistura homogênea e solução; misturas heterogêneas como leite e sangue consideradas homogêneas pelo fato dos alunos considerarem apenas o aspecto visual, a olho nu, dessas misturas.

No tocante à ligação química, Fernandes (2010) traz um resgate dos principais problemas de aprendizagem desse conteúdo, descritos a seguir: os estudantes em diferentes níveis de ensino associam ligações fortes apenas a compostos iônicos; não conseguem estabelecer relações coerentes entre polaridade da ligação, moléculas polares e apolares e geometria molecular; não relacionam satisfatoriamente os três níveis de conhecimento químico - representacional, macroscópico e microscópico; associam a formação de ligações fundamentalmente a obtenção de uma camada completa (regra do octeto).

Problemas de aprendizagem sobre reações químicas foram sistematizados num estudo realizado por Rosa e Schnetzler (1998). As concepções alternativas dos estudantes foram agrupadas nas seguintes categorias: (i)- desaparecimento, ou seja, numa reação química, alguma(s) substância(s) desapare(cem); (ii) deslocamento, o processo químico ocorre porque uma substância se desloca de um espaço físico para outro; (iii)- modificação, sugere a mudança de estado físico da substância durante uma transformação (confusão entre processo físico e químico); (iv)- transmutação, numa reação química, as substâncias se transformam em energia e a energia se transforma em matéria.

Klein (2002) sistematiza em sua pesquisa algumas concepções alternativas dos estudantes referentes aos conceitos de calor e temperatura: (i)- o calor é geralmente associado a uma fonte

ou a um estado; utiliza-se tanto o calor como a temperatura para designar um estado quente; (ii)- interpreta-se também a temperatura como a medida da mistura de calor e de frio dentro de um objeto; (iii)- a transmissão de calor através de uma barra metálica explica-se como a acumulação deste em uma parte da barra que vai propagando-se como um fluido ao outro extremo da mesma.

Os diversos problemas de aprendizagem dos conceitos apresentados de forma sucinta nos estudos supracitados são importantes e fazem parte do movimento das concepções alternativas. Por isso, se inserem nas tendências atuais de pesquisa no ensino de química, como, resolução de problemas ou situações-problema, experimentação no ensino de química, tecnologias da informação e comunicação no ensino de química, abordagem da ciência, tecnologia e sociedade, dentre outros, voltadas para proposição de estratégias didáticas. Nessa direção, vale destacar as pesquisas de Silva (2017), Simões Neto (2013), Lacerda (2012), Veríssimo (2011) que envolvem estratégias didáticas no ensino de química pautadas na resolução de situações-problema e consideram as dificuldades de aprendizagem de conteúdos químicos retratadas nos estudos sobre concepções alternativas.

METODOLOGIA

A seguir são descritas as atividades e ações realizadas para atender aos objetivos desse estudo.

Etapa 1: Elaboração de um questionário

Um questionário com duas questões abertas foi construído tendo como referência o estudo realizado por Mortimer (1995) que envolveu as concepções atomistas dos estudantes do ensino fundamental. O artigo de Mortimer (1995) discute as concepções alternativas deles sobre a matéria e nesse sentido verifica a atribuição de propriedades macroscópicas aos átomos por eles e a dificuldade deles em aceitar a existência de espaços vazios entre as partículas de matéria. Dentre as questões propostas por Mortimer aos estudantes, selecionamos duas delas para aplicação aos alunos do primeiro ano do ensino médio de uma escola privada da região

metropolitana de Recife-PE, que são mostradas a seguir:

QUESTÃO 01. Considere a figura mostrada a seguir. Explique como está o ar antes e depois da compressão e o fato de podermos comprimi-lo. Mostre através de desenho as partículas do ar antes e após a compressão.

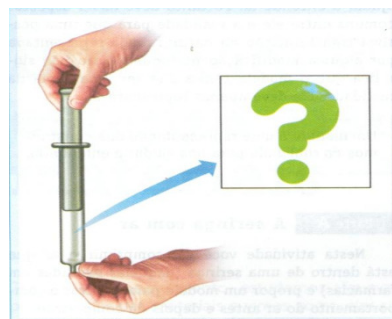


Figura 1. Seringa antes de o ar em seu interior ser comprimido (Mortimer, 2002).

QUESTÃO 2. Considere a figura mostrada a seguir. O que acontece com o ar dentro do tubo, antes e após o aquecimento? Mostre através de desenho as partículas do ar antes e após o aquecimento do tubo.

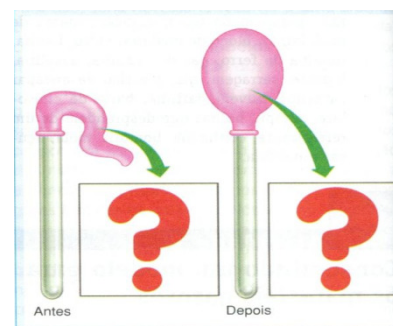


Figura 2. a) Frasco de Kitasato antes da experiência; b) Frasco de Kitasato depois da experiência (Mortimer, 2002).

Nas duas questões foi solicitado aos estudantes que desenhassem modelos para explicar os fenômenos. Além da resposta escrita do estudante a representação que ele faz do fenômeno auxilia na identificação pelo pesquisador dos modelos elaborados individualmente pelos estudantes.

Etapa 2: Aplicação do questionário

O questionário foi aplicado a 20 (vinte) estudantes, de faixa etária entre 15-17 anos, do segundo ano do ensino médio de uma escola particular da região metropolitana de Recife.

Teve a duração de aplicação 1 (uma) hora. Os estudantes foram informados no momento da aplicação do questionário que respondessem individualmente e que dúvidas seriam esclarecidas apenas referente aos enunciados das questões. Ainda, eles não podiam consultar os colegas durante a construção de suas respostas.

Etapa 3: Análise das respostas dos estudantes ao questionário.

Para análise das respostas dos estudantes ao questionário foram estabelecidas categorias comumente utilizadas na metodologia qualitativa de pesquisa científica (LUDKE, 1986). As categorias, *a priori*, nesse caso, tendo como referência, mais uma vez, o estudo de Mortimer (1995). Dessa forma, para as duas questões as categorias são descritas a seguir nas tabelas 1 e 2:

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na questão 1, apenas 2 alunos responderam dentro da categoria **NS**, ou seja, não satisfatória ou que revelou uma concepção alternativa, e, apenas um aluno não respondeu à questão. A fim de realizar uma melhor análise, a seguir serão apresentadas as respostas satisfatória e parcialmente satisfatória de alguns estudantes para a questão citada.

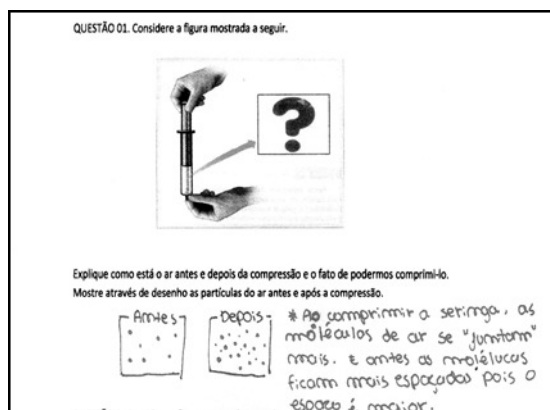


Figura 3. Resposta do aluno 9 à questão 1.

Pode-se observar na figura 3 que o aluno 9 comenta que antes da compressão da seringa o ar se "junta" mais e antes as moléculas eram mais espaçadas. O desenho ilustra bem a representação do aluno sobre o que acontece com o ar antes e após a compressão. Observe

que a ideia expressa pelo aluno de espaço vazio entre as moléculas de ar antes e após a compressão da seringa se mantém, o que demonstra que o aluno não apresenta a concepção alternativa de continuidade da matéria, conforme foi apresentado por vários estudantes no estudo de Mortimer (1995).

A figura 4 ilustra uma resposta parcialmente satisfatória dada pelo aluno 6. Pode-se observar que ele responde como esperado, comenta que após a compressão da seringa, diminui o espaço dentro do objeto, e por isso, tem um menor espaço entre as moléculas. Apesar disso, o aluno 6 não mostra o desenho das partículas do ar antes e após a compressão.

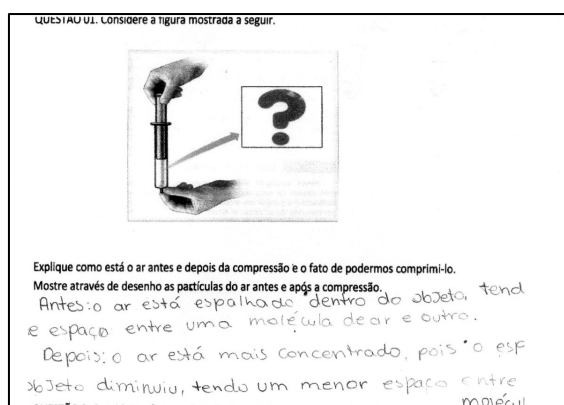


Figura 4. Resposta do aluno 6 à questão 1.

O aluno 1 tem um comportamento inverso, ele faz uma boa representação do fenômeno, mostrando espaços vazios entre as partículas do ar antes e após a compressão, porém sua resposta não menciona a diminuição dos espaços entre as partículas de ar após a compressão da seringa, por isso, sua resposta foi considerada parcialmente satisfatória.

Ainda, na questão 1 apenas 2 alunos apresentaram a concepção alternativa sobre continuidade da matéria. Isso ficou explícito quando eles representaram as partículas de ar após a compressão da seringa. O aluno 8, figura 5, inclusive comentou: "...depois da compressão as moléculas estão todas juntas, fazendo com que a força aplicada seja cada vez maior. A resposta dá a ideia de que quanto maior a força aplicada, mais ainda as moléculas de ar ficarão juntas, o aluno também não considera que há um limite de espaço entre as moléculas devido às forças intermoleculares. Segundo Mortimer (1995) a ideia que 'a natureza abomina o 'vazio' é uma característica presente nas explicações dos estudantes para diferentes fenômenos. Eles usam esse mesmo tipo de concepção para

explicar, por exemplo, por que uma caixa de papelão vazia colapsa quando suga-se o ar em seu interior com o auxílio de um canudo.

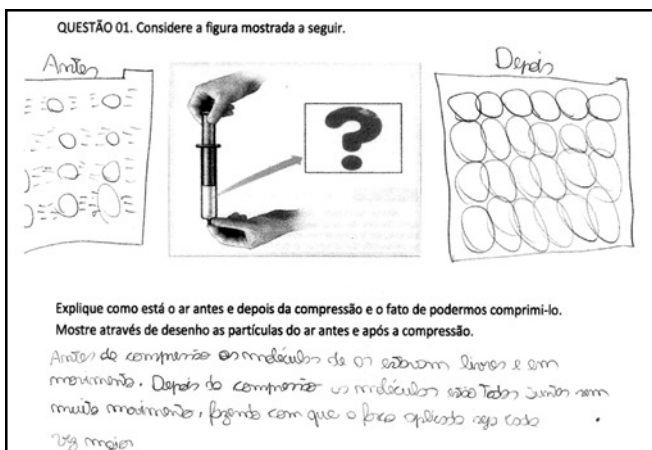


Figura 5. Resposta do aluno 8 à questão 1.

Pelo exposto, pode-se inferir que os estudantes do primeiro ano do ensino médio, sujeitos da pesquisa tiveram uma boa representação do fenômeno, uma vez que 7 deles apresentaram respostas satisfatórias. Mais da metade dos estudantes realizaram uma representação do fenômeno ou responderam como esperado, no entanto, não conseguiram atender em sua plenitude ao que a questão propunha. Curiosamente, apenas 2 alunos apresentaram a concepção alternativa que diz respeito à continuidade da matéria bastante discutida por Mortimer (1995) em seu estudo. Pode-se afirmar que os alunos investigados não apresentaram em sua maioria essa concepção alternativa, o que faz com que esses alunos apresentem ideias prévias importantes para aprendizagem de conteúdos como mudanças de estados físicos, compressão e dilatação de gases e líquidos, dentre outros.

Para a questão 2, a maior quantidade de alunos, 09 alunos responderam de forma **PS**, representando 45% do total, enquanto 06 alunos responderam de maneira **S**. Apenas 3 alunos responderam dentro da categoria **NS**, ou seja, que revelou uma concepção alternativa, e, 2 alunos não responderam à questão.

Como podemos observar na figura 6, o aluno 13 cita uma possível “agitação” das moléculas mediante o aquecimento. A ilustração do estudante mostra a maior parte do ar provocando um aumento de volume no balão. Segundo ele, a agitação do ar devido ao aquecimento é responsável pelo deslocamento

do ar. Percebe-se que o aluno 13 consegue fazer a relação do calor à energia cinética, nesse sentido para descrever o movimento das partículas do ar devido ao aquecimento ele utiliza o termo agitação, por isso, sua resposta foi considerada satisfatória.

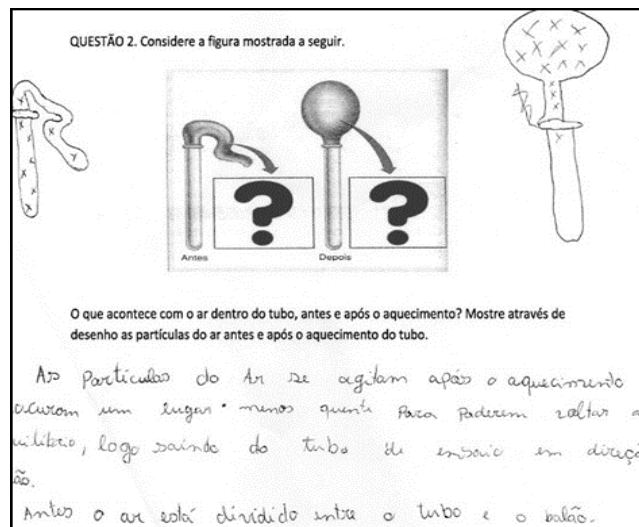


Figura 6. Resposta do aluno 13 a questão 02.

Outra resposta satisfatória foi apresentada pelo aluno 18, figura 7. Ele mostra que as partículas ocupam todo o ambiente após o aquecimento além de atribuir ao calor a causa dessa ‘migração’. O aluno 18 também indica a noção de agitação que, nesse caso, pode ser atribuído ao movimento das partículas ocasionado pelo aumento da energia cinética e que tal fenômeno foi atribuído ao calor. A representação gráfica da figura 7 também demonstra a ideia de descontinuidade da matéria, pois mesmo com o aquecimento do ar ele considera a possibilidade de espaços vazios, mesmo as partículas ocupando todo o ambiente, o que é compatível com o conceito científico de expansão gasosa.

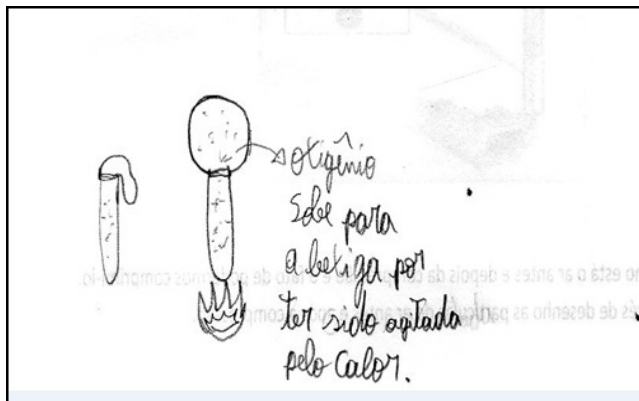


Figura 7. Resposta do aluno 18 a questão 02.

Apenas 3 alunos apresentaram a concepção alternativa de atribuir a expansão do gás pelo aquecimento a dilatação das partículas do ar. Segundo Mortimer (1995) o conceito da dilatação das partículas é muito comum nos modelos atomistas intuitivos elaborados pelos estudantes. Porém, nesse caso, poucos alunos apresentaram esse tipo de concepção o que demonstra que os alunos apresentam concepções prévias relevantes sobre esses fenômenos.

CONCLUSÕES:

O fato de uma boa parte dos alunos que participou da investigação ter apresentado poucas concepções alternativas sobre a natureza atômica da matéria é relevante uma vez que para compreensão de vários fenômenos em química é necessário ideias prévias em conformidade com os modelos científicos para a aprendizagem dos estudantes de assuntos mais avançados como os modelos atômicos, ligações químicas, dentre outros. No entanto, o fato de alunos, ainda que poucos, terem apresentado concepções alternativas sobre a natureza atômica da matéria reitera a necessidade de pensar em estratégias didáticas que as levem em consideração, a fim de minimizar os problemas de aprendizagem sobre esse tema.

AGRADECIMENTOS:

Aos alunos partícipes da pesquisa; a direção e gestão da escola e a UFRPE.

REFERÊNCIAS:

1. Boo, H. K. Students' understandings of chemical bonds and the energetics of chemical reactions. *Journal of Research in Science Teaching*, **1998**, 5, 35, 569.
2. Fernandes, L. dos.; Campos, A. F. Concepções alternativas dos estudantes sobre ligação química. *Experiências em Ensino de Ciências*, **2010**, 5, 3, 19.
3. Klein, J. F. K.; Peduzzi, S. S. Um estudo a respeito das concepções alternativas sobre calor e temperatura. *Revista Brasileira de Pesquisa em Educação em Ciências*, **2002**, 2, 33, 84.
4. Lacerda, C. de C., & Campos, A. F., & Marcelino-Jr, C. de A. C. M. Abordagem dos conceitos mistura, substância simples, substância composta e elemento

- químico numa perspectiva de ensino por situação-problema. *Química Nova na Escola*, **2012**, 34, 2, 75.
5. Lüdke, M. e André, M. E. D. A. Pesquisa em educação: abordagens qualitativas. São Paulo: Editora EPU, **1986**.
6. Mortimer, E. F. C. Concepções atomistas dos estudantes. *Química Nova na Escola*, **1995**, n.1, 23.
7. Peterson, R.F. e Treagust, D.F. Grade-12 students' misconceptions of covalent bonding and structure. *Journal of Chemical Education*, **1989**, 66, 459.
8. Posada, J. M. Concepciones de los alumnos de 15-18 años sobre la estructura interna de la materia en el estado sólido. *Enseñanza de las Ciencias*, **1993**, 11, 12.
9. Posada, J. M. Concepciones de los alumnos sobre el enlace químico antes, durante y después de la enseñanza formal. *Problemas de aprendizaje. Enseñanza de las Ciencias*, **1999**, 17, 227.
10. Pozo, J. A.; Sanz, A.; Crespo Gómez, M. A.; Limón, M. Las ideas de los alumnos sobre la ciencia: un interretación desde la psicología cognitiva. *Enseñanza de las Ciências*, **1991**, 9, 1, 83.
11. Pozo, J. A.; Crespo Gómez, M. A.; A aprendizagem e o ensino de ciências: do conhecimento cotidiano ao conhecimento científico. Porto Alegre: Editora Artmed, **2009**.
12. Robinson, W. R. An alternative framework for chemical bonding. *Journal of Chemical Education*, **1998**, 9, 75, 1074.
13. Rosa, M. I. P; Schnetzler, R. Sobre a importância do conceito Transformação Química no processo de aquisição do Conhecimento Químico. *Química Nova na Escola*, 1998, 8, 2, 31.
14. Silva, F. C. V.; Campos, A. F.; Almeida, M. A. V. Situação-Problema sobre Radioterapia no Ensino Superior de Química: Contextos de uma Investigação. *Experiências em Ensino de Ciências*, **2017**, 12, 1, 14.
15. Simões Neto, J. E., & Campos, A. F., & Marcelino-Jr, C. A. C. El uso de situaciones-Problema para la enseñanza superior de isomeria en la química inorgánica. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, **2013**, 4, 2, 61.
16. Taber, K.S. Misunderstanding the ionic

- bond. Education in Chemistry, **1994**, 31, 4, 100.
17. Teixeira, F. M.; Sobral, A. C. M B. Como novos conhecimentos podem ser construídos a partir dos conhecimentos prévios: um estudo de caso. Ciência & Educação, **2010**, 16, 3, 667.
18. Veríssimo, V. B.; Campos, A. F. Abordagem das propriedades coligativas das soluções numa perspectiva de ensino por situação-problema. Revista Brasileira de Ensino de Ciência e Tecnologia, **2011**, 4, 3, 101.

Tabela 1. *Categorias a priori para a questão 1.*

Categorias	Descrição
Satisfatória (S)	há espaços vazios entre as partículas de matérias, ou seja, a matéria é descontínua.
Parcialmente Satisfatória (PS)	o estudante faz a representação como esperado por meio de um desenho, mas não responde, ou responde a questão como esperado porém não faz a representação. Tal categoria é considerada, pois, no estudo de Mortimer (1995), verificou-se que alguns estudantes apesar de representar as partículas do ar com espaços vazios entre elas, suas respostas insistiam num modelo contínuo para melhor representar o ar.
Não Satisfatória (NS) ou que reflete uma concepção alternativa	não há espaços vazios entre as partículas, entre elas existem outras partículas.
Não Respondeu (NR) ou respostas evasivas (RE)	são as respostas dos estudantes que não se enquadraram nas categorias satisfatória, parcialmente satisfatória ou não responderam

Tabela 2. *Categorias a priori para a questão 2.*

Categorias	Descrição
Satisfatória (S)	De acordo com o modelo científico clássico: o aumento do volume de um gás submetido ao aquecimento é consequência do aumento de energia cinética média das moléculas do gás, o que aumenta a distância média entre elas.
Parcialmente Satisfatória (PS)	o estudante faz a representação como esperado por meio de um desenho, mas, não responde ou responde a questão como esperado porém não faz a representação.
Não Satisfatória (NS) ou que reflete uma concepção alternativa	o aumento do volume de um gás submetido ao aquecimento é consequência da dilatação das próprias partículas.
Não Respondeu (NR) ou respostas evasivas (RE)	são as respostas dos estudantes que não se enquadraram nas categorias satisfatória, parcialmente satisfatória ou não responderam.



PANORAMA DO GERENCIAMENTO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO ESTADO DO MARANHÃO



OVERVIEW OF GROUNDWATER MANAGEMENT IN THE STATE OF MARANHÃO

DIAS, Isabel Cristina Lopes^{1*}

^{1,2} Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Departamento de Oceanografia e Limnologia, DEOLI-UFMA
(fone: +55 98 3272 8566)

* *Autorcorrespondente*
e-mail: ilopesdias@gmail.com

Received 14 October 2017; received in revised form 31 January 2018; accepted 15 March 2018

RESUMO

A gestão de recursos hídricos é tema relevante, não só para o abastecimento humano, como também para o desenvolvimento estrutural do país. Diante do cenário contemporâneo, no que diz respeito à disponibilidade de água em algumas regiões do Brasil e do mundo, pode-se dizer que vivemos um momento de insegurança hídrica, fato que coloca as águas subterrâneas como uma reserva estratégica de abastecimento. O presente artigo buscou traçar um cenário e analisar o gerenciamento dos recursos hídricos subterrâneos do Maranhão. Constatou-se que após treze anos de implantação da política estadual de Recursos Hídricos, apenas três de seus onze instrumentos estão implementados: a Outorga de Direito de Uso dos Recursos Hídricos, o Cadastro Estadual de Usuários de Recursos Hídricos e o Fundo Estadual de Recursos Hídricos, que ainda têm algumas fragilidades. Pode-se dizer que o Estado do Maranhão tem encontrado dificuldades para implementar os instrumentos da política de recursos hídricos, o que se constitui um entrave para a gestão das águas subterrâneas, contudo, é possível verificar avanços significativos que podem contribuir para a implantação dos demais instrumentos previstos. Destaca-se que o fortalecimento da gestão dos recursos hídricos perpassa pela consolidação da infraestrutura estadual, pelo maior empoderamento dos municípios, participação mais efetiva do ente federativo e da sociedade no gerenciamento das águas subterrâneas.

Palavras-chave: *gestão, recursos hídricos, águas subterrâneas, sustentabilidade.*

ABSTRACT

The management of water resources is a relevant theme, not only for human supply but also for the structural development of a country. Given the contemporary scenario, about the availability of water in some regions of Brazil and in the world, we can say we are faced with a moment of water insecurity, which makes the groundwater a strategic reserve of supply. This study aimed to outline the current scenario of the management of groundwater resources and analyze its situation in the state of *Maranhão*. It was verified that after thirteen years of implementation of the Water Resources State Policy, only three of its eleven instruments are implemented: the Grant of Right to Use Water Resources, the State Register of Users of Water Resources, and the State Fund of Water Resources, which still have some fragilities. It can be said that the state of *Maranhão* has encountered difficulties in implementing the instruments of the water resources policy, constituting an obstacle to the management of groundwater; however, it can be verified significant advances that may contribute to the implementation of the other instruments. The strengthening of water resources management involves the consolidation of state infrastructure, greater empowerment of counties, the more effective participation of the federal government and society in the management of groundwater.

Keywords: *management, water resources, groundwater, sustainability.*

INTRODUÇÃO

A gestão dos recursos hídricos é tema sempre relevante, não só para o abastecimento humano, como também para o desenvolvimento estrutural do Brasil, sobretudo na geração de energia, na indústria e a na agricultura. Embora seja um recurso abundante, sua disponibilidade não é garantida em todas as regiões do país, o que nos leva a um cenário atual de insegurança hídrica (Granziera&Granziera, 2014). Este cenário pode deflagrar ou influenciar outras crises (alimentar, energética, ecológica e produtiva) com consequências sociais, políticas e econômicas distintas e imprevisíveis (Villar, 2015).

As águas subterrâneas ocorrem naturalmente no subsolo, de forma suscetível à extração e utilização pelo homem. O início dessa utilização perde-se no tempo, e o seu crescimento tem acompanhado o desenvolvimento do homem (Silva *et al.*, 2007).

A importância das águas subterrâneas e dos aquíferos ficou mais evidenciada com o aumento da demanda e a diminuição da disponibilidade das águas superficiais, gerando o aparecimento de inúmeros conflitos relacionados à sua gestão (Filho *et al.*, 2011). A crise de abastecimento dos últimos anos, marcada pelas imagens de reservatórios em níveis alarmantes e lançamento de esgotos contribuiu para colocar em discussão o tema do uso dos aquíferos (Villar, 2016).

Artigos recentes mostram que os recursos hídricos subterrâneos estão sob pressão crescente em regiões em desenvolvimento e em outros lugares mais cruciais para o desenvolvimento econômico (Mukherjee *et al.*, 2015; Watto e Muger, 2015). No Maranhão, assim como em todo o Brasil, a demanda por água tem crescido bastante, reflexo da melhoria na qualidade de vida e do crescimento econômico (Santos *et al.*, 2016). Apesar de complementar, a participação das águas subterrâneas no atendimento à demanda instalada no Estado é considerável (Monteiro *et al.*, 2012).

Em 2013, no Maranhão havia um total de 462 registros de poços profundos, distribuídos por vários municípios (Cunha *et al.*, 2013). Segundo dados do Serviço Geológico do Brasil, existem atualmente mais de 11.000 poços perfurados no Estado (CPRM, 2017).

Uma revisão detalhada da literatura sobre os aspectos da governança das águas subterrâneas descobriu que grande parte da pesquisa estava voltada para as águas superficiais (Gill *et al.*, 2017). Depreende-se que há uma lacuna notável na literatura sobre os aspectos da gestão dos recursos hídricos subterrâneos. A carência de literatura voltada para a gestão de águas subterrâneas é uma das razões que justificam a presente pesquisa.

Nesse contexto, e na perspectiva de subsidiar a gestão dos recursos hídricos do Maranhão, o artigo objetivou traçar um cenário e analisar o gerenciamento dos recursos hídricos subterrâneos do Estado, identificando os principais entraves e avanços na gestão das águas.

METODOLOGIA

O Estado do Maranhão situa-se na região Nordeste do Brasil, entre as coordenadas de 02° a 10° latitude sul e 44° a 48° longitude oeste. Abrange área de 331.935,507 km², limitando-se ao norte com o Oceano Atlântico, a leste com o Estado do Piauí, a sul e sudoeste com o Estado do Tocantins e a noroeste com o Estado do Pará (Figura 1). Segundo IBGE (2017), o Maranhão já possui 7 milhões de habitantes, sendo o quarto Estado mais populoso do Nordeste.

Para fundamentar a presente pesquisa, além da revisão bibliográfica sobre o tema em questão, foram coletados dados e informações junto à Superintendência de Recursos Hídricos da Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Naturais do Maranhão – SEMA, órgão gestor de recursos hídricos do Maranhão, e outros órgãos públicos diretamente relacionados à gestão das águas subterrâneas no país, como Serviço Geológico do Brasil – CPRM e Agência Nacional de Águas – ANA.

ARCABOUÇO LEGAL

São vários os diplomas legais que tratam das águas subterrâneas no Brasil. O marco legal inicial se deu em 1934, com o Código de Águas, que naquela época já previa situações que ainda hoje são geradoras de conflitos. Em seu teor, nos pontos que não são conflitantes com as normas vigentes, e na ausência de legislação específica, o Código de Águas ainda vigora.

Outros documentos disciplinadores das águas subterrâneas no país são: a “Lei das

Águas”, Código de Mineração, Código de Águas Minerais, as Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, do Conselho Nacional de Recursos Hídricos - CNRH e a própria Constituição Federal. A Tabela 1 resume os principais documentos legais que tratam das águas subterrâneas no Brasil.

Os marcos legais do Estado do Maranhão são compostos pela Constituição do Estado do Maranhão de 1989 e pela Lei Estadual nº 8.149/2004, que institui a política Estadual de Recursos Hídricos e o Sistema de Gerenciamento Integrado de Recursos Hídricos. A política de Recursos Hídricos do Maranhão foi regulamentada pelos Decretos Estaduais, nº 27.845/2011, que trata de águas superficiais, e nº 28.008/2012 sobre águas subterrâneas.

DOMINIALIDADE DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO ESTADO DO MARANHÃO

O domínio das águas está condicionado por um critério de localização geográfica, tendo como base a bacia hidrográfica, uma vez que essa representa a unidade territorial para a implementação da Política de Recursos Hídricos. No caso de corpos hídricos pertencentes à bacia hidrográfica que tenha seus limites dentro da área de dois ou mais Estados, sua dominialidade pertencerá à União; contudo, as bacias hidrográficas que tenham 100% de sua área inserida em um único Estado, esse será o ente estatal de dominialidade (Bezerra *et al.*, 2013).

O Decreto Estadual nº 27.845/2011 expõe que, para efeito do estabelecimento na Política Estadual de Recursos Hídricos, o Estado do Maranhão está dividido em doze regiões hidrográficas (Figura 2). Estadivisão oficial destaca três bacias hidrográficas de domínio da União: bacia hidrográfica do rio Parnaíba, bacia hidrográfica do rio Tocantins e bacia hidrográfica do rio Gurupi. Evidencia ainda a existência de dois sistemas hidrográficos: sistema hidrográfico das Ilhas Maranhenses e sistema hidrográfico do Litoral Ocidental. As demais sete bacias restantes são estaduais, a saber: bacia hidrográfica do rio Preguiças, bacia hidrográfica do rio Peria, bacia hidrográfica do rio Munin, bacia hidrográfica do rio Mearim, bacia hidrográfica do rio Itapecuru, bacia hidrográfica do rio Turiaçu e bacia hidrográfica do rio Maracaçumé.

No tocante às águas subterrâneas, apesar da bacia hidrográfica ser a unidade de gestão da política de recursos hídricos, verifica-se que os limites dos aquíferos nem sempre coincidem com os limites das bacias hidrográficas, tampouco com os limites municipais e estaduais (Guimarães e Ribeiro, 2009). Quanto à dominialidade dessas águas, segundo a Constituição Federal, são de domínio estadual (art. 26. I) e do Distrito Federal, enquanto aos municípios, não foi atribuída nenhuma espécie de domínio sobre as águas.

Do ponto de vista hidrogeológico, o Maranhão está localizado, quase integralmente, em terrenos da Bacia Sedimentar do Parnaíba, uma das mais importantes províncias hidrogeológicas do país. Esta Bacia apresenta dois grandes e importantes aquíferos em sua porção inferior: Serra Grande e Cabeças, que em função de suas grandes profundidades, superiores a mil metros, não são explorados no Maranhão. Acima desse conjunto ocorrem os aquíferos mais produtivos explorados no Estado: Poti-Piauí, Sambaíba, Corda, Grajaú e Itapecuru, separados, entre si, por outros menos produtivos, constituídos pelas formações Pedra de Fogo, Pastos Bons, Motuca e Codó (Monteiro *et al.*, 2012).

Dois outros importantes sistemas aquíferos ocorrem no Estado, apesar de não fazerem parte da Bacia Sedimentar do Parnaíba, o aquífero Barreiras, de vital importância na ilha de São Luís e o Urucuaia, ocorrente no extremo sul do Estado e integrante da Bacia Sanfranciscana (Monteiro *et al.*, 2012).

ANÁLISE DOS INSTRUMENTOS DE GESTÃO

De acordo com o Art. 5º da Lei Estadual nº 8.149/2004, são instrumentos da Política Estadual de Recursos Hídricos:

- I - os Planos de Recursos Hídricos;
- II - os Planos Diretores de Bacia Hidrográfica;
- III - o enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água;
- IV - a outorga dos direitos de uso dos recursos hídricos e o licenciamento das obras utilizadoras destes recursos;
- V - a cobrança pelo uso de recursos hídricos;

VI - o Sistema Estadual de Informações sobre Recursos Hídricos;

VII - os programas destinados à capacitação profissional na área de recursos hídricos;

VIII - as campanhas educativas visando conscientizar a sociedade para a utilização racional dos recursos hídricos do Estado;

IX - o Cadastro Estadual de Usuários de Recursos Hídricos;

X - o Fundo Estadual de Recursos Hídricos e demais Fundos;

XI - a aplicação de penalidades.

Dos instrumentos acima mencionados, três estão implementados no Maranhão, a saber: a Outorga de Direito de Uso dos Recursos Hídricos, o Cadastro Estadual de Usuários de Recursos Hídricos e o Fundo Estadual de Recursos Hídricos. A seguir é feita uma análise sobre a situação atual de cada instrumento já implementado e o impacto de sua implantação no gerenciamento das águas subterrâneas.

Outorga de Direito de Uso dos Recursos Hídricos

A exploração das águas subterrâneas está sujeita à obtenção de Outorga de Direito de Uso perante o órgão gestor de recursos hídricos. De acordo com o Decreto Estadual nº 27.845/2011, Art. 4º, XXI, a Outorga de Direito de Uso de Recursos Hídricos é o ato administrativo de autorização mediante o qual a Órgão Gestor do Meio Ambiente e Recursos Naturais faculta ao outorgado o direito de uso de recurso hídrico, por prazo determinado, nos termos e nas condições expressas no respectivo ato.

A política estadual de Recursos Hídricos, Art. 9º, prevê que o regime de outorga de direito de uso de recursos hídricos tem como objetivos assegurar o controle quantitativo e qualitativo dos usos da água e o efetivo exercício dos direitos de acesso à água, condicionados às prioridades de usos múltiplos estabelecidas no Plano Estadual de Recursos Hídricos e Planos Diretores de Bacia Hidrográfica.

De acordo com Kelman (2000), a outorga pode ser classificada conforme sua categoria, modalidade de uso e finalidade. No Decreto Estadual nº 27.845/2011 verifica-se as seguintes categorias de outorga:

1. Outorga de Direito de Uso dos Recursos Hídricos: autoriza o uso da água superficial ou

subterrânea;

2. Outorga Preventiva: não confere direito da água, apenas reserva avação passível de ser outorgada;

3. Renovação de Outorga: renova o direito de uso da água, mantidas ou não as condições da outorga anterior;

Ainda há os casos isentos de outorga, situação na qual é emitido um documento denominado Dispensa de Outorga de Direito de Uso dos Recursos Hídricos.

A outorga para uso de água subterrânea deve ser precedida pela autorização para perfuração de poço tubular, ou seja, de uma licença para a execução da obra, devendo esta ser emitida pelo Órgão Gestor de Recursos Hídricos. Tal documento é descrito no Art. 1º, inciso VI do Decreto Estadual nº 28.008/2012 como “documento emitido pelo órgão gestor, após constatação do cumprimento das normas legais pertinentes, pelo qual o interessado se habilita a executar a obra de captação, por meio de Autorização para perfuração.” Concluída a obra, isto é, realizada a perfuração do poço, o responsável técnico deverá solicitar a Outorga de Direito de Uso da água subterrânea (Sema, 2015).

Quanto à modalidade de outorga, Kelman (2000) aponta os seguintes casos:

1. derivação ou captação de água;
2. lançamento de efluentes;
3. obras hidráulicas - para casos de construção de barragens, canalizações, diques etc.;
4. execução de serviços para casos de serviços de desassoreamento, derrocamento, limpeza de margens etc.;
5. travessia – para casos de construção de pontes, dutos, túneis etc, que causem interferências no manancial;
6. outros – modalidades que não estejam inclusas nos casos citados acima.

No que concerne à finalidade de uso, são os mais variados, como irrigação, indústria, aquicultura, criação de animais, saneamento etc.

Quanto aos procedimentos de expedição de outorga, devem ser muito bem planejados segundo Bezerra *et al.* (2013), pois é um mecanismo útil para garantir sustentabilidade e proteção, tanto das águas superficiais quanto

dos aquíferos (Guimarães e Ribeiro, 2009). No órgão gestor de recursos hídricos do Maranhão, quando da análise dos pleitos de outorga de captação de água subterrânea, o principal critério utilizado é a avaliação das características do poço, por meio do “cálculo de sustentabilidade” (Figura 4).

A avaliação considera parâmetros hidrodinâmicos, como: nível estático, nível dinâmico, vazão do teste de bombeamento, obtidos em estudo hidrogeológico e teste de bombeamento, ambos apresentados pelo requerente da outorga de direito de uso. O cálculo objetiva reservar o correspondente a 30% da coluna de água do poço, considerando-se que as explorações que permitam no mínimo essa reserva são consideradas sustentáveis. Caso o resultado da análise seja “insustentável”, podem ser solicitados ajustes na vazão requerida e período de bombeamento, ou o pleito é indeferido.

Outro fator considerado na análise do pleito é a qualidade da água, especialmente quando a finalidade for o consumo humano. São avaliadas as características físico-química e bacteriológica de amostras coletadas e comparadas aos limites da Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde.

Segundo dados da Sema, mais de setecentas outorgas para água subterrânea já foram expedidas no Estado, desde a sua regulamentação, em 2011, sendo que aproximadamente 27% do total encontram-se vencidas. Comparando o quantitativo de poços outorgados ao número de poços cadastrados no SIAGAS, superior a 11.000 no Estado, verifica-se que no Maranhão há um percentual muito pequeno de poços regularizados.

Segundo a ANA, a diferença entre os poços regularizados e a realidade é significativa, e implica reconhecer que o poder público não sabe quanta água subterrânea é extraída, nem os efeitos para os usuários outorgados, para os mananciais superficiais ou subterrâneos e os ecossistemas. O caráter oculto, a natureza de recurso comum e a ausência de ações de gestão e fiscalização podem explicar o descompasso entre o número de poços regularizados e as estimativas sobre o seu número real (ANA, 2013).

O uso das águas subterrâneas no Maranhão é significativo. Aproximadamente 25% dos poços outorgados exploram vazões entre

201 e 1000 m³/dia; mais de 6% exploram vazões acima de 1000 m³/dia (Figura 5).

Há uma diversificação dos usos, mas a água subterrânea, no Estado, é mais utilizada para as finalidades de consumo humano e uso industrial (Figura 6).

Cadastro Estadual de Usuários de Recursos Hídricos – CEURH

O Estado do Maranhão, por meio do Art. 53 do Decreto Estadual nº 27.845/2011, instituiu o CNARH (Cadastro Nacional dos Usuários de Recursos Hídricos) como Cadastro Estadual de Usuários de Recursos Hídricos - CEURH.

O CNARH foi elaborado pela ANA para registro obrigatório de pessoas físicas e jurídicas, de direito público ou privado, usuárias de recursos hídricos. O cadastro reúne informações sobre a vazão utilizada; local de captação; denominação e localização do curso d'água; empreendimento do usuário; atividade ou intervenção que pretende realizar, como derivação, captação e lançamento de efluentes. As informações são prestadas ao Órgão Gestor de Recursos Hídricos na forma de autodeclaração.

Conforme o Art. 53, §3º do Decreto Estadual nº 27.845/2011, deve-se cadastrar no CEURH qualquer usuário de água bruta, ou seja, aquele que realiza alguma interferência (captação de água ou lançamento de efluentes) diretamente em corpo hídrico (rio, córrego, nascente, reservatório, poço raso, poço profundo etc). Para Silva (2012), o CNARH possibilita que a população tenha mais acesso à informação sobre a situação quali-quantitativa da água no Estado e permite ao órgão gestor mais proximidade no gerenciamento de conflitos pelo uso da água.

Apesar do CNARH contemplar também os usos provenientes de águas subterrâneas, o Maranhão adotou, por meio do Decreto Estadual nº 28.008/2012, o SIAGAS (Sistema de Informações de Águas Subterrâneas) como cadastro oficial das informações sobre águas subterrâneas. Como Órgão Gestor de Recursos Hídricos, a Sema possui a responsabilidade de promover a gestão integrada das águas e, em especial, a produção, consolidação, organização e disponibilização à sociedade das informações e ações referentes aos recursos hídricos

superficiais e subterrâneos, o que justifica a adesão ao referido cadastro.

O SIAGAS é um sistema desenvolvido pela CPRM que reúne informações sobre poços no país. As informações são relativas à profundidade, diâmetro, perfil construtivo e litológico, aquífero explorado, teste de bombeamento e dados da qualidade da água. É uma ferramenta de gestão importante, pois fornece aos gestores informações como a localização de poços ativos e desativados, disponibilidades e demandas de recursos hídricos, perfil, qualidade da água, bem como subsídios à elaboração dos Planos de Recursos Hídricos, auxiliando a tomada de decisão e a elaboração de políticas públicas voltadas para as águas subterrâneas (Cunha, et al., 2013).

Até o momento, há um total de 11.421 registros de poços no SIAGAS, distribuídos por vários municípios do Maranhão. O Estado ocupa o 11º lugar no Brasil em quantitativo de poços perfurados (Figura 7).

Dentre os municípios com maior quantitativo de poços, destaca-se que a maioria são cidades populosas, como Timon, Açailândia, Santa Inês, Balsas e a capital do Estado, São Luís, que ocupa o 5º lugar (Figura 8).

Além do CNARH e do SIAGAS, a Sema também possui o SIGLA (Sistema Informatizado de Gerenciamento de Licenciamento e Autorizações Ambientais), um sistema informatizado de gestão de processos de solicitação de licenças e autorizações ambientais. Como o banco de dados do SIGLA reúne informações sobre todas as outorgas expedidas pela Superintendência de Recursos Hídricos, o sistema também é uma ferramenta que cadastra e disponibiliza informações sobre recursos hídricos do Maranhão.

A Sema também conta com um Cadastro de Empresas Construtoras de Poços Tubulares no Estado do Maranhão, instituído pela Portaria Sema nº 33/2013. Assim, a partir desta regulamentação, todo serviço de construção de poços tubulares, serviços de planejamento, pesquisa, locação, perfuração, limpeza e manutenção de poços tubulares para captação de água subterrânea passou a ser realizado no Estado por empresas cadastradas junto à Sema.

O Cadastro de Empresas Construtoras de Poços Tubulares é permanentemente atualizado pela Superintendência de Recursos Hídricos e disponibilizado via internet, no site da Sema.

Fundo Estadual de Recursos Hídricos - FERH

O Fundo Estadual de Recursos Hídricos - FERH foi instituído pelo Art. 24 da Lei Estadual nº 8.149/2004, e destina-se a financiar a implantação e o desenvolvimento da Política Estadual de Recursos Hídricos e de suas ações correspondentes. A mesma lei também determinou que a regulamentação do Fundo ocorresse por decreto específico.

Assim, em dezembro de 2015 foi publicada a Lei Estadual nº 10.411/2015, que dispõe sobre o Fundo Estadual de Recursos Hídricos e dá outras providências. A lei trata de assuntos específicos do FERH, como seus objetivos, gestão e competências; competências do Conselho Gestor do Fundo e da sua Secretaria Executiva; atribuições dos agentes técnicos e financeiros do Fundo; fontes de recursos e aplicações; e condições das operações financeiras.

Apesar do Fundo de Recursos Hídricos já estar regulamentado, por meio de legislação específica, ainda não está operando.

SITUAÇÃO ATUAL E PERSPECTIVAS DO GERENCIAMENTO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO MARANHÃO

O fato de apenas três dos onze instrumentos da política estadual de Recursos Hídricos estarem implementados no Maranhão, mesmo decorridos treze anos de publicação desta lei, revela um quadro desfavorável para a gestão das águas subterrâneas no Estado. A situação se mostra ainda mais preocupante ao se perceber que, mesmo nos instrumentos já implementados, é possível verificar algumas fragilidades.

Com relação à outorga de uso de água, o critério de análise de pleitos de água subterrânea utilizado é pontual, uma vez que não considera a relação entre a demanda requerida e os usuários já outorgados no aquífero. Essa análise necessitaria de atualizações periódicas do balanço hídrico dos aquíferos do Estado, a fim de propor restrições a novas captações para áreas superexploradas. Por outro lado, a realização de uma análise mais completa e integrada esbarraria em outro problema enfrentado pela maioria dos órgãos gestores no Brasil, que é a ausência de informações técnicas que subsidiem os critérios de outorga. A carência de estudos

hidrogeológicos que auxiliem a implementação de ferramentas de suporte à decisão, aliada à dificuldade de fiscalização e ao número insuficiente de técnicos especialistas são grandes obstáculos atualmente enfrentados, e no Estado do Maranhão esta realidade não é diferente.

No que tange ao cadastro, este é um instrumento particularmente importante, pois reúne e sistematiza as informações sobre demandas de recursos hídricos em cada região hidrográfica, permitindo ao órgão gestor planejar as ações que garantam quantidade e qualidade de água para todos. No Maranhão, apesar de já existir um robusto banco de dados sobre águas subterrâneas, bem como a utilização de sistemas de âmbito nacional, constata-se que não há integração entre os cadastros existentes, o que dificulta o gerenciamento das informações.

A desarticulação dos cadastros implica fragmentação de informações e também é um empecilho à regularização, uma vez que torna o pedido de outorga bem mais burocrático. Freire (2002) acredita que, além de um profundo conhecimento a respeito do comportamento hidrogeológico dos aquíferos, o órgão gestor dos recursos hídricos necessita ter um banco de dados com o cadastro de todos os poços existentes, abandonados ou em funcionamento, para viabilizar a outorga e as tomadas de decisão.

Quanto ao Fundode Recursos Hídricos, é um instrumento da política das águas que representa viabilidade econômica e sustentabilidade financeira do sistema de gestão. Sua inoperância impacta negativamente o gerenciamento dos recursos hídricos, tanto superficiais quanto subterrâneos, pois impossibilita a aplicação de recursos financeiros nas bacias hidrográficas nos quais foram gerados, por exemplo, em ações de proteção das águas, prevenção da poluição, educação ambiental, recuperação de ecossistemas hídricos e planejamento.

No Maranhão, apesar do Fundo de Recursos Hídricos já estar regulamentado há mais de um ano, não existe previsão para criação do seu Conselho Gestor, o que impede a operacionalização. Isto constitui atraso e enfraquecimento da gestão hídrica estadual. Guimarães *et al.* (2008) acreditam que a implementação e o fortalecimento dos Fundos Estaduais de Recursos Hídricos podem efetivar uma real descentralização na gestão das águas,

uma vez que possibilitam um investimento mais sólido e focado nos problemas específicos da bacia, permitindo maior ingerência da sociedade civil em assuntos relevo e de seu máximo interesse.

Acredita-se que a ausência de instrumentos importantes para o gerenciamento integrado e participativo das águas, como o plano estadual de recursos hídricos (o Maranhão é um dos poucos Estados do Brasil que não possui este instrumento implementado), os planos de bacia, a cobrança pelo uso da água e os comitês de bacia, estes últimos ausentes na maioria das bacias hidrográficas do Maranhão, tem impactado diretamente na aplicação satisfatória da política de recursos hídricos no Estado. Por outro lado, verifica-se que algumas ações de fomento à efetivação desses instrumentos estão sendo tomadas, como:

- Obtenção de recursos financeiros junto ao Fundo Nacional de Meio Ambiente para elaboração do Plano Estadual de Recursos Hídricos;

- Criação de Grupo de Trabalho-GT para acompanhamento da elaboração dos planos das bacias hidrográficas do rio Mearim e rio Itapecuru. Os Planos estão sendo elaborados pela Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba – CODEVASF, em parceria com a Secretaria Estadual de Cidades do Maranhão– SECID;

- Criação de um Grupo de Trabalho-GT visando à elaboração de estudo técnicoeconômico para a implantação da cobrança pelo uso da água;

- Realização de curso sobre cobrança pelo uso da água, visando a capacitar os técnicos do órgão gestor de recursos hídricos e demais interessados;

- Criação do SIGLA, sistema que subsidia a implementação da Outorga e funciona como meio de divulgação de informações sobre recursos hídricos do Estado;

- Participação nas oficinas de discussão e capacitação promovidas pelo Projeto DesenvolveRH, criado pela ANA, e que tem por objetivo o desenvolvimento de recursos humanos para a gestão dos recursos hídricos;

- Realização de concurso público para o cargo de analista ambiental, com vistas a suprir a carência de recursos humanos especializados, no Estado;

•Edição de minuta de portaria que define faixas de multas aos infratores das normas de utilização de recursos hídricos;

•Adesão ao Programa de Consolidação do Pacto Nacional pela Gestão das Águas – PROGESTÃO, programa coordenado pela ANA e que visa a incentivar financeiramente os sistemas estaduais. A aplicação dos recursos financeiros é exclusiva em ações de fortalecimento institucional e de gerenciamento de recursos hídricos e o programa possui metas específicas voltadas para a gestão dos recursos hídricos subterrâneos.

Outra importante ação em curso, no que concerne à gestão das águas subterrâneas, é a elaboração do estudo hidrogeológico da região metropolitana de São Luís, que está sendo elaborado pela CPRM, fruto de um acordo de cooperação técnica entre a Sema e a ANA. O estudo busca, dentre outros objetivos, conhecer as características dos aquíferos da região e suas áreas de recarga, delimitar áreas de proteção, estimar reservas exploráveis e reguladoras.

Não obstante às ações que já estão sendo realizadas, acredita-se que são necessárias mais intervenções, como cadastramento de usuários clandestinos; fiscalização de usuários outorgados; implantação de uma rede estadual de monitoramento da qualidade das águas subterrâneas; realização de estudos hidrogeológicos para maior conhecimento dos aquíferos do Estado, ou atualização dos estudos existentes; incentivar o uso racional da água; aplicar sanções aos infratores das normas de utilização dos recursos hídricos, dentre outras.

Outro quesito importante, no que concerne à gestão das águas subterrâneas, é a distinção de responsabilidades de todos os envolvidos, destacando-se, portanto, o papel do poder público. Os Estados e o Distrito Federal detêm legalmente a dominialidade das águas subterrânea, sendo, portanto, responsáveis pela sua gestão, entretanto, deve-se reconhecer o papel do ente federativo e a necessidade de envolver mais os municípios nessa discussão.

O papel da União destaca-se, sobretudo, na gestão de aquíferos compartilhados por mais de um Estado e na capacitação dos órgãos gestores estaduais sobre o tema “águas subterrâneas”, mas o que se verifica é que, em se tratando do assunto, a intervenção do ente federativo é inferior à aplicada às águas

superficiais.

Quanto aos municípios, a perspectiva de análise mais local destes entes pode permitir maior efetividade na proteção das águas e também na fiscalização indireta dos recursos hídricos subterrâneos. Ademais, os municípios são responsáveis pela política de uso e ocupação do solo, que tem relação direta com a proteção das águas subterrâneas.

Por se tratar de um bem de domínio público, ressalta-se também o compromisso que deve existir da sociedade com a proteção e fiscalização indireta das águas, tanto superficiais quanto subterrâneas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise realizada mostrou que o gerenciamento dos recursos hídricos subterrâneos no Maranhão apresenta fragilidades inerentes ao baixo nível de implementação de instrumentos de gestão e à baixa integração existente entre os poucos instrumentos já implantados. Dessa forma, pode-se dizer que o Estado do Maranhão tem encontrado dificuldades para implantar os instrumentos da política de recursos hídricos, o que se constitui um entrave para a gestão das águas subterrâneas, sendo necessário avançar na estrutura institucional existente.

A ausência de instrumentos norteadores importantes como o plano estadual de recursos hídricos, planos diretores de bacias hidrográficas, enquadramento, fiscalização do uso da água, cobrança, e comitês de bacia, bem como carência de recursos humanos especializados têm dificultado a gestão eficaz das águas subterrâneas no Maranhão.

Sabe-se que muitas ações ainda são necessárias, em contrapartida, não se pode desprezar o progresso verificado nos últimos anos. Medidas importantes para o desenvolvimento do sistema de gestão e que visam a subsidiar a implantação dos demais instrumentos previstos na política estadual de Recursos Hídricos estão sendo fomentadas, aspectos significativos para o fortalecimento da gestão das águas subterrâneas no Estado.

Destaca-se que o fortalecimento da gestão dos recursos hídricos perpassa pela consolidação da infraestrutura estadual, pelo

maior empoderamento dos municípios, participação mais efetiva do ente federativo e da sociedade no gerenciamento das águas subterrâneas.

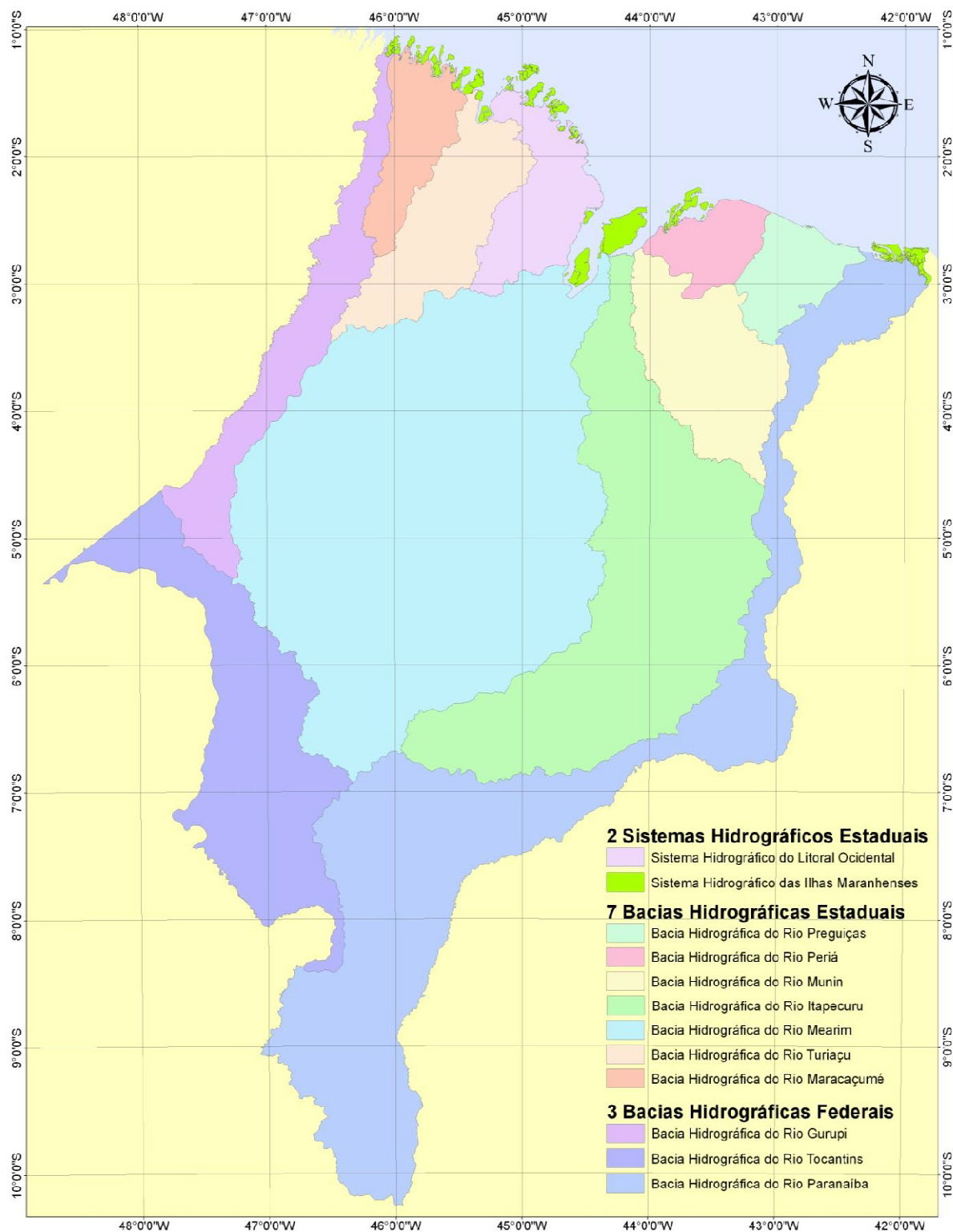
REFERÊNCIAS

1. ANA. Agência Nacional de Águas. ANA. *Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil: 2013*. Brasília: ANA, 2013. Disponível em: <http://conjuntura.ana.gov.br/docs/conj2013_rel.pdf>. Acesso em: 29 abr. 2016.
2. BEZERRA, D. S.; MACHADO, K. A.; GOMES, A. C. Outorga de direito de uso da água e a política maranhense de recursos hídricos. *Revista Direito Ambiental e Sociedade*, v. 3, n. 2, p. 227-249, 2013.
3. BRASIL. *Lei Federal 9.433, de 8 de janeiro de 1997* (Lei das Águas). Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9433.HTM>. Acesso em: 16 jan. 2016.
4. BRASIL. Ministério do Planejamento, Desenvolvimento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. *Estimativas da população residente para os municípios e para as unidades da federação brasileiros com data de referência em 1º de julho de 2017*. Brasília: IBGE, 2017. 11 p. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv100923.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2017.
5. CPRM. Serviço Geológico do Brasil. *Total de Poços Cadastrados no Estado do Maranhão*. Disponível em: <http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/uf_pocos.php>. Acesso em: 22 jan. 2017.
6. CUNHA, C. F.; SILVA, L. M.; LEITE, A. A. L.; CORREA, H. M.; ESTRELA, L. A.; REGO, P. F. F. A importância do SIAGAS como instrumento de gestão no Estado do Maranhão. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 3., 2013, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABAS, 2013. n. p.
7. FILHO, J. L.; BARBOSA, M. C.; AZEVEDO, S. C.; CARVALHO, A. M. O papel das águas subterrâneas como reserva estratégica de água e diretrizes para a sua gestão sustentável. *Revista Recursos Hídricos*, v. 32, n. 2, p. 53-61, 2011.
8. FREIRE, C. C. *Modelo de gestão para a água subterrânea*. 2002. 156 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
9. GILL, B.; WEBB, J.; STOTT, K; CHENG, X.; WILKINSON, R.; COSSENS, B. Economic, social and resource management factors influencing groundwater trade: Evidence from Victoria, Australia. *Journal of Hydrology*, n. 550, p. 253-267, 2017.
10. GRANZIERA, M. L. M.; GRANZIERA, B. M. Desafios na gestão das águas subterrâneas. *Revista Águas Subterrâneas*, suplemento especial, p. 1-14, 2014.
11. GUIMARÃES, P. B. V.; RIBEIRO, M. M. R. Aspectos institucionais e outorga de águas subterrâneas para uso industrial no baixo curso do rio Paraíba, Estado da Paraíba, Brasil. *Revista Ambiente & Água*, v. 4, n. 2, p. 135-146, 2009.
12. GUIMARÃES, P. B. V.; XAVIER, Y. M. A.; LEMOS, R. D. D. Fundos estaduais de recursos hídricos: a sustentabilidade econômica do sistema descentralizado de gestão. In: CONGRESSO NACIONAL DA CONPEDI, 17., 2008, Brasília. *Anais...* Brasília: CONPEDI, 2008. p. 2440-2453.
13. KELMAN, J. *Outorga e Cobrança de Recursos Hídricos*. In: THAME, A. C. de M. (Org.). *A cobrança pelo uso da água*. São Paulo: IQUAL – Instituto de Qualificação e Editoração Ltda., 2000.
14. MARANHÃO. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Naturais - SEMA. Superintendência de Recursos Hídricos. *Manual do Usuário: Outorga de Direito de Recursos Hídricos no Estado do Maranhão*. São Luís: SEMA, 2015.
15. MARANHÃO. *Lei nº 8.149 de 15 de junho de 2004*. Dispõe sobre a Política Estadual de Recursos Hídricos, o Sistema de Gerenciamento Integrado de Recursos Hídricos, e dá outras providências. Diário Oficial do Estado do Maranhão, 23 jun. 2004. Seção 1, p. 6.
16. MARANHÃO. *Decreto nº 27.845, de 18 de novembro de 2011*. Regulamenta a Lei nº 8.149, de 15 de junho de 2004, que institui a Política Estadual de Recursos

- Hídricos, o Sistema de Gerenciamento Integrado de Recursos Hídricos, com relação às águas superficiais, e dá outras providências. Diário Oficial do Estado do Maranhão, 18nov. 2011. Seção 1, p. 5.
17. MARANHÃO. *Decreto nº 28.008, de 30 de janeiro de 2012*. Regulamenta a Lei nº 8.149, de 15 de junho de 2004 e a Lei nº 5.405, de 08 de abril de 1992, com relação às águas subterrâneas. Diário Oficial do Estado do Maranhão, 30 jan. 2012. Seção 1, p. 1.
 18. MARANHÃO. *Relatório final do Macrozoneamento ecológico-econômico do Estado do Maranhão*. São Luís, MA, 2014. 135 p.
 19. MARANHÃO. Universidade Estadual do Maranhão - UEMA. Núcleo Geoambiental. *Bacias Hidrográficas: Subsídios para o Planejamento e a Gestão Territorial*. São Luís, MA, 2011. 46 p.
 20. MONTEIRO, A. B.; FILHO, F. L. C. & DINIZ, J. A. Recursos hídricos subterrâneos do Estado do Maranhão. *Revista Águas Subterrâneas*, suplemento especial, p. 1-4, 2012. Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/aguassubterraneas/article/view/27781/18016>>.
 21. MUKHERJEE, A.; SAHA, D.; HARVEY, C. F.; TAYLOR, R. G.; AHMED, K. M.; BHANJA, S. N. Groundwater systems of the Indian sub-continent. *Journal of Hydrology: Reg. Stud.* v. 4 (A), p. 1–14, 2015.
 22. SANTOS, S. C.; CANTANHEDE, A. M.; SOUZA, A. A.; CONCEIÇÃO, D. P. Educação ambiental para consumo racional da água: uma abordagem socioambiental crítica para sensibilização dos alunos do 9º ano de uma escola de ensino fundamental em Chapadinha-MA. *Revista da SBEnBio*, n. 9, p. 6397-6408, 2016.
 23. SILVA, L. M. R. Fortalecimento da gestão de águas no Maranhão. *Revista Águas do Brasil*, n. 2, ano 2, p. 28-30, 2012.
 24. SILVA, F. J. A.; ARAÚJO, A. L.; SOUZA, R. O. Águas subterrâneas no Ceará – poços instalados esalinidade. *Revista de Tecnologia de Fortaleza*, v. 28, n. 2, p. 136-159, 2007.
 25. VILLAR, P. C. As águas subterrâneas e o direito à água em um contexto de crise. *Ambiente & Sociedade*, v. XIX, n. 1, p. 83-102, 2016.
 26. VILLAR, P. C. *Aquíferos Transfronteiriços: Governança das Águas e o Aquífero Guarani*. Curitiba: Juruá, 2015.
 27. WATTO, M. A.; MUGERA, A.W. Econometric estimation of groundwater irrigation efficiency of cotton cultivation farms in Pakistan. *Journal of Hydrology: Reg. Stud.*, v. 4 (A), p. 193–211, 2015.



Figura 1. Localização geográfica do Estado do Maranhão.



Mapa das Regiões Hidrográficas do Estado do Maranhão

Escala: 1:1.000.000



Sistema de Coordenadas Geográficas
Datum: Sad 69
2009

Fonte:
Limite Estadual (BGE, 2007);
Informação Hidrometeorológicas (HIDROWEB, 2009).

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
NÚCLEO GEOAMBIENTAL
Cidade Universitária Paulo VI - São Luís, Maranhão
CEP: 65.054-970. Tel.: 55-3324-0915

Editoração Gráfica: Myrlla de Souza Batista Veira
Engenheira Hídrica do LabHidro/NUGEO/UEMA

Figura 2. Divisão Hidrográfica do Estado do Maranhão. Fonte: NUGEO (2011).

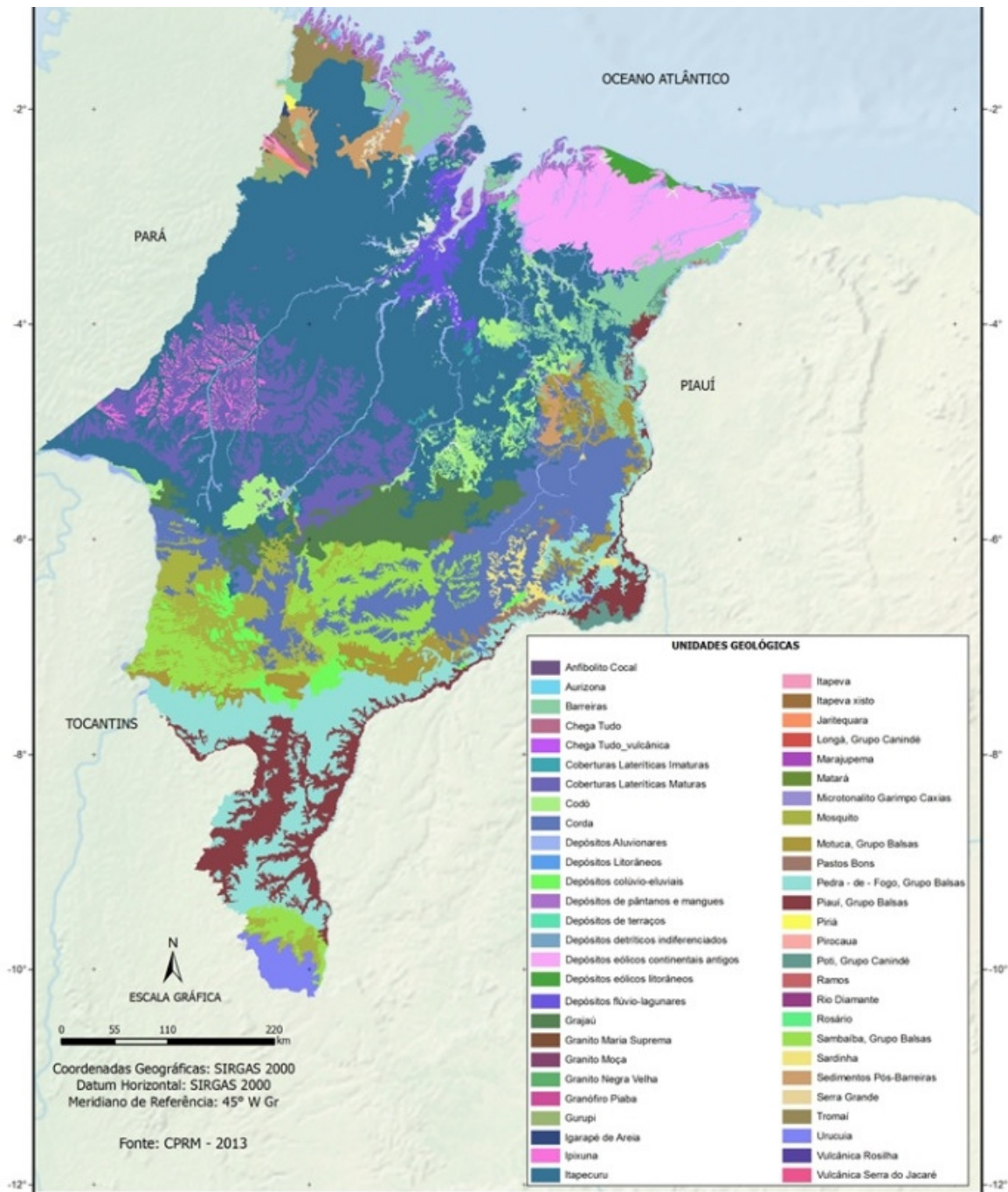


Figura 3. Estrutura geológica do Estado do Maranhão. Fonte: MACROZEE, (2014).

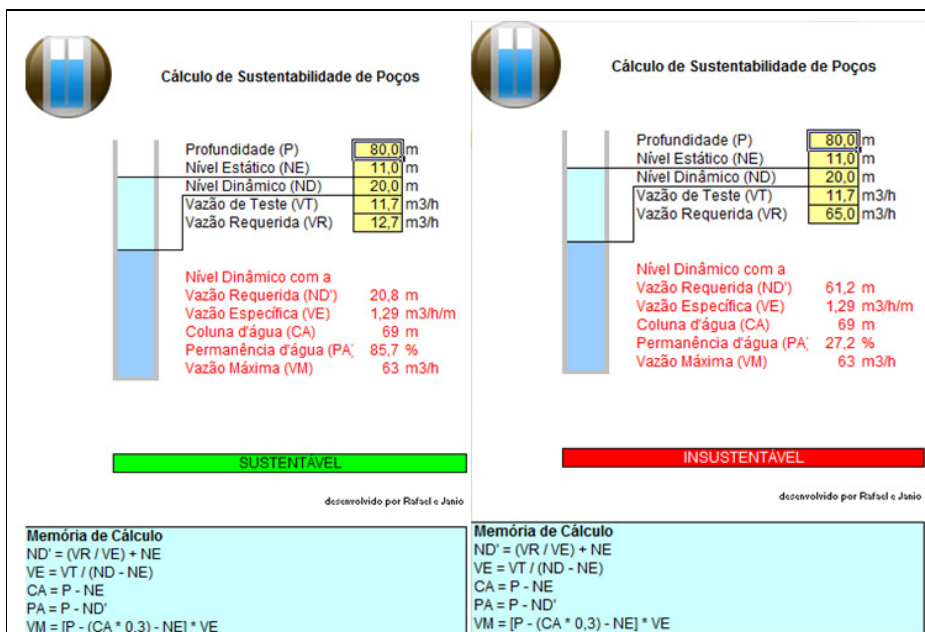


Figura 4. Cálculo de sustentabilidade de poços adotado pela Sema-MA. Fonte: SEMA, (2014).

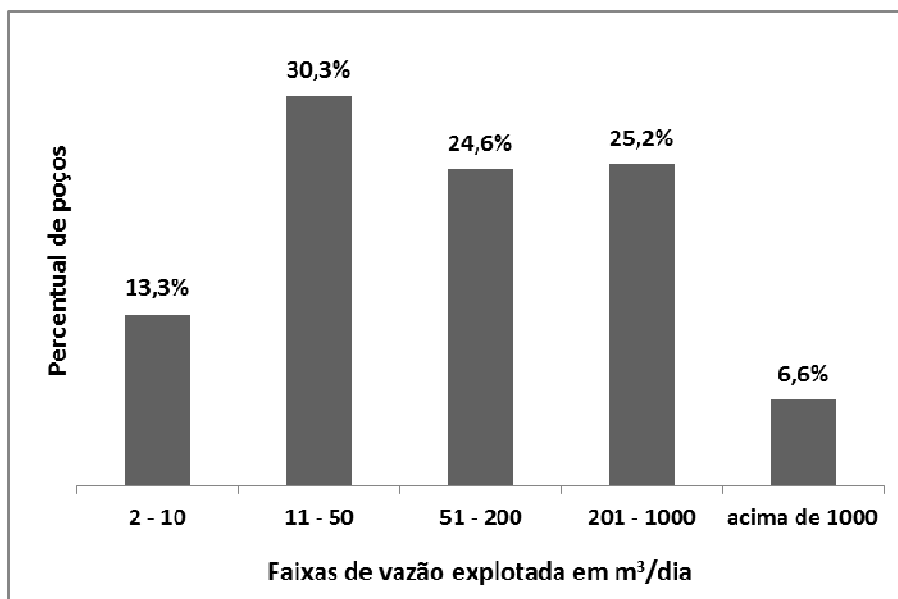


Figura 5. Percentual de poços outorgados pela Sema-MA, por faixa de vazão explotada.

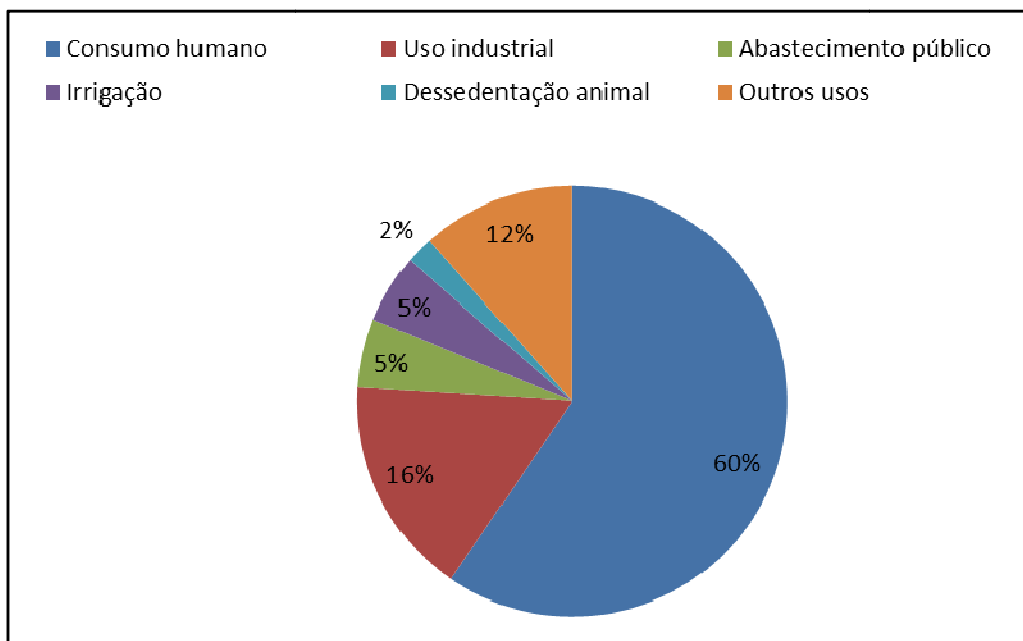


Figura 6. Percentual de outorgas expedidas pela Sema-MA para água subterrânea, por setor usuário.

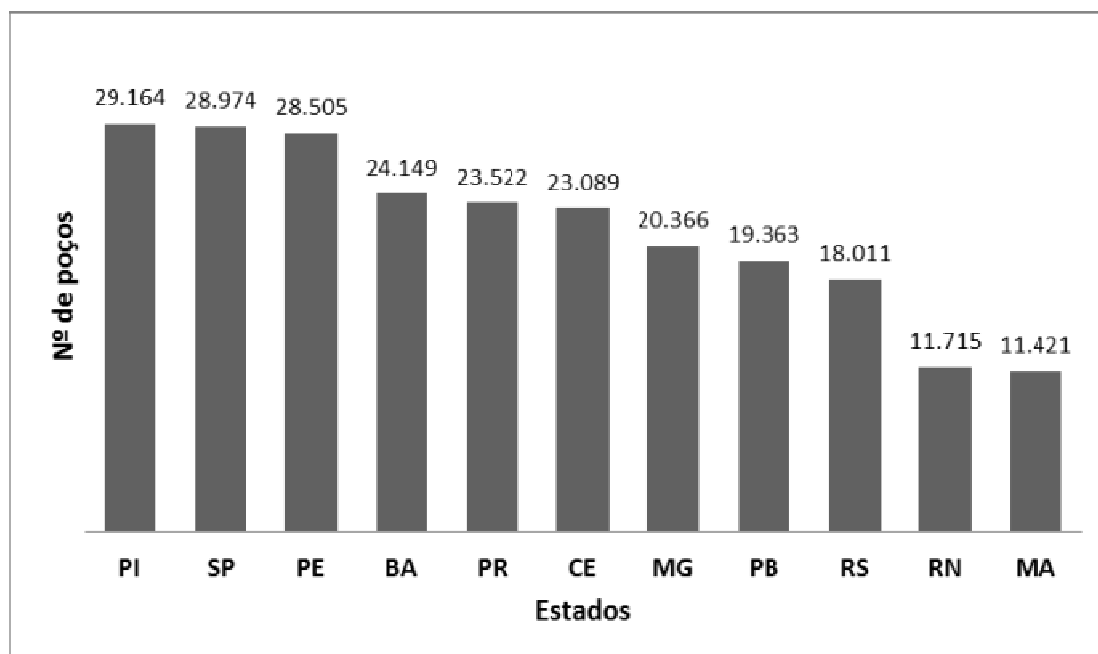


Figura 7. Número de poços cadastrados no SIAGAS, por Estado.

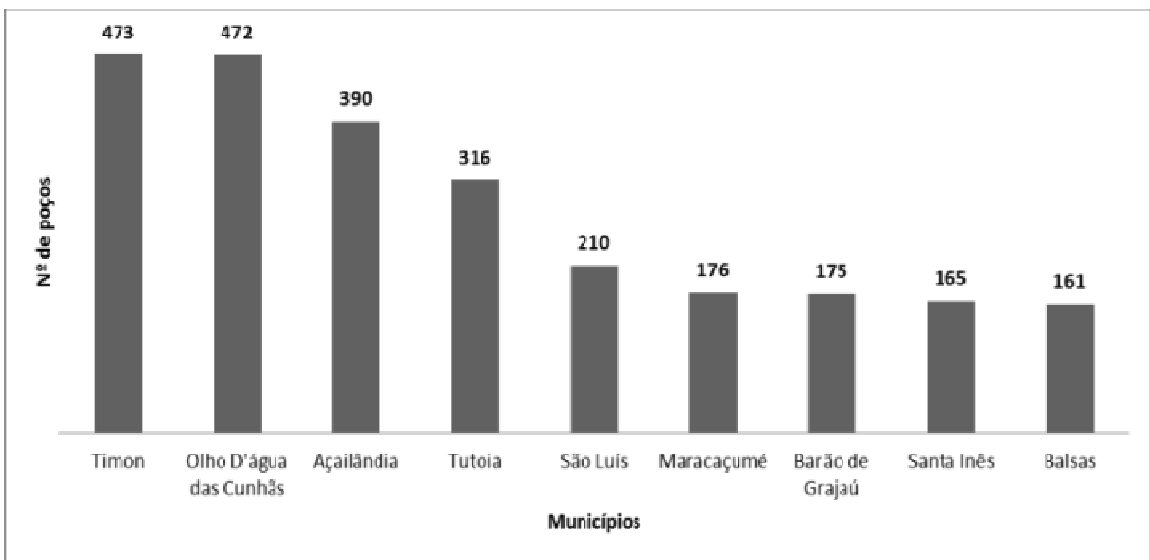


Figura 8. *Municípios do Maranhão com maior número de poços cadastrados no SIAGAS.*

Tabela 1. Principais diplomas legais que tratam do tema “águas subterrâneas” no país.

Diploma Legal	Tema
Código de Águas (Decreto nº 24.643/1934)	Dispõe sobre águas subterrâneas em seu Título IV, nos artigos 96 a 101
Código de Águas Minerais (Lei nº 7.841/1945)	Estabelece normas para o aproveitamento das águas caracterizadas como minerais
Código de Mineração (Decreto Lei nº 227/1967)	Define os direitos sobre as jazidas e minas, estabelece o regime do seu aproveitamento e regula a intervenção do Estado na indústria de mineração.
Constituição Federal (1988)	Traz definições em relação às águas subterrâneas nos Artigos 20, 22, 23 e 26
Lei das Águas Lei Federal nº 9.433/1997	Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
Resolução CNRH nº 09/2000	Institui a Câmara Técnica Permanente de Águas Subterrâneas
Resolução CNRH nº 15/2001	Estabelece diretrizes gerais para gestão de águas subterrâneas
Resolução CNRH nº 22/2002	Estabelece diretrizes para inserção das águas subterrâneas no instrumento Planos de Recursos Hídricos
Resolução CNRH nº 91/2008	Dispõe sobre procedimentos gerais para enquadramento dos corpos de água superficiais e subterrâneos
Resolução CNRH nº 92/2008	Estabelece critérios e procedimentos gerais para proteção e conservação das águas subterrâneas no território brasileiro
Resolução CNRH nº 107/2010	Estabelece diretrizes e critérios a serem adotados para o planejamento, a implantação e a operação de Rede Nacional de Monitoramento Integrado Qualitativo, Quantitativo de Águas Subterrâneas
Resolução CNRH nº 126/2011	Aprova diretrizes para o cadastro de usuários de recursos hídricos e para a integração das bases de dados referentes aos usos de recursos hídricos superficiais e subterrâneos
Resolução CNRH nº 146/2012	Estabelece composição e define suplências para a Câmara Técnica de Águas Subterrâneas – CTAS e dá outras providências
Resolução CNRH nº 164/2014	Estabelece composição e define suplências para a Câmara Técnica de Águas Subterrâneas – CTAS e dá outras providências
Resolução CNRH nº 184/2016	Estabelece diretrizes e critérios gerais para definição das derivações e captações de recursos hídricos superficiais e subterrâneos, e lançamentos de efluentes em corpos de água e acumulações de volumes de água de pouca expressão, considerados insignificantes, os quais independem de outorga de direito de uso de recursos hídricos, e dá outras providências.
Resolução CNRH nº 182/2016	Estabelece composição e define suplências para a Câmara Técnica de Análise de Projeto – CTAP; Câmara Técnica de Águas Subterrâneas – CTAS; Câmara Técnica de Ciência e Tecnologia – CTCT; Câmara Técnica de Gestão de Recursos Hídricos Transfronteiriços – CTGRHT; e Câmara Técnica de Integração de Procedimentos, Ações de Outorga e Ações Reguladoras – CTPOAR; e dá outras providências
Resolução Conama nº 396/2008	Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências
Resolução Conama nº 420/2009	Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas

Fonte: Elaborado pela autora.



MONITORAMENTO DA QUALIDADE AMBIENTAL DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DO RIO PINHEIROS, RMSP, BRASIL



MONITORING OF THE ENVIRONMENTAL QUALITY OF SURFACE WATERS IN THE PINHEIROS RIVER, RMSP, BRAZIL

MOURA, Rodrigo Reis de^{1*}; SILVA, Ivone Silveira da²; SANTOS, Juliana Cássia C. dos²; MENEZES, Maria Ângela de B. C.³; FERREIRA, Cláudia Alves³.

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Nuclear (Pós-graduação em Ciências e Técnicas Nucleares), Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, cep 31270-901, Pampulha, Belo Horizonte – MG, Brasil. (fone: +55 313409-5000; fax: +55 3134096660)

² Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas (Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade), Rua Professor Artur Riedel, 275, cep 09972-270, Diadema – SP, Brasil. (fone: +55 1140440500)

³ Comissão Nacional de Energia Nuclear, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (Serviços de Técnicas Analíticas), Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, cep 31270-901, Campus da UFMG – Pampulha, Belo Horizonte – MG, Brasil. (fone: +55 3130693434)

³ Comissão Nacional de Energia Nuclear, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (Pós-graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais), Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, cep 31270-901, Campus da UFMG – Pampulha, Belo Horizonte – MG, Brasil. (fone: +55 31 3069 3356)

*Autor correspondente:

e-mail: rodrigoreismoura@gmail.com

Received 08 February 2018; received in revised form 16 March 2018; accepted 16 March 2018

RESUMO

Os contaminantes químicos, físicos e biológicos que são descritos em muitos estudos de impacto em ambientes aquáticos mostram que estes podem ser provenientes de diversas fontes, mas principalmente de atividades antrópicas urbanas. Estes contaminantes podem acumular-se nas matrizes que compõem os ambientes, tais como as águas superficiais. O monitoramento ambiental dessas águas é importante, uma vez que consta da Política Nacional de Recursos Hídricos a necessidade de assegurar integralmente que as mesmas sejam repassadas com qualidade, em seus múltiplos usos, às gerações futuras. A cidade de São Paulo, localizada no sudeste do Brasil, está inserida na principal bacia hidrográfica do Estado de São Paulo - Bacia Hidrográfica do Alto Tietê. Dentre os principais rios que compõem essa bacia destaca-se o rio Pinheiros que segundo a Resolução CONAMA 357/05 está classificado, de acordo com o Índice de Qualidade das Águas, como um rio de Classe-4 – de usos menos exigentes da população. Os dados deste estudo foram obtidos com a realização de 2 campanhas de amostragem da água superficial em períodos sazonais distintos. Foram avaliados alguns dos principais parâmetros físico-químicos cujos resultados apresentados refletem o comportamento hidrodinâmico do rio e se evidenciam na péssima qualidade de suas águas.

Palavras-chave: *Alto Tietê, Recursos hídricos, Qualidade das águas, Monitoramento ambiental, Rio Pinheiros.*

ABSTRACT

The chemical, physical and biological contaminants that are described in many impact studies in aquatic environments show that these can come from a variety of sources, but mainly from urban anthropogenic activities. These contaminants can accumulate in the matrices that compound the environments, such as surface waters. The environmental monitoring of these waters is important since the National Policy of Water Resources has the need to ensure that they are passed on with quality, in their multiple uses, to future generations. The city of São Paulo, located in southeastern Brazil, is part of the main hydrographic basin of the State - Alto Tietê Hydrographic Basin. Among the main rivers that make up this basin is the Pinheiros River,

which according to 357/05 CONAMA Resolution is classified, according to the Water Quality Index, as a Class-4 river – less demanding uses to the population. The data of this study were obtained by performing of 2 superficial water sampling campaigns in distinct seasonal periods. Some of the main physicochemical parameters were evaluated whose results reflect the river hydrodynamic behavior and are evidenced by the poor quality of its waters.

Keywords: *Alto Tietê, Hydric resources, Water quality, Environmental monitoring, Pinheiros river.*

INTRODUÇÃO:

A cidade de São Paulo, localizada no sudeste do Brasil, forma a maior conurbação do hemisfério sul e está inserida na principal bacia hidrográfica do Estado de São Paulo – Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (BHAT). O rio Pinheiros é um dos principais cursos d'água que forma a BHAT no trecho metropolitano e é segundo a Resolução CONAMA 357/05, classificado, de acordo com o Índice de Qualidade das Águas (IQA), como um rio de Classe-4, ou seja, para usos menos exigentes da população. E foi por questões da baixa qualidade de suas águas que o sistema de produção de energia e abastecimento de água da RMSP, proporcionado por um engendrado sistema, funcionou normalmente até 1992 quando a Resolução Conjunta SMA-SES 03/92 de 04/10/92 (atualizada pela Resolução SEE-SMA-SRHSO 1 de 13/03/96) limitou o bombeamento das águas dos rios Tietê e Pinheiros para a represa Billings apenas em casos específicos, como para a proteção contra enchentes, crises energéticas, *bloom* de algas ou a necessidade de expulsão da cunha salina na cidade de Cubatão (Baixada Santista).

A péssima qualidade sanitário-ambiental desse curso d'água e de seus principais tributários a partir da década de 70 se dá pela ocupação humana em seu entorno de forma intensa e não planejada, em especial nos seus afluentes da margem esquerda, banhada pelos córregos Morro do S e Pirajussara e do ribeirão Jaguaré. Esses núcleos se caracterizam por criar regiões periféricas através de loteamentos clandestinos e de favelas em fundos de vale que não dispõem de infraestrutura sanitária adequadamente qualificada para os recursos hídricos existentes nelas (LORENZI, 2004; VILELA, 2009; CASTRO, 2010; EMAE, 2012; EMAE, 2013). Dados da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (2012; 2013) indicam que a falta de saneamento básico adequado faz com que parte do esgoto produzido na área da bacia de drenagem do rio

Pinheiros seja lançada *in natura*, comprometendo a qualidade do corpo d'água e do seu sedimento que hoje são classificados como sendo ruim e péssimo. Nesse contexto, suas águas, em vários parâmetros avaliados, revela uma qualidade insatisfatória mesmo para um rio de Classe-4.

1.1. Área de estudo: O rio Pinheiros

O rio Pinheiros que nos primórdios era um rio de planície com característica meandrante sofre a partir da década de 30 inúmeras transformações no seu traçado original para se adequar ao aumento populacional e aos interesses da vida urbana na RMSP. A principal delas, a retificação do rio, lhe conferiu a característica de um canal concebido com uma extensão total aproximadamente de 26.000 m se estendendo de sul a norte desde a barragem de Pedreira (montante), que separou as águas do rio das águas que passaram a ser armazenadas na represa Billings até seu encontro com o rio Tietê, cujas águas são separadas pela estrutura do Retiro (jusante). Juntamente com a retificação, o rio recebeu ao longo de sua extensão a construção de estruturas hidráulicas, usinas elevatórias por bombeamento, que possibilitaram controlar o direcionamento de suas águas tanto no sentido natural, para o rio Tietê, quanto no sentido reverso, para represa Billings (ADORNO, 1999; EMAE, 2013; GOLDENSTEIN *et al.*, 2017).

As intervenções ocorridas além de possibilitar o amortecimento das cheias periódicas, possibilitaram o saneamento da várzea do rio através da elevação do terreno, o que impulsionou a urbanização das áreas em ambas as margens (CASTRO, 2010). Com essas intervenções, a planície fluvial do rio Pinheiros tornou-se então, parte importante da malha urbana da cidade de São Paulo, configurando-se atualmente como um espaço de redes de serviços urbanos, sendo um importante eixo de circulação da cidade. (SEABRA, 1987; PMSP, 1993; OSEKI, 2000).

No entanto, estas intervenções foram ainda mais ousadas, pois proporcionaram a implantação de um sistema hidroenergético (Projeto Serra – *Light & Power Co.*) que juntava interesses, importantes para metrópole, de abastecimento e geração de energia por meio da ligação do agora canal Pinheiros a um grande reservatório de águas, a represa Billings, inundada a partir de 1927 com a construção da barragem de Pedreira, no curso do Rio Grande. A Billings é o maior reservatório de águas da RMSP e um dos maiores do mundo em área urbana, usado tanto para abastecimento quanto para acionamento das turbinas da usina hidroelétrica de Henry Borden, localizada na vertente da Serra do Mar, em Cubatão, Baixada Santista (CAPOBIANCO & WHATELY, 2002; CETESB, 2004; WHATELY *et al.*, 2008; VILELA, 2009; SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE, 2010; EMAE, 2012; EMAE, 2013).

As estruturas de confinamento construídas no curso do rio Pinheiros (Usina Elevatória de Traição e Usina Elevatória de Pedreira) e as possibilidades oferecidas por elas no direcionamento das águas constituíram a época, uma complexa obra de engenharia, inédita no mundo, que ficou conhecida como Sistema Integrado de Produção de Energia e Abastecimento de Água da Região Metropolitana de São Paulo sendo então operacionalizado pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica – DAEE e pela Empresa Metropolitana de Águas e Energia – EMAE (GOLDENSTEIN *et al.*, 2017).

1.2. A qualidade das águas do rio Pinheiros

A Resolução CONAMA 357/05 (alterada pela Resolução 410/2009 e 430/2011) classifica os corpos d'água segundo as diretrizes ambientais e estabelece as condições de uso dos mesmos. Baseando-se nela o rio Pinheiros é classificado como um rio de águas doces, ou seja, águas cuja salinidade é igual ou inferior a 0,5%. Além disso, é um rio de ambiente lêntico (água parada, com movimento lento ou estagnado) que eventualmente apresenta-se como lótico (água movente) muito em função da operação do sistema de reversão das águas do canal dentro do que já foi estabelecido pela legislação estadual.

No entanto, a principal classificação de um corpo d'água é em relação a sua qualidade requerida para seu uso preponderante. Neste

sentido, o rio Pinheiros se caracteriza como um rio de Classe-4, cujas águas podem ser destinadas à navegação e à harmonia paisagística. Isso porque esta Resolução estabelece limites individuais das substâncias presentes em maior ou menor quantidade nestes corpos d'água que irá compor um padrão de qualidade dos mesmos. Um conjunto de parâmetros essenciais é pré-estabelecido e segundo a legislação devem ser periodicamente monitorados (CETESB, 2009).

Desde 1974 a CETESB realiza avaliações e monitoramento periódicos da qualidade das águas doces no Estado de São Paulo com objetivo de diagnosticar, avaliar e identificar áreas prioritárias no controle da poluição de forma a atender as condicionantes exigidas pela legislação ambiental no que se refere a esse importante recurso natural. Os dados obtidos são publicados anualmente na forma de um relatório sobre a condição das águas superficiais no Estado. Uma série de critérios e metodologias de avaliação da qualidade das águas é apresentada nestes relatórios que constitui um inventário histórico importantíssimo tanto para conhecimento dos problemas e o que os causam quanto em um instrumento base confiável para a tomada de decisões necessárias na busca pela melhoria da condição sanitário-ambiental dos mesmos.

Este trabalho é parte de um projeto que envolve estudos ambientais na área do rio Pinheiros. Os parâmetros analisados para as águas superficiais do rio fazem parte de um estudo que tinha como foco principal a avaliação dos sedimentos de fundo de sua calha, mais especificamente da segunda parte do canal compreendida entre a Usina Elevatória de Traição até a Usina Elevatória de Pedreira, também conhecida como canal superior. Portanto, os dados obtidos no campo no decorrer desta pesquisa serão comparados com os resultados disponibilizados nos relatórios da CETESB dos anos de 2010 (que antecede o início da pesquisa), 2011 e 2012 que correspondem aos anos base desta pesquisa de forma que possam proporcionar uma discussão em relação às reais condições da qualidade das águas superficiais neste trecho do rio correlacionando os possíveis fatores envolvidos no seu contexto.

MATERIAIS E MÉTODOS:

2.1. Caracterização dos pontos de amostragem

Para a realização da avaliação da qualidade das águas neste estudo, cinco pontos de coleta foram distribuídos ao longo do rio Pinheiros – PNH1, PNH2, PNH3, PNH4 e PNH5 (Tab.1). Destes, 3 (três) estão associados aos pontos utilizados para coletas na rede de monitoramento da CETESB – PINH04100 (Usina Elevatória de Pedreira), PINH04250 (Ponte do Socorro) e PINH04500 (Usina Elevatória de Traição).

Foi escolhida a segunda parte do canal para realização desse estudo. A área denominada de 'canal superior' fica a montante do rio Tietê, entre as Usinas Elevatórias de Traição e Pedreira. A escolha dessa área leva em consideração os principais tributários naturais desse trecho (os Córregos Morro do S, Zavuvus, Olaria e o Canal Guarapiranga) e se justifica por possuir características físicas como extensão (15.461 m), largura (87,4 m) e profundidade (4,5 m) proporcionalmente maiores em relação à primeira parte do canal e também pela sua proximidade com a represa Billings.

Foram realizadas duas campanhas de amostragens diurnas, respeitando a variabilidade sazonal existente em um ciclo hidrológico anual. A primeira campanha foi realizada no início de Agosto/2011 (final da estação de estiagem) e a segunda campanha ocorreu no início de Fevereiro/2012 (final da estação de chuva).

2.1. Procedimentos de amostragem

Os procedimentos realizados no processo de coleta das amostras de águas superficiais para este estudo estão em acordo com o estabelecido pela APHA (2005), MUDROCH & AZCUE (1995) e CETESB (2012).

A realização das medições dos parâmetros das águas superficiais do canal superior (pH, Eh, T °C, CE, OD e Turbidez) foram realizadas no campo em ambas as campanhas de amostragem.

Inicialmente, a amostragem das águas superficiais foi realizada diretamente no corpo d'água do canal com o auxílio de uma embarcação a remo e o uso de equipamentos de

proteção individual (EPIs). Foram utilizados frascos de polietileno limpos, tomando-se o cuidado de não introduzir na água frascos contendo preservantes. A amostragem foi realizada na zona intermediária da largura do canal aproximadamente 44 m das margens) acompanhando as marcações geográficas apresentadas na Tabela 1.

Para realização das medições dos parâmetros físico-químicos das águas superficiais foram utilizados equipamentos específicos da marca Hanna® (medidor de OD modelo HI9147 com calibração contra o ar; medidor de turbidez, modelo HI93703C; medidor de potencial redox, modelo HI8424 e medidor de condutividade, modelo HI8733) e da marca Methrom® (medidor de pH, modelo 826 IRDA). As medições de temperatura foram feitas com um termômetro de imersão contendo coluna de mercúrio metálico, graduado de 0 a 60 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A qualidade das águas superficiais do rio Pinheiros é apresentada através de dados dos respectivos parâmetros nos relatórios disponibilizados anualmente pela CETESB. No período de 2010 a 2012, observa-se que em muitos dos parâmetros avaliados a qualidade das águas é insatisfatória em alguns pontos localizados dentro da área de amostragem deste trabalho, como podemos verificar na tabela 2. Se comparados estes valores com os padrões estabelecidos pela Resolução do CONAMA 357/05 para águas superficiais de Classe-4, estes valores se colocam muito aquém dos limites estabelecidos como aceitáveis, sobretudo em relação ao OD que segundo relatório da CETESB, as concentrações apresentadas nos pontos monitorados podem sofrer influência do *bloom* de algas, o que pode ser um indicativo de eutrofização desse corpo d'água.

Os dados dispostos na tabela 3 e representados nos gráficos das figuras 1-6 compreendem as amostragens realizadas para este estudo em relação aos dados apresentados pelos relatórios da CETESB (2011, 2012). Verificamos a mesma condição sanitária comprometida se considerar os valores médios do Oxigênio Dissolvido – OD (Fig.1), uma vez que esse parâmetro pode proporcionar uma avaliação de quanto O₂ tem sido consumido na decomposição de compostos orgânicos presentes neste curso d'água e é

assim que se estabelece o grau de poluição do mesmo. O limite mínimo estabelecido em legislação é de 2 mg.L^{-1} (ambiente aeróbio) e quando o OD se apresenta a níveis muito próximos de zero, pode-se dizer que a decomposição da matéria orgânica no ambiente está ocorrendo numa condição próxima do anaeróbio (ausência de O_2), que se caracteriza pelo aparecimento de subprodutos voláteis de forte odor como se verificou *in loco* (ANA, 2005; CETESB, 2009).

A taxa de OD em um corpo d'água natural depende muito do comportamento hidráulico do mesmo e é proporcional à sua velocidade (CETESB, 2009). No caso do rio Pinheiros que hoje se caracteriza como um canal de perfil lântico, na maior parte do tempo, é de se esperar que este apresente baixas taxas de reintrodução de OD. Por essa razão eram aguardados valores muito baixos para esse parâmetro que se confirmaram nos valores determinados para todos os pontos de amostragem da campanha realizada em agosto/2011 (estação de estiagem), variando de $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ em PNH3 (Ponte do Socorro) a $0,65 \text{ mg.L}^{-1}$ em PNH1 (U.E. de Traição).

Portanto, na ausência do bombeamento, situação mais frequente neste período (estiagem), como esperado, observou-se que os valores de OD tenderam quase a 0 mg.L^{-1} , caracterizando esse curso d'água como próximo do anaeróbico. De fato, em muitos estudos, o rio Pinheiros é apontado como um rio morto, principalmente, por essa característica. No entanto, as exceções ocorreram na campanha realizada em fevereiro/2012 (estação de chuva) quando os valores para esse parâmetro apresentaram elevação acima do valor classificado para esse tipo de rio, alcançando pico de $4,1 \text{ mg.L}^{-1}$ em PNH3 (Ponte do Socorro). Esse perfil tão diferente pode, contudo, indicar a presença de organismos fotossintéticos (algas e cianobactérias) que se utilizam da matéria orgânica presente no meio para realização da fotossíntese.

Na avaliação do Potencial Redox – Eh (Fig.2) apresentou níveis que acompanharam os resultados reduzidos do teor de OD no ambiente com valores que variaram de -25 mV a -121 mV (agosto/2011) e entre -25 mV a -146 mV (fevereiro/2012). Esse comportamento define uma condição de ambiente redutor para o rio Pinheiros em ambas as estações. Esse

parâmetro é importante para determinar em que condição biogeoquímica o sedimento de um curso d'água se apresenta em relação à capacidade ou não das espécies químicas contidas nele de trocar elétrons (CETESB, 2009).

Já a condutividade elétrica (Fig.3) de um curso d'água depende muito das concentrações iônicas e da temperatura do mesmo a fim de indicar a quantidade de sais existentes na coluna d'água, e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes presentes no ambiente. Normalmente, quando o nível ultrapassa $100 \mu\text{S/cm}^{-1}$ temos a indicação de um ambiente impactado, pois possivelmente estão ocorrendo modificações químicas na composição mineral desse corpo d'água (ANA, 2005; CETESB, 2009). Como esperado, as medições no rio Pinheiros ficaram muito acima do padrão desejado com valores variando de $267 \mu\text{S/cm}^{-1}$ em PNH4 (Ponte Interlagos) a $494 \mu\text{S/cm}^{-1}$ em PNH2 (Ponte João Dias). Esses valores são similares aos apresentados no monitoramento da CETESB. É possível sugerir que o grande aporte de matéria orgânica oriunda do esgoto doméstico e de outros tipos de descarga difusa na calha do canal ajuda a elevar esses valores, o que coloca o rio Pinheiros numa faixa característica, na maior parte do tempo, de ambiente aquático corrosivo.

Em estudos no âmbito do saneamento ambiental o pH é um parâmetro extremamente importante uma vez que ele influencia o equilíbrio químico dos ecossistemas aquáticos naturais. Determinadas condições de pH contribuem para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados já em outras condições ele pode exercer efeito sobre a solubilidade de nutrientes. As análises do pH (Fig.4) realizadas nas águas superficiais do canal superior do rio Pinheiros, aparentemente se apresentaram adequadas aos valores estabelecidos para as diversas classes de águas naturais (Lei Federal, Resolução nº 20 do CONAMA de 07/86 e Lei Estadual, Decreto nº 8468/76) estando muito próximo a 7, no entanto, em casos como do rio Pinheiros (Classe 4) a faixa estabelecida é mais ampla, podendo variar de 6 a 9 (Resolução CONAMA 357/05). A exceção do PNH1 (Usina Elevatória de Traição) cujo valor de pH foi de apenas 5,1 na campanha realizada em fevereiro/2012 (estação de chuva), os demais pontos de amostragem apresentaram valores para esse parâmetro de qualidade variando entre 6,8 e 7,3. Esse panorama também é visto no

monitoramento da CETESB, o que pode influenciar bastante na atual classificação das águas do rio Pinheiros (de ruim a péssima) ao passo que essas podem se encontrar em desequilíbrio constante, ora um ambiente ácido de água corrosiva e ora um ambiente alcalino de água incrustante, sendo ambos os efeitos indesejáveis para um corpo d'água de tamanha importância.

As variações na temperatura em um curso d'água fazem parte do efeito sazonal diurno (duração da incidência dos raios solares) e da estratificação vertical do mesmo. Na superfície esse parâmetro pode sofrer influência da latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e da profundidade. Esse parâmetro pode influenciar potencialmente na viscosidade e tensão superficial das águas, assim como limitar a biota aquática. As medições de temperatura (Fig.5) realizadas na campanha de fevereiro/2012 (estação de chuva) ficaram na faixa dos 30 °C em todos os pontos, aproximadamente 10 °C acima dos valores medidos para a campanha de agosto/2011 (estação de estiagem). Essa elevação da temperatura diminui a capacidade de alguns fatores importantes para as variáveis físico-químicas da água do rio, como calor específico, calor latente de vaporização e constante de ionização e no aumento de outros como a condutividade térmica e a pressão de vaporização (CETESB, 2009). No âmbito do rio Pinheiros, algumas particularidades podem contribuir com esse aumento da temperatura, tais como despejos industriais e a presença da Usina Termoeletrica (U.T.E.) de Piratininga, localizada as margens do canal superior, próxima a barragem de Pedreira, no PNH5 (U.E. de Pedreira).

Associado à sazonalidade está também a variação da turbidez em decorrência do ciclo hidrológico anual tendo um aumento gradual do material sólido em suspensão, advindos do arraste, tais como areia, silte e argila, bem como de detritos orgânicos (vegetação, lixo urbano em geral, etc.) presentes nas águas na estação chuvosa é um exemplo de fenômeno que resulta em aumento desse parâmetro. No contexto antrópico do rio Pinheiros, o assoreamento em função do mau uso do solo no seu entorno associado ao lançamento de esgotos e a dinâmica lântica de suas águas confinadas propicia elevadas taxas de turbidez (Fig.6). Sendo assim, temos no geral, em ambas as

campanhas, valores medidos maiores em fevereiro/2012 que em agosto/2011. A exceção ficou para os valores em PNH2 (Ponte João Dias) cujos níveis de turbidez elevados em ambas às campanhas têm a estação seca (72 FTU) sobrepondo a estação chuvosa (66 FTU). A sazonalidade talvez seja a principal responsável por essa dinâmica que hoje acontece com maior frequência no amortecimento de cheias em períodos de chuva, na qual se observa maior variabilidade da turbidez da água, alcançando pico de até 176 FTU em PNH5 (U.E. de Pedreira), devido às variações na dinâmica de vazão do canal.

CONCLUSÕES:

O monitoramento da qualidade ambiental das águas doces é de suma importância, pois nos permite avaliar características fundamentais para delimitar os seus múltiplos usos. Com base nas suas características físico-químicas e bacteriológicas é possível determinar o grau de interferência existente no contexto ambiental em que se insere um determinado curso d'água. Além disso, o monitoramento das águas pode fornecer informações importantes para a sua recuperação e/ou conservação de forma a garantir que elas possam ser disponibilizadas com maior segurança para os usos mais exigentes.

Os dados ora apresentados, tanto nesta pesquisa quanto nos resultados disponibilizados nos relatórios da CETESB, deixam claro que a qualidade das águas do rio Pinheiros é péssima e está associada, principalmente, ao lançamento de esgotos domésticos sem qualquer tratamento prévio, seguido por um conjunto de outras descargas difusas e em menor escala por efluentes industriais.

A amostragem nos permitiu concluir que as águas em cada um dos 5 (cinco) pontos podem ser influenciadas pelas características territoriais dos ambientes drenados por seus respectivos contribuintes ou pelo regime sazonal de operação do canal. Diante disso, é possível verificar que os padrões de qualidade em PNH5 (U.E. de Pedreira) por ter menor influência, dentre os demais pontos amostrados, dos tributários naturais nesta parte do rio. É perceptível que a maior ou menor modificação nos dados para sua qualidade está associada à própria dinâmica de funcionamento do canal com

ênfase na estação chuvosa quando o curso das águas é revertido em sua direção. Em PNH4 (Ponte de Interlagos) há uma influência significativa da área de abrangência, drenada pelo córrego Zavuvus, pois se trata de uma região intensamente adensada e com sérios problemas de infraestrutura sanitária. O mesmo cenário se repete no PNH3 (Ponte do Socorro) no qual toda sua carga de esgoto doméstico é lançada (*in natura*), por seu tributário, córrego Olaria, neste trecho do rio. Em PNH2 (Ponte João Dias) a influência do córrego Morro do S (margem esquerda) e das águas da bacia do córrego Águas Espriadas (margem direita), com o lançamento de descarga difusa e principalmente de esgoto doméstico não tratado. Por fim, PNH1 (U.E. de Traição) bem na divisa das duas partes do canal com uma elevação de 5 m em relação à primeira parte (canal inferior). Neste ponto há uma grande contribuição de cursos d'água tributários e por isso, há uma maior movimentação de águas lançadas no canal com características diferentes dos demais pontos de amostragem, pois conta com a maior parte do seu esgoto doméstico tratado antes de ser lançado no rio.

Quanto aos parâmetros analisados um parêntese especial deve ser dado à turbidez deste curso d'água. Chama a atenção o espelho negro formado pelas águas do rio Pinheiros, assim como do grande acúmulo de material particulado, disperso nas mesmas, proveniente de descargas difusas de material orgânico. Tal quadro leva a crer que a classificação IV das águas (destinado à harmonia paisagística) deixa a desejar, dada a sua aparência de esgoto a céu aberto reforçado pela sua dinâmica lântica e do odor pútrido que delas emanam. Esse quadro supõe que o grau de atenuação na intensidade dos feixes de luz natural que atravessam essa massa de água escurecida seja altíssimo, devido, talvez, a essa elevada turbidez. Esse cenário desencadeia uma redução dos processos fotossintéticos por parte do fitoplâncton e conseqüentemente das outras comunidades biológicas aquáticas que são interdependentes. Isso implica dizer também que as taxas de OD e o processo de oxirredução (Eh) sejam influenciados por esse quadro de degradação ambiental, uma vez que na ausência da fotossíntese, uma fonte importante de O₂, tem uma queda da taxa de OD, como podemos observar tanto neste estudo quanto nos relatórios de monitoramento da CETESB. Esse quadro inibe a capacidade de troca de elétrons entre os

constituintes químicos presentes no ambiente tornando-o incompatível com a vida natural.

Por fim, podemos concluir que apesar da engenhosidade do sistema hidroenergético implantado no rio Pinheiros, o mesmo proporcionou conseqüências pouco favoráveis à qualidade das suas águas, uma vez que, em sua concepção, foi ignorado o potencial gerador de carga poluidora ao longo de intenso processo de urbanização sem qualquer preocupação real com a qualidade ambiental da rede que drena essa bacia e que passou a receber cargas poluidoras diversas. Portanto, hoje existem dois grandes gargalos no que se refere a este sistema: 1° se refere à restrição, por lei, do seu funcionamento, tomado como medida essencial para preservação da qualidade das águas na represa Billings, cujos usos são mais exigentes. Tal medida reduziu em 75% a geração de energia elétrica em Henry Borden; 2° se refere à necessidade periódica de dragagem de sedimentos lixiviados para sua calha, o que gera a formação de pilhas de rejeitos altamente contaminadas.

AGRADECIMENTOS:

Agradecimentos pelo apoio às seguintes instituições: CAPES, FAPESP, EMAE, UNIFESP, UFMG e CNEN/CDTN.

REFERÊNCIAS:

1. ADORNO, V. **Tietê: Uma promessa de futuro para as águas do passado**. São Paulo: Texto Art Gráfica (1999).
2. ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil**. Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos, Brasília, 176p. (2005).
3. APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed. Washington: [s.n.] (2005).
4. CAPOBIANCO, J. P. R.; WHATELY, M. **Billings 2000: Ameaças e perspectivas para o maior reservatório de água da RMSP**. Relatório do Diagnóstico socioambiental participativo da bacia hidrográfica da Billings no período de 1989-1999. São Paulo: Instituto Socioambiental, ISA. 59 p. (2002).

5. CASTRO, M. M. **Modelação matemática de lagos e reservatórios: caso do Reservatório Billings**. 226p. Escola Politécnica - USP, São Paulo, Dissertação de Mestrado (2010).
6. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de Qualidade das Águas interiores do Estado de São Paulo - 2003**. São Paulo. 273 p. (2004).
7. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Significado Ambiental e Sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem - Apêndice A**. São Paulo. 43p. (2009).
8. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo 2010**. São Paulo, 298 p. (2011).
9. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (a). **Relatório de qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo 2011**. São Paulo, 356 p. (2012).
10. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (b). **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras de Água**. São Paulo, 325 p. (2012).
11. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo 2012**. São Paulo, 370 p. (2013).
12. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF, 27p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: ago. 2013.
13. EMAE - Empresa Metropolitana de Águas e Energia. site: <http://ie.org.br/>. Disponível em: <http://ie.org.br/site/ieadm/arquivos/arqnot2650.pdf>. Acessado em nov. (2012).
14. EMAE - Empresa Metropolitana de Águas e Energia. site: <http://emae.com.br/>. Disponível em: <http://emae.com.br/conteudo.asp?id=Sistema-Hidraulico>. Acessado em mai (2013).
15. GOLDENSTEIN, S - Rio Pinheiros e seu território: Conhecer para transformar. **Águas claras do rio Pinheiros**, 1ª ed, São Paulo (2017).
16. LORENZI, A. S. Abordagens moleculares para detectar cianobactérias e seus genótipos produtores de microcistinas presentes nas represas Billings e Guarapiranga, São Paulo, Brasil. 2004. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, (2004).
17. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 20 de 07/86**. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional segundo seus usos preponderantes em nove classes. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>. Acessada em jun. 2016.
18. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **LEI Nº 9433/97**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=370>.. Acessada em jun. (2016).
19. MUDROCH, A.; AZCUE, J. **Manual of aquatic sediment sampling**. Lewis: Boca Raton, 219 p. (1995).
20. OSEKI, J. H. A. **A fluvidade do Rio Pinheiros**. Revista de pós-graduação em Arquitetura e Urbanismo da Faculdade de Arquitetura e Urbanismo da Universidade de São Paulo, São Paulo, v.8, p.168-177 (2000).
21. PMSP - PREFEITURA DO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO. **Diagnóstico cartográfico ambiental - Município de São Paulo**. São Paulo. 35p. (1993).
22. SEABRA, O. C. de L. **Os meandros dos rios nos meandros do poder, Tietê e Pinheiros: valorização das várzeas e dos rios na cidade de São Paulo**. 323p.

- Departamento de Geografia - USP, São Paulo, Tese de Doutorado (1987).
23. SECRETARIA DE ESTADO DA ENERGIA; SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE; SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS, SANEAMENTO E OBRAS. **Resolução Conjunta SEE-SMA-SRHSO 1**, de 31 de janeiro de 2001. Dispõe sobre os limites para os indicadores de qualidade para as águas bombeadas do Canal Pinheiros para o Reservatório Billings. São Paulo, SP, 2p.
 24. SEMA-SP - SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SÃO PAULO / COORDENADORIA DE EDUCAÇÃO AMBIENTAL. **Cadernos de Educação Ambiental**. Edição Especial Mananciais, São Paulo, 150 p. (2010).
 25. SEMA-SP - SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Decreto n.º. 8.468, de 8 de setembro de 1976**. Aprova o Regulamento da Lei n. 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente. Disponível em: http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/legislacao/Decreto_Estadual_8468_76.pdf. Acessado em jun. 2016.
 26. VILELA, P. A. D. **Reuso de água do rio Pinheiros como elemento de recuperação da represa Billings**. 168p. Faculdade de Saúde Pública - USP, São Paulo, Tese de Doutorado (2009).
 27. WHATELY, M.; SANTORO, P. F. & TAGNIN, R. A. **Contribuição para a elaboração de leis específicas de mananciais: O exemplo da Billings, São Paulo**. Instituto Socioambiental-ISA. Disponível em: www.mananciais.org.br/upload/_billings-2008.pdf. Acessado em jun. (2011).

Tabela 1. Localização e descrição dos pontos de amostragem.

LOCALIZAÇÃO				CARCTERIZAÇÃO
Referencial		Coordenadas		Área de Abrangência
Ponto	Marco Estrutural	Lat. S	Long. O	Descrição
PNH1	U.E. de Traição	35 43 51	41 39 16	A jusante da divisa com o Canal Inferior e a montante da Represa Billings.
PNH2	Ponte João Dias	38 41 14	43 34 67	A jusante da confluência com o Córrego Morro do S.
PNH3	Ponte do Socorro	39 54 43	42 37 45	A jusante do Canal Guarapiranga e a montante do Córrego Zavuvus.
PNH4	Ponte de Interlagos	41 15 43	41 44 26	A montante do Córrego Zavuvus e a jusante do Córrego Olaria.
PNH5	U.E. de Pedreira	42 00 55	41 05 35	A montante do Córrego Olaria e a jusante da Barragem de Pedreira.

Tabela 2. Parâmetros de qualidade das águas no rio Pinheiros – PINH04100, PINH04250 e PINH04500 frente ao Padrão CONAMA 357/05¹.

Parâmetros	Unid.	Padrão Conama 357/05	2010			2011			2012		
			PINH 04100	PINH 04250	PINH 04500	PINH 04100	PINH 04250	PINH 04500	PINH 04100	PINH 04250	PINH 04500
OD	mg.L ⁻¹	>2,0*	0,6	1,3	1,6	4,9	1,6	0,9	6,0	0,7	1,0
CE	µS/cm	-	425	306	346	213	359	461	233	300	384
Eh	mV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH		6,0 – 9,0*	7,0	7,1	7,1	7,2	7,1	7,1	7,1	7,2	7,2
Temp. (H2O)	°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Turbidez	UNT	-	55,6	34,7	48,1	53,7	35,2	45,3	76,5	73,6	52,6

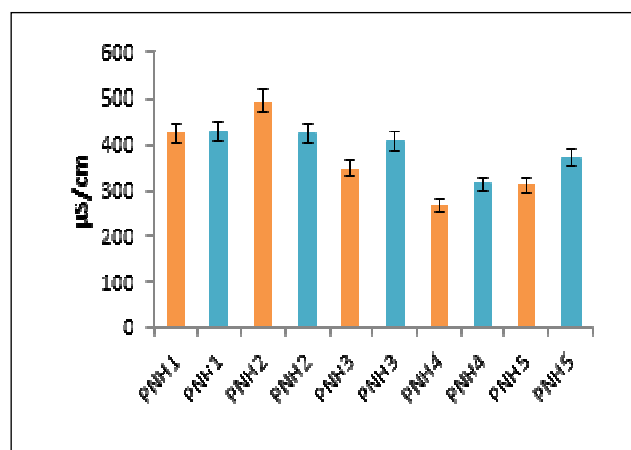
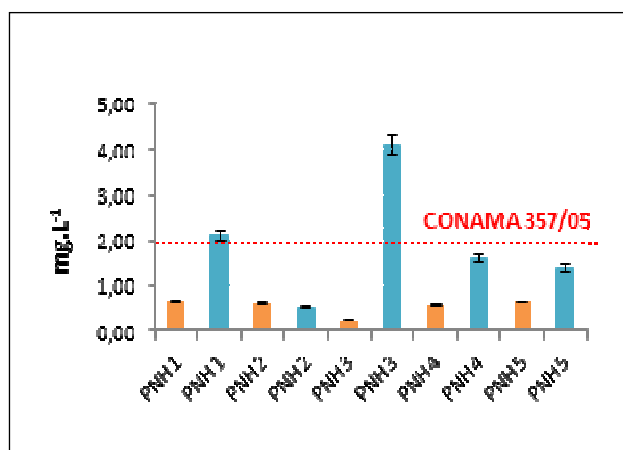
Fonte: Relatórios CETESB (2010, 2011 e 2012).

Tabela 3. Parâmetros de qualidade das águas no rio Pinheiros – PNH1, PNH2, PNH3, PNH4 e PNH5 frente ao Padrão CONAMA 357/05.

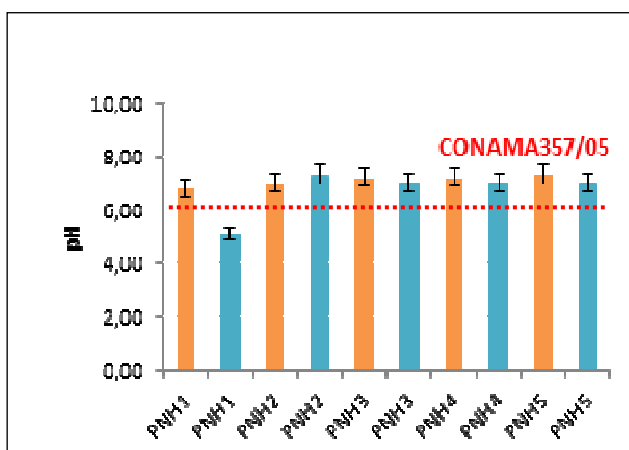
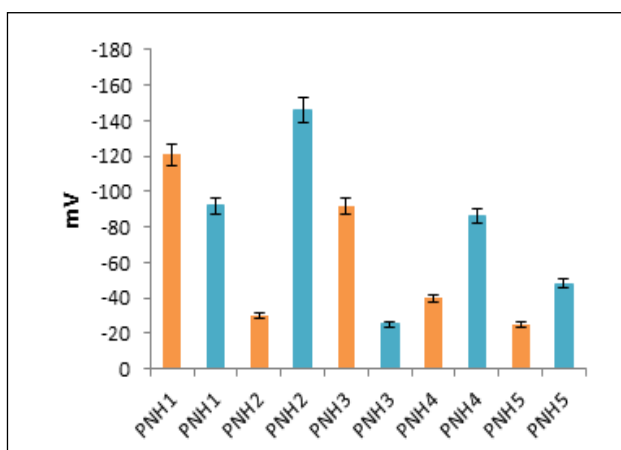
Parâmetros	Unid.	Padrão Conama 357/05	2011 Estiagem					2012 Chuva				
			PNH 1	PNH 2	PNH 3	PNH 4	PNH 5	PNH 1	PNH 2	PNH 3	PNH 4	PNH 5
OD	mg.L ⁻¹	>2,0*	0,65	0,59	0,25	0,55	0,63	2,10	0,50	4,10	1,60	1,40
CE	µS/cm		426	494	348	267	312	428	426	409	314	372
Eh	mV		-121	-30	-92	-40	-25	-92	-146	-25	-86	-48
pH		6,0 – 9,0*	6,8	7,0	7,2	7,2	7,3	5,1	7,3	7,0	7,0	7,0
Temp. (H2O)	°C		19	18	20	19	20	31	33,8	35,2	34,2	32,8
Turbidez	UNT		27	72	23	17	27	37	66	49	96	176

Fonte: Dados obtidos em campo (EMAE - 2011 e 2012).

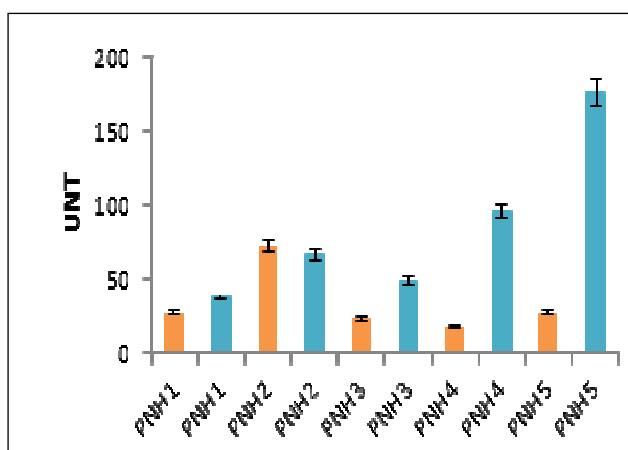
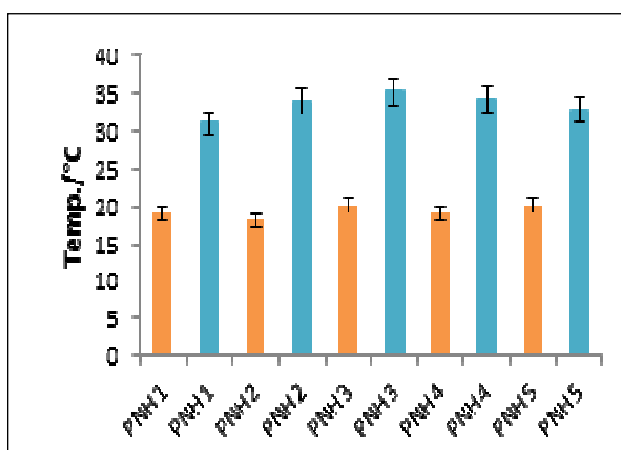
¹ (*) Valores estabelecidos para rios classificados como sendo de Classe-4 segundo a Resolução do CONAMA 357/05. Os demais parâmetros não apresentam um padrão base para rios nessa categoria.



Figuras 1 e 2. Parâmetros de qualidade das águas no rio Pinheiros: Oxigênio Dissolvido – OD (esq.) e Condutividade Elétrica – CE (dir.).



Figuras 3 e 4. Parâmetros de qualidade das águas no rio Pinheiros: Potencial Redox – Eh (esq.) e Potencial Hidrogeniônico – pH (dir.).



Figuras 5 e 6. Parâmetros de qualidade das águas no rio Pinheiros: Temperatura – T. °C (esq.) e Turbidez – UNT (dir.).



AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA POR *ALLIUM CEPA* DE UM EFLUENTE DE INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA SUBMETIDO A TRATAMENTO POR MEMBRANA



ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION THROUGH *ALLIUM CEPA* OF FOOD INDUSTRY EFFLUENT TREATED BY PROCESS USING MEMBRANES

KERBER, Luana¹; MARIOTTI, Paula¹; VOGNACH, Letícia¹; TASSINARY, João Alberto¹; STÜLP, Simone^{1*}

¹ Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES, Núcleo de Eletrofotocímica e Materiais Poliméricos.
Av. Avelino Talini, 171, CEP 95914-014, Lajeado – RS, Brasil
(Fone: +55 51 3714 7000 ramal 5908)

* Simone Stülp
e-mail: stulp@univates.br

Received 25 January 2018; in revised form 16 March 2018; accepted 17 March 2018

RESUMO

Com o aumento populacional há uma tendência de incremento dos processos de degradação dos recursos hídricos. Sendo que um dos maiores poluidores é o lançamento de efluentes industriais e domésticos, sem o devido tratamento, nos cursos d'água. O reuso e reutilização de efluentes tem como alternativa minimizar o lançamento de resíduos, evitando assim uma sobrecarga no sistema de tratamento e muitas vezes auxiliando na redução de custos. O objetivo deste trabalho é avaliar a aplicação da técnica de osmose reversa sobre efluente de indústria alimentícia, em termos físico-químicos e toxicológicos. Foi realizada a aplicação da técnica de osmose reversa, e o efluente antes e após o tratamento foi avaliado em termos de pH, Turbidez, Coloração, Condutividade, Oxigênio dissolvido, Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total, além de avaliações toxicológicas (*Allium cepa*). Com base nos resultados obtidos verifica-se que a técnica de osmose reversa apresentou eficiência de tratamento quando aplicada ao efluente contendo corantes e isoflavona de soja, em termos de avaliações físicas e químicas. Em termos de avaliação toxicológica, em relação ao desenvolvimento radicular, o efluente tratado (permeado) apresentou um crescimento das radículas, sendo que o efluente bruto não desenvolveu radícula alguma.

Palavras-chave: *Efluente; Osmose reversa; Ecotoxicologia.*

ABSTRACT

Due to population growth, there is an increase in the tendency of water resource degradation. One of the biggest polluters is the practice of dumping industrial and domestic effluents without any treatment on the watercourse. The utilization of effluents is an alternative to minimize the inadequate waste dump, thus avoiding the overload on the treatment system as well as cutting down costs and expenses. This work's objective is to evaluate the application of reverse osmosis in a food industrial effluent, in physicochemical and toxicological terms. A reverse osmosis technical application was conducted and then the effluent was examined, before and afterward, in terms of pH, Turbidity, Colouring, Conductivity, Dissolved Oxygen, Total Organic Carbon, and Total Nitrogen as well as a toxicological evaluation (*Allium cepa*). According to the obtained result, it can be identified that the technique of reverse osmosis showed treatment efficiency when applied to the effluent containing coloring and soy isoflavones, with regards to the physicals and chemical evaluation. In terms of toxicological evaluation, with respect to the radicular development, the treated effluent (permeate) showed a radicular growth, once the raw effluent did not develop any root.

Keywords: *Effluent, Reverse Osmosis, Ecotoxicology*

INTRODUÇÃO

Uma das maiores causas da poluição do ambiente aquático é o lançamento de efluentes industriais e domésticos, sem o devido tratamento, diretamente nos cursos de água (Metcalf & Eddy, 2004). Quando não há o adequado tratamento dos efluentes antes do descarte, há a conseqüente contribuição para degradação dos recursos hídricos. Dessa maneira, é vital que estes recursos sejam avaliados e protegidos conciliando-os com as demandas de água para as atividades humanas (Bonumá, 2006).

Uma das indústrias que mais cresce mundialmente é a alimentícia, e dentre elas a de doces se destaca, além de processados contendo corantes, aumentando anualmente o seu faturamento (Prado; Godoy, 2007). Assim, a competitividade cresce, e as empresas precisam investir em produtos de qualidade e atraentes que se destaquem perante aos outros, de forma a garantir o seu sucesso de venda. Para isso, fazem uso de uma gama de aditivos alimentícios (Prado; Godoy, 2003 e 2007).

Ao final da produção de alimentos, são gerados efluentes que contêm resíduos dos aditivos e compostos adicionados durante o processamento. Este tipo de efluente é composto por corantes, flavonoides e isoflavonas, que antes do descarte necessitam de um tratamento, para não ocasionarem contaminação ao meio ambiente, principalmente em corpos hídricos (Prado; Godoy, 2003).

A legislação ambiental brasileira está cada vez mais condicionante e exigente quando se trata de emissão de efluentes tóxicos (CONSEMA Nº129/2006). Diversos efluentes são bastante complexos do ponto de vista físico-químico, estes contribuem com ampla diversidade de poluentes para o ambiente aquático, logo, seus efeitos biológicos não podem ser evidenciados somente por análises tradicionais.

O tratamento necessário para a recuperação da água residual está intimamente relacionado com as especificações de aplicação do reuso associado à qualidade da água requerida. Os sistemas de tratamento envolvem a aplicação de processo de separação, tais como de misturas sólido líquido e também sua desinfecção. Em alguns casos podem ser aplicados tratamentos que envolvam uma

combinação de processos físico, químico e biológico (Ferraro, 2008).

Em geral, a qualidade da água pode ser avaliada de duas formas distintas, embora complementares: uma é a análise química que identifica e quantifica as substâncias; a outra é a análise biológica que qualifica os efeitos causados pelas substâncias como, por exemplo, as análises microbiológicas, hidrobiológicas e ecotoxicológicas.

No entanto, levando-se em consideração a enorme quantidade de compostos químicos que podem chegar às águas, a análise química torna-se muito limitada e, em geral, não permite uma avaliação dos efeitos das substâncias sobre os seres vivos. Essa lacuna é preenchida pelos métodos biológicos de avaliação (Kapanen e Itävaara, 2001).

Os testes de toxicidade apresentam algumas vantagens (Farre´ e Barcelo, 2003): medem a toxicidade mesmo quando o agente tóxico é desconhecido, têm caráter preditivo (fornecendo advertência de potenciais danos ambientais antes que o ecossistema seja severamente comprometido), são usualmente menos custosos que as análises químicas, apresentam respostas em curto período de tempo, as espécies utilizadas são de fácil manutenção.

O reuso e reutilização de efluentes tem como alternativa minimizar os resíduos descartados, evitando assim uma sobrecarga no sistema de tratamento e muitas vezes auxiliando na redução de custos. Diferentes alternativas podem ser aplicadas para que o reuso possa ser viabilizado, dado que diferentes características de atividades e posteriores aplicações podem ser requeridas (Anjaneyulu *et al.*, 2005).

Entre os diversos tipos de tratamento de efluentes e tecnologias que visam o reuso, a osmose reversa é uma opção, onde a operação do sistema consiste no solvente que é separado da solução, mediante sua passagem por uma membrana semipermeável não porosa, desenvolvida para reter sais e solutos com baixos pesos moleculares (Pérez-González *et al.*, 2012).

Neste sentido, este estudo visou avaliar os efeitos do processo de osmose reversa com avaliações toxicológicas utilizando *Allium cepa*, sobre efluente oriundo de indústria do ramo alimentício em termos de impacto físico-químico e ecotoxicológico, a fim de melhorar a qualidade

da água lançada no meio ambiente e minimizar a contaminação e possíveis efeitos prejudiciais ao ambiente.

MATERIAL E MÉTODOS

O efluente sintético utilizado neste estudo é composto de uma solução aquosa contendo 1 g/L de sacarose grau alimentício ($0,33 \text{ g L}^{-1}$), 1 g/L de corante carmim de cochonilha (30 mg L^{-1}), da marca Duas Rodas e 16,2 g de proteína isolada de soja (contendo isoflavona), da marca Verde Flora. Foi utilizado como base para o efluente sintético, a composição do resíduo após obtenção industrial de suco de soja aromatizado.

Para o tratamento do efluente usando a técnica de osmose reversa, foi utilizado um tanque de alimentação com sistema de filtração, acoplado à uma unidade de osmose reversa. O tanque foi alimentado com o efluente, que sofreu pressão mecânica promovendo um fluxo do efluente sobre a membrana orgânica. Ao passar pela membrana, a solução é separada em duas partes distintas: o permeado, que é a parte da solução que atravessou a membrana, ficando com alto grau de pureza; e o rejeito, que percorreu a membrana, mas não a atravessou. Nos ensaios realizados foi utilizada membrana orgânica de acetato de celulose, polissulfona, polietersulfona, poliamida (pH 3-10), com tamanho do poro de 1 a 10 Angstrom. A pressão utilizada foi entre 25 e 30 bar, e o fluxo observado no sistema foi de 27,7 L/h.

Após o processo, as três soluções (efluente bruto, permeado e retentado) foram submetidos a análises físico-químicas e toxicológicas e comparadas aos parâmetros das resoluções vigentes, que foram: CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005; CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011 e CONSEMA Nº 129, de 07 de dezembro de 2006, para posterior avaliação da sua qualidade.

As análises físico-químicas de pH, Turbidez, Coloração, Condutividade, Oxigênio dissolvido (OD), Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT), foram realizadas no Laboratório de Química da Universidade do Vale do Taquari, UNIVATES.

Para a análise de pH, de turbidez e condutividade foram coletados 100 mL do efluente bruto, 100 mL do permeado e 100 mL do retentado, ambos sem Beckers de vidro, para posterior medição. Para análise de pH utilizou-se

o medidor de pH Digimed DM-20, para turbidez, o Turbidímetro Digimed DM TU e para condutividade, o condutivímetro da Metrohm, modelo 856 Conductivity Module. Ainda, foi determinada a coloração (colorímetro, modelo DM-50, da Digimed). Para análise de Carbono Orgânico Total (COT) foi utilizado o analisador de carbono Shimadzu, já para a análise de nitrogênio total foi utilizado medidor de nitrogênio TNM1 Shimadzu.

As avaliações de toxicidade, seguiram os procedimentos descritos por Fiskesjö (1985) e se enquadraram no protocolo de Barbério *et al.* (2011). Para cada tipo de efluente, foram selecionados três bulbos de *Allium cepa* de tamanho semelhante, com ausência de traumas, deformidades naturais ou contaminação por fungos. O anel radicular foi lavado em água corrente e água destilada antes do início do teste. Os bulbos foram transferidos para recipientes com 50 mL de cada amostra de efluente selecionado e mantidos à temperatura ambiente para germinação.

O efluente era trocado após 24 h, 48 h e 72 h, e os controles foram realizados em água destilada para o controle negativo e 25 mg L^{-1} de solução de sulfato de cobre para o controle positivo. As radículas foram medidas (cm) após 72 h de germinação. As radículas retiradas foram submetidas a fixação em Carnoy (álcool – ácido acético, 3:1), por 24 horas à temperatura ambiente.

Ao final desta etapa, o material foi lavado em água destilada e inserido em etanol (70%) por mais 12 horas sob refrigeração. Após esta última etapa, as radículas foram lavadas mais uma vez com água destilada, após foi retirado o excesso de água e então submetidas à hidrólise ácida em HCl (1 N) por 5 min. Após foram encaminhadas para o preparo das lâminas histológicas. Para esta etapa, foram selecionadas três radículas de cada amostra, no qual foi retirado a parte final para o preparo da lâmina. O fragmento foi colocado na lâmina, sobreorceína 2%, esmagado com lamínula e submetido à microscopia de luz, a fim de se observar alguma deformidade nas paredes celulares dos meristemas selecionados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises físico-químicas

O monitoramento da qualidade do efluente antes e após tratamento requer avaliações preliminares de suas características, e isso nos leva a realizar um estudo prévio do material a ser analisado. Parâmetros tais como Turbidez, pH, Coloração, Condutividade, Carbono Orgânico, Nitrogênio Total, Oxigênio Dissolvido (OD), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) dentre outros, são rotineiramente utilizados para o monitoramento da qualidade em amostras de efluentes, fornecendo dados importantes sobre o objeto de estudo (Oliveira *et al.*, 2012).

Segundo resoluções nº357/2005 e nº430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e resolução nº 128/2006 do Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul (CONSEMA), os parâmetros desejados para os efluentes lançados em corpos d'água são os seguintes (Tabela 1):

Tabela 1 - Exemplos de valores de referência para os parâmetros físico-químicos analisados.

Parâmetros analisados	Valores de referência
pH	5 a 9
Temperatura	Inferior a 40°C
Nitrogênio Total (NT) - dependente da vazão de descarte.	20 mg/L

Fonte: Conama/Consema

De maneira geral, os parâmetros físico-químicos do efluente bruto estudado apresentaram valores extremamente elevados em relação às resoluções em vigor, em termos de parâmetros para descarte. Após tratamento, o resíduo permeado permaneceu nos limites previstos nas resoluções ambientais vigentes. Já para o efluente retentado, os parâmetros indicam maiores concentrações em relação ao efluente bruto. Os resultados das análises físico-químicas das amostras de efluente são mostrados na Tabela 2.

Em relação ao parâmetro pH da água, os efluentes bruto e retentado atingiram valores próximos (pH: 6,37 e 6,65, respectivamente) ao mínimo exigido pela Resolução do Consema (pH: 6 a 9). Já o efluente permeado apresentou valor próximo à neutralidade (pH: 7,32), permanecendo em conformidade com os

padrões de qualidade estabelecidos pelas resoluções em vigor. Resultados semelhantes foram encontrados por Filho & Chui (2006) e Mendes *et al.* (2012).

Filho & Chui (2006) relatam que condição de pH dos efluentes decorre da contaminação provocada pelos diversos processos industriais de fabricação, onde contato da água com substâncias como soda cáustica, potassa cáustica, cal, entre outras, libera um efluente final alcalino, por exemplo, altamente prejudicial aos mananciais, necessitando de uma solução corretiva para redução do pH para níveis toleráveis, daí a sua importância de estar dentro dos padrões permitidos. Logo os padrões de pH do efluente tratado-permeado estão dentro dos padrões.

Já em relação ao parâmetro turbidez, os efluentes bruto e retentados atingiram níveis elevados para este parâmetro, isso ocorre devido à grande quantidade de sólidos em suspensão oriundos dos corantes adicionados aos alimentos. Já o efluente permeado apresentou valor adequado para turbidez, demonstrando a eficiência do processo para o tratamento do efluente.

Quanto a coloração, os efluentes bruto e retentado novamente atingiram valores muito acima dos valores de referência. O efluente bruto apresentou níveis altos (46 PTCo) de coloração. Já o efluente permeado apresentou baixos níveis de coloração (6 PTCo), considerando que efluentes não devem conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor. A coloração da água prove grau de concentração de sólidos dissolvidos provenientes da dissolução de materiais orgânicos. Segundo Cornationi (2010), "a coloração da água é esteticamente indesejável para o consumidor em sistemas públicos de abastecimento de água e economicamente prejudicial para algumas indústrias".

Quanto à condutividade, os efluentes bruto e retentado apresentaram valores altos em função da quantidade de compostos presentes. Já o efluente permeado apresentou interessante diminuição em função da aplicação do tratamento. Quando há a presença de altos valores de condutividade (íons em solução), o ambiente pode estar impactado por ações antrópicas além de que valores elevados de CE podem indicar características corrosivas da água (CETESB, 2009).

Para o nitrogênio total, os efluentes bruto e retentado atingiram valores de 2 vezes maiores que os valores de referência, que é de 20 mg/L. O efluente permeado esteve dentro dos valores esperados, atingindo o valor de 4,80 mg/L. O NT demonstra a contribuição total de nutrientes em água e quanto a liberação do efluente não tratado pode influenciar o nível de eutrofização da mesma. O nitrogênio é um elemento do metabolismo de ecossistemas aquáticos, sendo fator limitante na produção primária. A liberação do efluente não tratado diretamente ao corpo d'água pode gerar diversos problemas, devido à proliferação de algas. Ao mesmo tempo que essas algas produzem O₂, elas o consomem, provocando a mortandade da biota associada e a proliferação de bactérias e outros microrganismos anaeróbicos, quase sempre associados a doenças (Palma-Silva, 1999). Os níveis do efluente permeado ficaram bem abaixo dos valores de referência, não havendo a possibilidade de causar problemas aos corpos d'água e a biota associada, sem pôr em risco à saúde humana.

Para o carbono orgânico total, os efluentes bruto e retentado atingiram valores de 699,7 mg/L e 847,5 mg/L, valores estes elevados para descarte. Já o efluente permeado apresentou valores inferiores, da ordem de 6,7 mg/L. A quantidade de carbono orgânico presente no efluente, refere-se à quantidade de matéria orgânica disponível na solução. Observa-se a grande quantidade de matéria orgânica presente no efluente bruto, que ao ser descartado sem tratamento, servirá de alimento para os microrganismos de origem aeróbica, que consumirão todo oxigênio dissolvido (OD), na realização de seus processos respiratórios, causando uma redução deste no corpo d'água e prejudicando toda biota associada (Azzolini *et al.*, 2011). Além do mais, a redução de OD na água pode causar a proliferação de microrganismos patogênicos, ocasionando problemas de âmbito sanitário. Para o Oxigênio Dissolvido (OD), os efluentes bruto e retentado atingiram os valores de 5,11 mg/L e 3,51 mg/L, já o efluente tratado, 7,09 mg/L. O índice de OD é um dos parâmetros mais importantes para avaliar a capacidade de um corpo hídrico em suportar a atividade biológica de organismos aquáticos. O baixo nível de oxigênio dissolvido, conforme Janzen *et al.* (2008) indica consumo de oxigênio por decomposição da matéria orgânica ou respiração realizada por microrganismos.

As trocas gasosas com a atmosfera e a fotossíntese são os principais fornecedores de oxigênio para o corpo hídrico, sendo que temperaturas elevadas e diminuição da pressão atmosférica diminuem sua solubilidade (Wetzel, 2001). Além deste, outros fatores contribuem para a redução de oxigênio da água, tais como as perdas para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos, processos de oxidação de íons metálicos e decomposição aeróbia (Esteves, 1988). Dessa forma, a concentração de oxigênio dissolvido em um corpo hídrico pode ser usada como uma das variáveis para a determinação da qualidade da água, pois quanto mais reduzida foi a concentração de oxigênio dissolvido, pode-se dizer que, mais poluído o curso d'água se encontra (Prado, 1999), influenciando diretamente na biodiversidade aquática.

3.2 Parâmetros toxicológicos

A espécie *Allium cepa* foi selecionada para o experimento desenvolvido neste trabalho devido à sua rapidez e alta taxa de germinação, comprovada em estudos preliminares (Alvin *et al.*, 2011). Além disso, o comportamento cromossômico dessa espécie é conhecido, permitindo a obtenção de resultados consistentes.

Constatou-se que na maior parte das amostras, em quase todas as concentrações testadas, houve a promoção do crescimento radicular significativo, a não ser no efluente bruto, cujo não desenvolveu radícula alguma.

Quando comparado o número de radículas (em unidades), o efluente retentado apresentou média de 21 unidades, seguido pelo permeado e controle negativo, com 20 unidades, o controle positivo apresentou média de 7 unidades e o bruto, nenhuma. Segundo a análise de variância, o número de radículas variou significativamente entre os tratamentos (F4,14: 4.218; p=0.02954). O crescimento de radículas foi menor no efluente bruto do que no efluente permeado, retentado e controle negativo, conforme Figura 1.

Em relação ao desenvolvimento radicular, o efluente tratado permeado se destaca com um crescimento médio de 1,23 cm, seguido pelo controle negativo, com média de 0,72 cm, retentado com média de 0,44 cm, controle positivo com 0,14 cm e o efluente bruto não desenvolveu radícula alguma. A análise de variância demonstrou que o crescimento variou significativamente entre os tratamentos (F4,14:

8.335; $p=0.003$). O crescimento de radículas foi maior no permeado do que no efluente retentado, bruto e controle positivo, conforme a Figura 2.

Alvim *et al.* (2011) relatam que qualquer mudança nas condições ambientais, principalmente por causa da poluição, pode ser observada nas plantas pela redução do crescimento radicular. Os resultados encontrados corroboram com os achados de Samuel *et al.* (2010) que verificaram um significativo efeito inibitório de um efluente têxtil para raízes de bulbos de *Allium cepa*, não havendo crescimento algum de raízes.

Em relação ao efluente retentado, o crescimento radicular neste efluente foi superior aos demais tratamentos. Uma explicação pertinente está relacionada à matéria orgânica e macronutrientes não removidos durante o tratamento, que podem estimular o alongamento radicular, diminuindo a sensibilidade do teste e/ou mascarando um possível efeito tóxico (Rodrigues; Bianchini, 2007). Nesse contexto, os nutrientes presentes nesses resíduos (por exemplo, Nitrogênio e Fósforo), bem como elevada carga de matéria orgânica presente no efluente retentado possui efeito promotor ao alongamento de raízes. Como ocorre com os nutrientes, parte da carga orgânica do efluente final pode vir do próprio efluente bruto, proveniente do processo industrial, e parte pode ser adicionada durante o tratamento biológico (Eremektar *et al.*, 2007).

Quanto à análise histológica das radículas, em nenhuma das regiões meristemáticas analisadas foi visualizado alterações nas paredes celulares.

Knasmüller *et al.* (1998), considerou o uso de plantas na avaliação de toxicidade em ambientes aquáticos, e chegou à conclusão de que os dados atualmente disponíveis indicam que os bioensaios com vegetais podem ser parte integrante da bateria de testes usada para detecção de toxicidade e contaminação do ambiente aquático, principalmente por apresentar resposta altamente sensível, tempo e custo efetivo relativamente baixo.

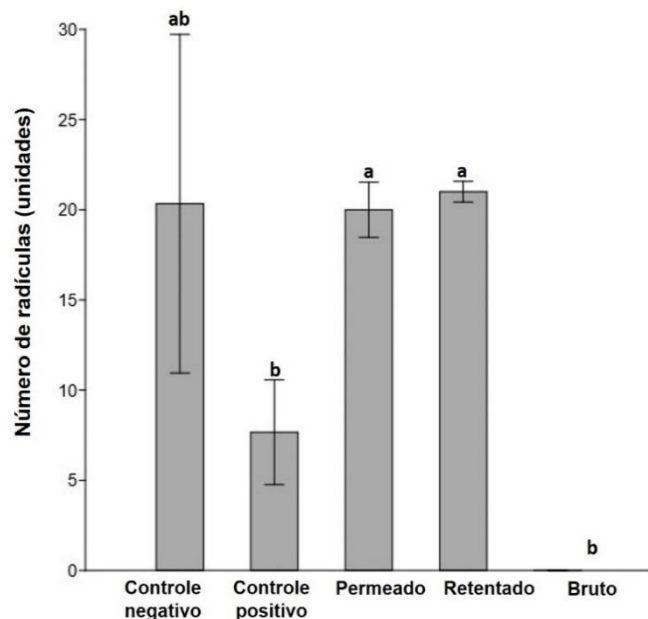


Figura 1 - Número médio de radícula entre os tratamentos.

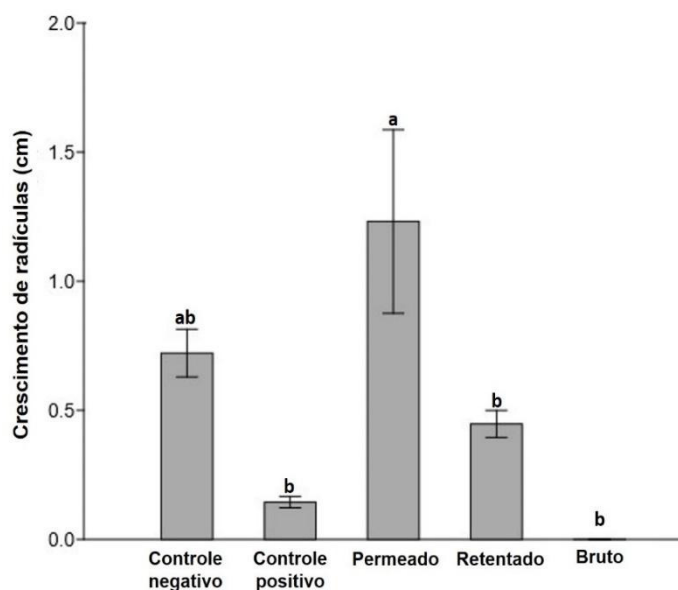


Figura 2 - Crescimento médio de radículas nos diferentes tratamentos

CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo monitorar e analisar amostras de efluente da indústria alimentícia, submetidas à técnica de osmose reversa como tratamento. Através dos resultados das análises físico-químicas e toxicológicas pode-se verificar a eficiência do processo, considerando avaliações utilizando o organismo teste *Allium cepa*.

De acordo com os dados apresentados, é possível inferir a importância da utilização de ensaios de toxicidade com avaliação de modificação genética em vegetais superiores, podendo estes ser empregados para o monitoramento de parâmetros de qualidade de efluentes tratados.

Os resultados apresentados salientam que a liberação do efluente bruto em corpos d'água podem ser danosos para a biota associada e de uma forma indireta, para a saúde humana.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao CNPq (nº processo: 310253/2016-0) e a Univates pelo apoio concedido.

REFERÊNCIAS

1. Alvim, L. B., Kummrow, F., Beijo, L. A., Lima, C. A. de A., Barbosa, S. *Rev. Ambient. Água*, **2011**, 255.
2. Anjaneyulu, Y. , Sreedhara Chary, N., Samuel Suman Raj, D., *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **2005**, 245.
3. Azzolini, J. C., Frinhan, E. D. M. D., Fabro, L. F. *Unoesc & Ciência-ACET*, **2011**, 95.
4. Barbério, A., Voltolini, J. C., Mello, M. L. S. *Ecotoxicology*, **2011**, 927.
5. Bonumá, Nadia B. Avaliação da qualidade da água sob impacto das atividades de implantação de garimpo no município de São Martinho da Serra. Dissertação de mestrado, Santa Maria, 2006.
6. BRASIL. Resolução CONSEMA Nº 129, de 07 de dezembro de 2006. Dispõe sobre a definição de critérios e padrões de emissão de toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do estado do Rio Grande do Sul. Conselho estadual do Meio Ambiente, 2006.
7. BRASIL. Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005.
8. BRASIL. Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera Resolução Nº357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011.
9. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Variáveis de qualidade de água. São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#transparencia>>. Acesso em: 19 Jun. 2017.
10. Cornationi, M.B., Análises físico-químicas da água de abastecimento do município de colina – SP. Bebedouro, 2010.
11. Esteves, F. D. A. (1988). Fundamentos de limnologia. In Fundamentos de limnologia. Interciência/Finep.
12. Eremektar, G., Selcuk, H.; Meric S. *Desalination*, **2007**, 314.
13. Farre´, M., Barcelo, D. Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis. **2003**, 299.
14. Filho, E. A. F., Chui, Q. S. H. *Engenharia Sanitária e Ambiental.Eng. Sanit. Ambient.* vol.11 no.2 Rio de Janeiro Apr./June 2006.
15. Fiskesjö, G. *Hereditas*, **1985**, 99.
16. Fiskesjö, G. *Environmental Toxicology Risk Assesment*, 1993, 331.
17. Janzen, J. G., Schultz, H. E., Lamon, A. W. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **2008**, 278.
18. Kapanen A., Itävaara M. *Ecotoxicity Tests for Compost Applications, Ecotoxicology and Environmental Safety* **2001**, 1.
19. Knasmüller, S., Gottmann, E., Steinkellner, H., Fomin, A., Pickl, C., Paschke, A., God, R., Kundi, M. *Mutat Res.* **1998**, 37.
20. Mendes, P. N., Furtado, M. A. M., Perrone, I .T. *Rev. Inst. Latic. “Cândido Tostes”*, **2012**, 68.
21. Metcalf & Eddy. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 2004.
22. Oliveira, J. P. W., dos Santos, R. N., Pibernat, C. C., BOEIRA, J. M.

- Biochemistry and Biotechnology Reports, **2012**, 15.
23. Palma-Silva, G. M. de. Diagnóstico ambiental, qualidade da água e índice de depuração do Rio Corumbataí-SP. 1999. 155 f. Diss. Dissertação (Mestrado em Manejo Integrado de Recursos)-Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1999.
24. Prado, A. M., Godoy, H. T. Alim. Nutr., **2003**, 237.
25. Prado, M. A., Godoy, H. T. Química Nova, **2007**, 268.
26. Prado, R. B. Influência do uso e ocupação do solo na qualidade da água: estudo no médio rio Pardo – SP (período de 1985 a 1997). 209 p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1999.
27. Pérez-González A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R, Ortiz, I. Water Res. **2012**, 267.
28. Rodrigues, S. C., Bianchini, A. Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology, **2007**, 275.
29. Samuel, O. S.; Osuala, F. I.; Odeigah, P. G. C. African Journal of Environmental Science and Technology, Victoria Island, **2010**, 21.
30. Wetzel, R. G. Limnology. San Diego: Academic Press, 2001. 1006 p.

Tabela 2 – Resultado das análises de parâmetros físico-químicos

Parâmetros analisados	Efluente Bruto	Efluente Tratado	
		Permeado	Retentado
pH	6,37	7,32	6,65
Turbidez (NTU)	1069,0	13,7	734,0
Coloração (mg PtCo/L)	46,2	6,0	426,0
Condutividade $\mu\text{S/cm}$	745,34	50,30	929,86
Carbono Orgânico Total (COT) mg/L	699,7	6,7	847,5
Nitrogênio Total (NT) mg/L	43,45	4,80	56,23
Oxigênio Dissolvido (OD) mg/L	5,11	7,09	3,51



POTENCIAL ANTIBACTERIANO E ANTIFÚNGICO DE EXTRATOS DE *Anacardium occidentale*

ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL POTENTIAL OF EXTRACTS OF *Anacardium occidentale*



ANDRADE JÚNIOR, Francisco Patricio de^{1*}; ALVES, Thiago Willame Barbosa²; ROMANO, Thalyta Karem Ferreira³; MEDEIROS, Francinalva Dantas de⁴

^{1,2,3,4} Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, Departamento de Farmácia, Olho D'água da Bica S/N, cep 58175-000, Cuité – PB, Brasil
(fone: +55 84 98135-4272)

* Autor correspondente

e-mail: juniorfarmacia.ufcg@outlook.com

Received 12 January 2018; accepted 19 March 2018

RESUMO

Anacardium occidentale é uma planta nativa do Nordeste brasileiro conhecida popularmente como cajueiro, possuindo grande importância socioeconômica para esta região, devido à grande popularidade do seu fruto e propriedades medicinais que possui, a exemplo da atividade antimicrobiana. O presente estudo teve como objetivo fazer um levantamento bibliográfico acerca da atividade antimicrobiana da *A. occidentale* destacando as espécies de fungos e bactérias combatidas. Utilizou-se para isso as bases de dados Scielo, PubMed, Periódicos Capes e Lilacs, em que foram analisados 110 artigos e somente 46 foram selecionados. A partir dos dados obtidos na literatura foi observado que a casca do caule, folhas, flores e o próprio fruto de *A. occidentale* apresentam atividade antimicrobiana frente a bactérias Gram-positivas, Gram-negativas e fungos do gênero *Candida*. Deste modo, *A. occidentale* apresenta-se como potencial espécie para a pesquisa e desenvolvimento de possíveis medicamentos fitoterápicos para o combate de infecções bacterianas e fúngicas.

Palavras-chave: *Anacardium occidentale*, Atividade antimicrobiana, Produtos naturais, Fitoterapia.

ABSTRACT

Anacardium occidentale is a native plant from Brazilian Northeast popularly known as cashew tree, having great socioeconomic importance for this region, due to the great popularity of its fruit and its medicinal properties, the example antimicrobial activity. The present study had as objective to make a bibliographical survey about the antimicrobial activity of *A. occidentale* against strains of bacteria and fungi. We used the databases Scielo, PubMed, Lilacs and Periódicos Capes, in which 110 articles were analyzed and only 48 were selected. From the data obtained in the literature, it was observed that the bark of the stem, leaves, flowers and the own fruit of *A. occidentale* present antimicrobial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria and fungi of the genus *Candida*. Thus, *A. occidentale* presents as a potential species for the research and development of possible herbal medicines to combat bacterial and fungal infections.

Keywords: *Anacardium occidentale*, Antimicrobial activity, Natural products, Phytotherapy.

INTRODUÇÃO

Anacardium occidentale L. é uma planta da família Anacardiaceae, nativa e não endêmica do Brasil, apresentando como domínios fitogeográficos a Amazônia, Caatinga, Cerrado, Mata Atlântica, Pampa e o Pantanal (Mitchell e Mori, 1984; Silva-Luz e Pirani, 2015; BFG, 2015). Conhecida popularmente como, cajueiro, acajaiba, caju e caju-anão, é uma árvore com 5 a 10 metros de altura, de copa baixa, flores pequenas perfumadas de cor vermelha a púrpura, comum em pequenos pomares, nas cidades e também muito cultivada em quase todo o país, tendo como fruto verdadeiro a castanha, que se caracteriza por ser um fruto reniforme do tipo aquênio que é muito apreciado no Brasil e no exterior, cujo mesocarpo contém um óleo-resina cáustica, conhecido como líquido da castanha do caju (LCC) (Gonçalves, 2007; Maia-Silva *et al.*, 2012).

Seu pseudofruto, conhecido como caju, apresenta-se como cultura de maior importância socioeconômica para a região Nordeste do Brasil, sendo o pedúnculo de aparência exótica, com alto teor de vitamina C e grande valor nutricional, entretanto, o aproveitamento ainda é insignificante em relação à quantidade da matéria-prima potencialmente disponível (Agostini-Costa *et al.*, 2004).

A utilização de plantas para o tratamento de doenças é uma prática antiga da humanidade. Nos últimos anos tem ocorrido crescente interesse mundial pelo conhecimento, utilização e comercialização de plantas medicinais e produtos fitoterápicos, no Brasil. Esse aumento ocorreu principalmente após a implantação da Política Pública de Plantas Medicinais e Fitoterápicos em 2006, proporcionando uma grande expansão desse mercado e interesse no estudo de novas plantas que possuam potenciais terapêuticos (Freitas *et al.*, 2012).

Um estudo realizado acerca da avaliação da utilização de plantas medicinais com atividade antimicrobiana pelos usuários do Sistema Único de Saúde (SUS) do município de Campina Grande- PB, Brasil, mostrou que dos 220 usuários que participaram da pesquisa 65% utilizavam-se de plantas medicinais para o tratamento de infecções bacterianas, dentre elas destaca-se a *A. occidentale*, principalmente para o tratamento de infecção urinária (Souza *et al.*, 2013), mostrando a confiabilidade por parte da população no uso de plantas medicinais,

assegurando, assim, sua eficácia e segurança por tempo de uso. Além disso, mostra que há a presença de substâncias contidas na *A. occidentale* que podem apresentar potencial antimicrobiano e que possivelmente possam ser utilizadas para o desenvolvimento de medicamentos fitoterápicos ou alopáticos no combate de bactérias e fungos, sendo esta uma importante informação devido ao surgimento de microrganismos cada vez mais resistentes.

A resistência bacteriana e fúngica aos antimicrobianos trata-se de uma problemática inerente à terapia antimicrobiana, sendo sempre necessária a busca por novas fontes terapêuticas, novos recursos ou produtos que tenham a capacidade de combater microrganismos, possibilitando tratamentos mais eficazes (Silva *et al.*, 2007).

É interessante perceber que desde a década de 1940, o desenvolvimento de fármacos efetivos e seguros para o tratamento de infecções bacterianas e fúngicas revolucionou as práticas clínicas, conseqüentemente a morbidade e a mortalidade associadas a essas doenças foram reduzidas drasticamente (Rang *et al.*, 2016). Contudo, com o passar dos anos, essa realidade vem se modificando devido o surgimento de microrganismos resistentes a diversos tipos de antibióticos.

Devido ao fenômeno de resistências bacterianas e fúngicas e da importância do estudo de produtos naturais para o desenvolvimento de novos fármacos, fitofármacos e fitoterápicos, o presente estudo teve como objetivo fazer um levantamento bibliográfico acerca da atividade antimicrobiana de *A. occidentale*, destacando as espécies de fungos e bactérias sensíveis aos seus diferentes extratos.

MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Delineamento do Estudo

O presente estudo trata-se de uma revisão bibliográfica do tipo sistemática. Houve a utilização de artigos, monografias, dissertações e teses publicadas em língua portuguesa e inglesa, utilizando-se os delimitadores e palavras-chaves: 1) *Anacardium occidentale*; 2) Cajueiro; 3) Atividade antimicrobiana; 4) Atividade antibacteriana; 5) Atividade antifúngica; 6) Planta do semiárido; 7) Cashew; 8) Antimicrobial

activity; 9) Antibacterial activity; 10) Antifungal activity; 11) Semiarid plant, utilizados isolados e associados em várias combinações.

2.2. Critérios de Inclusão e Exclusão

Foram incluídos estudos que em seu conteúdo trouxessem informações relevantes acerca da atividade antimicrobiana da *A. occidentale*, as espécie de microrganismos combatidos e o tipo de órgão da planta utilizado para a produção de extrato, de artigo publicados durante os anos de 2000 à 2016.

Estudos que não atenderam o tempo cronológico delimitado, não evidenciaram espécies fúngicas ou bacterianas combatidas ou o órgão da planta utilizado para a produção de extratos, foram excluídos.

2.3. Fontes de Informação

Os artigos foram recuperados a partir das bases de dados: *Lilacs* (Centro América Latina e Caribe em Ciências da Saúde), *Scielo* (Scientific Eletronic Library Online), *PubMed* e Bancos de Teses e Dissertações de Universidades Públicas. A última atualização ocorreu em 09/06/2017.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram recuperados 110 documentos das bases de dados analisadas, porém somente 46 foram selecionados para a construção e elaboração do presente estudo.

De acordo com Santos (2011) tem sido verificado um grande avanço científico envolvendo os estudos químicos e farmacológicos de plantas medicinais que visam obter novos compostos com propriedades terapêuticas. Um possível alvo para a produção de novos fitoterápicos seria a *A. occidentale*, pois como observado no Quadro 1, nos últimos 16 anos, cientistas conseguiram obter resultados favoráveis de extratos brutos, principalmente hidroalcoólicos, de diferentes órgãos, frente a microrganismos.

Quadro 1. Atividade antimicrobiana apresentada por extratos de diferentes órgãos de *A. occidentale*.

Microrganismo	Órgãos	Referências
<i>Bacillus cereus</i>	Casca do caule e folhas	Santos <i>et al.</i> (2011); Silveira

		(2012); Santos <i>et al.</i> (2013)
<i>Bacillus subtilis</i>	Casca do caule e folhas	Santos <i>et al.</i> (2011)
<i>Candida albicans</i>	Casca do caule, casca do fruto, folhas e flores	Lima, Pastore e Lima (2000); Santos <i>et al.</i> (2011); Silva (2012); Silva <i>et al.</i> (2016);
<i>Candida stellatoidea</i>	Casca de caule	Araújo <i>et al.</i> (2005)
<i>Candida tropicalis</i>	Casca do caule, folhas e flores	Araújo <i>et al.</i> (2005); Silva (2012); Silva <i>et al.</i> (2016)
<i>Candida utilis</i>	Casca do fruto	Lima, Pastore e Lima (2000)
<i>Enterobacter aerogenes</i>	Folhas	Aguilar <i>et al.</i> (2012)
<i>Enterococcus faecalis</i>	Casca do caule, folhas e flores	Santos <i>et al.</i> (2011); Silva (2012); Silva <i>et al.</i> (2016)
<i>Escherichia coli</i>	Casca do caule, folhas e flores	Silva; Teixeira e Galdino (2009); Santos (2011); Aguilar <i>et al.</i> (2012); Silva (2012); Silveira (2012); Santos <i>et al.</i> (2013); Silva <i>et al.</i> (2016);
<i>Helicobacter pylori</i>	Casca do caule, folhas e flores	Silva (2012); Silva <i>et al.</i> (2016)
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Casca do caule, folhas e flores	Abulude, Ogunkoya e Adebote (2009); Santos (2011); Silva (2012); Santos <i>et al.</i> (2013); Silva <i>et al.</i> (2016);
<i>Lactobacillus acidophilus</i>	Folhas	Silva (2012); Silva <i>et al.</i> (2016)
<i>Lactobacillus casei</i>	Casca do caule	Araújo <i>et al.</i> (2009); Menezes <i>et al.</i> (2014)
<i>Micrococcus</i>	Casca do	Santos <i>et al.</i>

<i>luteus</i>	caule e folhas	(2011)			(2016); Silva <i>et al.</i> (2016)
<i>Mycobacterium luteus</i>	Casca do caule e folhas	Santos <i>et al.</i> (2011)			
<i>Mycobacterium smegmatis</i>	Casca do caule e folhas	Santos <i>et al.</i> (2011)	<i>Staphylococcus epidermidis</i>	Casca do caule	Silveira (2012); Gonçalves e Gobbo (2012); Dias-Souza <i>et al.</i> (2013).
<i>Proteus mirabilis</i>	Casca do caule, folhas e flores	Silva (2012); Silva <i>et al.</i> (2016)	<i>Streptococcus albus</i>	Casca de caule e folhas	Abulude, Ogunkoya e Adebote (2009)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Casca do caule, folhas e flores	Santos (2011); Silva (2012); Aguilar <i>et al.</i> (2012); Santos <i>et al.</i> (2013); Sá Júnior <i>et al.</i> (2016); Silva <i>et al.</i> (2016);	<i>Streptococcus faecalis</i>	Casca do caule	Melo <i>et al.</i> (2006); Araújo <i>et al.</i> (2009); Menezes <i>et al.</i> (2014)
<i>Salmonella choleraesuis</i>	Casca do caule, folhas e flores	Silva (2012); Silva <i>et al.</i> (2016)	<i>Streptococcus mitis</i>	Casca do caule	Melo <i>et al.</i> (2006); Araújo <i>et al.</i> (2009); Menezes <i>et al.</i> (2014)
<i>Salmonella spp.</i>	Casca do caule e folhas	Silveira (2012); Aguilar <i>et al.</i> (2012)	<i>Streptococcus mutans</i>	Flores, casca do caule e casca do fruto	Lima, Pastore e Lima (2000); Melo <i>et al.</i> (2006); Araújo <i>et al.</i> (2009); Menezes <i>et al.</i> (2014); Contreras (2011); Silva (2012); Silva <i>et al.</i> (2016)
<i>Shigella spp.</i>	Folhas	Aguilar <i>et al.</i> (2012)	<i>Streptococcus oralis</i>	Casca do caule	Menezes <i>et al.</i> (2014)
<i>Staphylococcus aureus resistente a meticilina (MRSA)</i>	Casca do caule, folhas e flores	Silva <i>et al.</i> (2007); Silva (2012); Santos <i>et al.</i> (2013); Silva <i>et al.</i> (2016)	<i>Streptococcus pneumonia</i>	Casca do caule e folhas	Abulude, Ogunkoya e Adebote (2009)
<i>Staphylococcus aureus</i>	Casca do caule, folhas, flores e fruto	Lima, Pastore e Lima (2000); Abulude, Ogunkoya e Adebote (2009); Santos (2011); Santos <i>et al.</i> (2011); Vivanco (2011); Silveira (2012); Silva (2012); Gonçalves e Gobbo (2012); Aguilar <i>et al.</i> (2012); Gonçalves, Alves Filho e Menezes (2013); Dias-Souza <i>et al.</i> (2013); Santos <i>et al.</i> (2013); Pereira <i>et al.</i> (2015); Sá Júnior <i>et al.</i>	<i>Streptococcus pyogenes</i>	Casca do caule, folhas e flores	Silva (2012); Silva <i>et al.</i> (2016)
			<i>Streptococcus salivarius</i>	Casca do caule	Menezes <i>et al.</i> (2014)
			<i>Streptococcus sanguis</i>	Casca do caule	Melo <i>et al.</i> (2006); Araújo <i>et al.</i> (2009); Menezes <i>et al.</i> (2014)
			<i>Streptococcus sobrinus</i>	Casca do caule	Araújo <i>et al.</i> (2009)

Fonte: Próprio autores.

Os extratos provenientes de cascas de caule, folhas, flores e frutos foram responsáveis por apresentar atividade antibacteriana, envolvendo bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, incluindo cepas resistentes. Também foi observada a atividade contra fungos do gênero *Candida*.

A atividade antimicrobiana não é só observada na *A. occidentale*, mas também em outras espécies de plantas nativas do Brasil, como a *Bixa orellana*, conhecida popularmente como Urucum, pertencente à família Bixaceae (IBF, 2017). O extrato hidroalcoólico da semente da *B. orellana* demonstrou atividade antimicrobiana frente a cepas de *S. pyogenes*, *P. mirabilis*, *S. aureus*, *E. faecalis* e *L. monocytogenes* (Gonçalves; Alves Filho e Menezes, 2005; Mojolo; Carvalho e Wiest, 2013). Podendo essa atividade ser relacionada a alta concentração de taninos hidrolisáveis ou pirogálicos, que a semente dessa planta possui (Lima *et al.*, 2006).

Outra planta com atividade antimicrobiana é *Psidium guajava* L., conhecida popularmente como goiabeira. Pertencente à família Myrtaceae, essa árvore se caracteriza por ter caule fino e muito aderente onde suas folhas e seu caule apresentam atividade antimicrobiana e antifúngica (Duarte e Paula, 2005). Do extrato hidroalcoólico da casca foi possível observar a atividade antimicrobiana para bactérias Gram-negativas (*E. coli*, *Salmonella spp.*, *Shigella spp.*, *Proteus spp.* e *P. aeruginosa*). O extrato hidroalcoólico das folhas apresentaram atividade antifúngica sobre cepas de *C. albicans*, *C. tropicalis*, *C. stelatoide*, *C. krusei* e antibacteriana sobre bactérias Gram-negativas (Carvalho *et al.*, 2002). A atividade antimicrobiana da *P. guajava* se dá através de taninos e flavonoides que existem em sua composição química, já que esses metabólitos secundários são responsáveis de interagir com as organelas desses microrganismos e consequentemente provocar a lise dos mesmos (Iha *et al.*, 2008).

A *Schinus terebinthifolius* Raddi, possui atividade antimicrobiana comprovada em diversos estudos. Essa planta, é conhecida popularmente como aroeira, e pertence à mesma família da *A. occidentale* (Anacardeaceae) (Lenzi; Orth, 2004). O extrato hidroalcoólico da casca do tronco da *S. terebinthifolius* apresentou atividade antibacteriana contra *S. aureus* (Gonçalves; Alves Filho e Menezes, 2005) e sua tintura a 20% apresentou atividade antibacteriana

S. mutans (Soares *et al.*, 2007). O óleo essencial da *S. terebinthifolius* tem em sua composição alfa-pineno, sabineno e biciclogermacreno, tendo esses compostos atividade antibacteriana e antifúngica (efeito fungicida sobre *Botrytis spp.*) (Santos *et al.*, 2010).

O *Stryphnodendron adstringens* conhecida popularmente como barbatimão, possui como componente majoritário os taninos, sendo esses associados ao efeito antimicrobiano (Soares *et al.*, 2008). Observou atividade do extrato hidroalcoólico das folhas de *S. adstringens* contra *S. aureus* (Pinho, *et al.*, 2012) e do extrato hidroalcoólico bruto da casca sobre: *E. faecalis*, *S. salivarius*, *S. sanguinis*, *S. mitis*, *S. mutans*, *S. sobrinus* e *L. casei* (Soares *et al.*, 2008).

A atividade antimicrobiana de plantas se dá a partir da produção metabólitos secundários, que podem ocorrer quando a planta sofre alguma injúria ou quando há fatores ambientais que dificultam a sua permanência no ambiente na qual está inserida, de modo geral, os metabólitos secundários tem a função de permitir proteção e sobrevivência da planta, sendo importante portanto identificar quais metabólitos são responsáveis por conferir a *A. occidentale* seu potencial antimicrobiano.

De acordo com Silva (2012) embora muitas vezes a atividade antimicrobiana da *A. occidentale* esteja associada a presença dos ácidos anacárdicos e do ácido chiquímico, detectou-se que nas flores estes são os principais compostos bioativos.

Silva e Almeida (2013) ao realizarem um estudo fitoquímico sobre a *A. occidentale*, descobriram que em extratos brutos etanólicos há a existência de ácidos orgânicos, açúcares redutores, fenóis e taninos.

Santos (2011) identificou a presença de taninos hidrolizáveis, fenóis, flavonas, flavonóis, xantonas, chalconas, auronas, flavononóis, catequinas e alcaloides. Já no extrato das cascas do caule apresentou taninos flebabênicos (taninos condensados ou catequicos), fenóis, catequinas e alcalóides. Enquanto que Silva (2012) detectou em extratos de flores, folhas e cascas a presença ácidos orgânicos, alcalóides, composto fenólicos, saponinas, taninos hidrolisáveis, triterpenos, flavonas, flavonóis, flavononas, esteroides e xantonas. Na casca foram encontrados os mesmos constituintes, mas em maiores concentrações que nos demais

órgãos.

Mesmo não sabendo de fato o mecanismo de ação responsável pela atividade antimicrobiana apresentada por esta planta medicinal, os pesquisadores Correia, David e David (2006) ao fazer um estudo fitoquímico acerca de plantas da família Anacardeaceae observaram que esta família possui, principalmente, duas classes de substâncias, flavonóides, especialmente biflavonóides, e lipídios fenólicos.

Os flavanóides possuem diversas atividades terapêuticas como foi elencado por Machado *et al.* (2008) que destacam as atividades antimicrobiana, antiviral, antiulcerogênica, antineoplásica, antioxidante, antihepatotóxica, antihipertensiva, hipolipidêmica, antiinflamatória e antiplaquetária, não havendo ainda um mecanismo de ação elucidado para atividade antimicrobiana, enquanto que os lipídios fenólicos são lembrados principalmente por suas propriedades antioxidantes.

A eficácia promovida por estes extratos pode possibilitar o avanço na pesquisa e desenvolvimento de um medicamento fitoterápico, a base de extrato de *A. occidentale*, como alternativa terapêutica para o combate de infecções bacterianas e algumas infecções fúngicas, podendo ainda servir como ponto de partida para o isolamento de fitofármacos e/ou pesquisa de novos fármacos usando os constituintes presentes nos extratos como protótipos.

CONCLUSÕES

Anacardium occidentale é uma espécie de planta que possui um grande potencial para o desenvolvimento de uma nova alternativa terapêutica para o combate de diversas cepas bacterianas e fúngicas sendo necessários mais estudos para que haja a possibilidade de desenvolver fitoterápicos, fitofármacos e fármacos para suprir as necessidades atuais frente a adaptação e resistências dos mais diversos microrganismos.

REFERÊNCIAS

1. Abulude, F. O.; Ogunkoya, M. O.; Adebote, V. T. J. *Biological Science*. **2009**, *2*, 12.

2. Agostini-Costa, T. S.; Jales, K. A.; Garruti, D. S.; Padilha, V. A.; Lima, J. B.; Aguiar, M. J.; Paiva, J. R. *Cienc. Rural*. **2004**, *34*, 1075.
3. Aguilar, Y. M.; Rodríguez, F. S.; Saavedra, M. A.; Espinosa, R. H.; Yero, O. M. *Rev. Cubana de Plant. Med.* **2012**, *17*, 320.
4. Araújo, C. R. F.; Pereira, M. S. V.; Higino, J. S.; Pereira, J. V.; Martins, A. B. *Arquivos em Odontologia*. **2005**, *41*, 263.
5. Araújo, C. R. F.; Pereira, J. V.; Pereira, M. S.; Alves, O. M.; Higino, J. S.; Martins, A. B. *Pesq. Bras. Odontoped. Clin. Integr.* **2009**, *9*, 187.
6. Carvalho, A. A. T.; Sampaio, M. C. C.; Sampaio, F. C.; Melo, A. F. M.; Sena, K. X. F. R.; Chiappeta, A. A.; Higino, J. S. *Acta Farm. Bonoerense*. 2002, *21*, 255.
7. Contreras, C. J. P. **Actividade antibacteriana del aceite de la cáscara de la nuez del Anacardium occidentale sobre Streptococcus mutans. Estudio in vitro.** Tesis (Título profesional de Cirujano Dentista) - Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima, 2011.
8. Correia, S. J.; David, J. P.; David, J. M. *Quim. Nova*. **2006**, *29*, 1287.
9. Dias-Souza, M. V.; Andrade, S.; Aguiar, A. P.; Monteiro, A. *Journal of Natural Products*. **2013**, *6*, 198.
10. Duarte, M. R.; Paula, F. M. *Visão Acadêmica*. **2005**, *6*, 53.
11. Freitas, A. V. L.; Coelho, M. F. B.; Azevedo, R. A. B.; Maia, S. S. S. R. *bras. Bioci.* **2012**, *10*, 147.
12. Gonçalves, A. L. **Estudo da atividade antimicrobiana de algumas árvores medicinais nativas com potencial de conservação/recuperação de florestas tropicais.** Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, SP, 2007.
13. Gonçalves, A. L.; Alves Filho, A.; Menezes, H. *Arq. Inst. Biol.* **2005**, *72*, 353.
14. Gonçalves, A. L.; Alves Filho, A.; Menezes, H. *Gl. Sci Technol.* **2013**, *6*, 114.

15. Gonçalves, G. M. S.; Gobbo, J. *Braz. Arch. Biol. Technol.* **2012**, *55*, 843.
16. Iha, S. M.; Migliato, K. F.; Velloso, J. C. R.; Sacramento, L. V. S.; Pietro, R. C. L. R.; Isaac, V. L. B.; Brunetti, I. L.; Corrêa, M. A.; Salgado, H. R. N. *Rev. Bras. Farmacogn.* **2008**, *18*, 387.
17. Instituto Brasileiro de Florestas - IBF. **Espécies Nativas Brasileiras: Urucum**, 2017. Disponível em: <<http://www.ibflorestas.org.br/lista-de-especies-nativas/512-urucum.html>>, Acessado em Agosto 2017.
18. Lenzi, M.; Orth, A. I. *Biotemas.* **2004**, *17*, 67.
19. Lima, C. A. A.; Pastore, G. M.; Lima, E. D. P. A. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2000**, *20*, 358.
20. Lima, R. J. C.; Moreno, A. J. D.; Castro, S. F. L.; Gonçalves, J. R. S.; Oliveira, A. B.; Sasaki, J. M.; Freire, P. T. F. *Quím. Nova.* **2006**, *29*, 507.
21. Machado, H.; Nagem, T. J.; Peters, V. M.; Fonseca, C. S.; Oliveira, T. T. *Bol. Cent. Biol. Reprod.* **2008**, *27*, 33.
22. Maia-Silva, C.; Silva, C. I.; Hencir, M.; Queiroz, R. T.; Imperatriz-Fonseca, V. L. **Guia de plantas visitadas por abelhas da caatinga**. 1ª Edição. Fortaleza: Fundação Brasil Cidadão, 2012.
23. Melo, A. F. M.; Santos, E. J. V.; Souza, L. F. C.; Carvalho, A. A. T.; Pereira, M. S. V.; Higino, J. S. *Rev. Bras. Farmacogn.* **2006**, *16*, 202.
24. Menezes, K. M.; Pereira, J. V.; Nóbrega, D. R. M.; Freitas, A. F. R.; Pereira, M. S. V.; Pereira, A. V. *Brazilian Research in Pediatric Dentistry and Integrated Clinic.* **2014**, *14*, 191.
25. Mitchell, J. D.; Mori, S. A. *Memor. NY. Botan. Gard.* **1987**, *42*, 1.
26. Mojolo, C.; Carvalho, H. H.; Wiest, J. M. B. *CEPPA.* **2013**, *31*, 115.
27. Pereira, A. V.; Azevêdo, T. K. B.; Higino, S. S. S.; Santana, G. M.; Trevisan, L. F. A.; Azevedo, S. S.; Pereira, M. V.; Paula, A. F. R. *Rev. Agrotec.* **2015**, *36*, 121.
28. Pinho, L.; Souza, P. N. S.; Sobrinho, E. M.; Almeida, A. C.; Martins, E. R. *Cienc. Rural.* **2012**, *42*, 326.
29. Rang, H. P.; Ritter, J. M.; Flower, R. J.; Henderson, G. **Rang & Dale: Farmacologia**. 8ª Edição. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.
30. Sá Júnior, P. F.; Muniz, E. B.; Pereira, N. A.; Oliveira, M. A. S. *Rev. Ciênc. Méd. Biol.* **2016**, *15*, 56.
31. Santos, A. C. A.; Rossato, M.; Serafini, L. A.; Bueno, M.; Crippa, L. B.; Sartori, V. C.; Dellacassa, E.; Moyna, P. *Rev. Bras. Farmacogn.* **2010**, *20*, 154.
32. Santos, F. O. **Atividades Biológicas de Anacardium occidentale (Linn)**. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Universidade Federal de Campina Grande. Pombal, PB, 2011.
33. Santos, F. O.; Angélica, E. C.; Costa, J. G. M.; Rodrigues, F. F. G.; Rodrigues, O. G.; Medeiros, R. S. *Afr. J. Biotechnol.* **2013**, *12*, 4836.
34. Santos, G. H. F.; Silva, E. B.; Silva, B. L.; Kêsia, X. F. R. S.; Lima, C. S. A. *Rev. Bras. Farmacogn.* **2011**, *12*, 444.
35. Silva, A. B.; Teixeira, L. M.; Galdino, R. M. N. **Resumos da 9ª Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão**, Recife, Brasil, 2009.
36. Silva, A. E. S.; Almeida, S. S. M. S. *Estação Científica.* **2013**, *3*, 81.
37. Silva, J. G.; Souza, I. A.; Higino, J. S.; Siqueira-Junior, J. P.; Pereira, J. V.; Pereira, M. S. V. *Rev. Bras. Farmacogn.* **2007**, *17*, 572.
38. Silva, R. A. **Ação antimicrobiana de Anacardium occidentale L.: Potencial biotecnológico na geração de produtos anticâncer**. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Rede Nordeste de Biotecnologia. São Luiz, MA, 2012.
39. Silva, R. A.; Liberio, A. S.; Amaral, F. M. M.; Nascimento, F. R. F.; Torres, L. M. B.; Neto, V. M.; Guerra, R. N. M. *J. Biosci. Med.* **2016**, *4*, 87.
40. Silva-Luz, C. L.; Pirani, J. R. **Lista de Espécies da Flora do Brasil**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB4381>>, Acessado em

Dezembro 2017.

41. Silveira, S. A. S. **Atividade antimicrobiana de drogas vegetais da Relação Nacional de Plantas Medicinais de interesse para o Sistema Único de Saúde (SUS) brasileiro.** Dissertação (Mestrado Profissional em Farmácia) - Universidade Anhanguera de São Paulo. São Paulo, SP, 2012.
42. Soares, D. G. S.; Oliveira, C. B.; Leal, C.; Drummond, M. R. S.; Padilha, W. W. N. *Pesqui. Bras. Odontopediatria Clín. Integr.* **2007**, 7, 253.
43. Soares, S. P.; Vinholis, A. H. C.; Casemiro, L. A.; Silva, M. L. A.; Cunha, W. R.; Martins, C. H. G. *Rev. Odonto Ciênc.* **2008**, 23, 141.
44. Souza, C. M. P.; Brandão, D. O.; Silva, M. S. P.; Palmeira, A. C.; Simões, M. O. S.; Medeiros, A. C. D. *Rev. Bras. Pl. Med.* **2013**, 15, 188.
45. The Brazil Flora Group - BFG. *Rodriguésia.* **2015**, 66, 1085.
46. Vivanco, J. T. **Acción antimicrobiana del Anacardium occidentale sobre Candida albicans y Staphylococcus aureus. Estudio in vitro.** Tesis (Titulo profesional de Cirujano Dentista) - Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima, Perú, 2011.



INFLUÊNCIA DO TREINAMENTO COGNITIVO - ATIVIDADE PRÁTICA DOS ESTUDANTES SOBRE A EFICIÊNCIA DA FORMAÇÃO PROFISSIONAL NO PROCESSO DE PRÁTICA DE CAMPO EDUCATIVO SOBRE BIOLOGIA



INFLUENCE OF TRAINING OF COGNITIVE - PRACTICAL ACTIVITY OF STUDENTS ON EFFICIENCY OF PROFESSIONAL TRAINING IN THE PROCESS OF EDUCATIONAL FIELD PRACTICE ON BIOLOGY

ВЛИЯНИЕ НАПРАВЛЕННОСТИ ПОЗАВАТЕЛЬНО – ПРАКТИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ В ПРОЦЕССЕ УЧЕБНОЙ ПОЛЕВОЙ ПРАКТИКИ ПО БИОЛОГИИ

SHINYSSHEROVA, G. B.^{1*}; YESSIMOV, B. K.²; TULEUBAYEV, Z.³; SEITBAYEV, K. Z.⁴; SAGYNDUKOVA, S. Z.⁵; DYUSSEKENOVA, A. B.⁶

¹Kazakh National Pedagogical University named after Abay, Department of Botany and General Biology, 13 Dostyk Ave., ZIP code 050010, Almaty – Republic of Kazakhstan. (phone: +7 702 420 0781)

²Kazakh National Pedagogical University named after Abay, Department of Anatomy, Physiology, Zoology and Safe Living, 13 Dostyk Ave., ZIP code 050010, Almaty – Republic of Kazakhstan. (phone: +8 727 291 57 68)

³Taraz State Pedagogical University, Department of Biology and Methods of Teaching Biology, 62 Tole bi Ave, ZIP code 080016, Taraz – Republic of Kazakhstan. (phone: + 8 727 291 73 71)

⁴Taraz Innovation and Humanitarian University, Department of Biology, 69b Zheltoksan Ave., ZIP code 080016, Taraz – Republic of Kazakhstan. (phone: + 8 727 291 87 80)

^{5,6}Atyrau State University named after H. Dosmukhamedov, Department of Biology and Agricultural Disciplines, 212 Studenchesky Ave., ZIP code 060000, Atyrau – Republic of Kazakhstan. (phone: + 8 727 291 57 68)

* *Corresponding author*
E-mail: shinyssherova@mail.ru

Received 29 January 2018; received in revised form 19 March 2018; accepted 21 March 2018

RESUMO

A formação profissional dos alunos é muito importante para a educação. Questões sobre a influência da atividade cognitivo-prática dos alunos em uma direção: a eficiência da formação profissional no curso da prática de campo educacional é considerada no artigo. Os autores aplicaram uma abordagem funcional ao estudo das atividades dos alunos durante a prática de campo, o que permitiu determinar a natureza e a direção do trabalho realizado. Com base na classificação de nível da direção da atividade, os autores identificaram quatro níveis de trabalho educacional na preparação e condução da prática de campo (atividades cognitivas e práticas); educacional (baixa); educação e produção (abaixo da média); científica (média); científica e produtiva - um alto nível de atividade dos alunos. Com os motivos determinando as atividades cognitivo-prática no período de prática de campo, os autores identificaram 15 tipos de atividade, que são formados em 4 grupos, determinando 4 níveis de motivação. Está estabelecido que a direção da motivação para melhoria é expressa em estudantes da área científica e de produção, menos pronunciada entre os estudantes que escolheram a direção acadêmica.

Palavras-chave: *Prática de campo, orientação, motivação, eficácia, orientação processual, cognitivo-prático.*

ABSTRACT

The professional training of students is very important for education. Questions of the influence of

cognitive-practical activity of students on a direction: efficiency of vocational training in the course of educational field practice is considered in the article. The authors applied a functional approach to the study of students' activities during the field practice, which allowed determining the nature and direction of the work performed. Based on the level classification of the direction of activity, the authors identified four levels of educational work in the preparation and conduct of field practice (cognitive and practical activities); educational (low); educational and production (below average); scientific (average); scientific and production – a high level of students' activity. As the motives determining cognitive-practical activities in the period of field practice, the authors identified 15 types of activities, which were organized into 4 groups, determining 4 motivation levels. It was established that the direction of motivation for improvement is expressed in students of the scientific and production area, less pronounced among students who have chosen the academic direction.

Keywords: *field practice, orientation, motivation, effectiveness, procedural orientation, cognitive-practical activity.*

АННОТАЦИЯ

Профессиональная подготовка студентов очень важна для обучения. В статье рассматриваются вопросы влияния познавательно-практической деятельности студентов на направленности эффективность профессиональной подготовки в процессе учебной полевой практики. Авторами был применен функциональный подход к рассмотрению деятельности студентов во время полевой практики, что позволило определить характер и направление выполняемой работы. На основе уровневой классификации направленности деятельности, в подготовке и проведении полевой практики, авторами выделено четыре уровня учебно-трудоу (познавательно-практической деятельности); учебный (низкий уровень); учебно-производственный (ниже среднего); научный (средний); научно-производственный – высокий уровень направленности деятельности студентов. В качестве мотивов, определяющих познавательно-практическую деятельность в период полевой практики авторами выделено 15 видов деятельности, которые сформированы в 4 группы, определяющие 4 уровня мотивации. Установлено, что направленность мотивации на совершенствование выражена у студентов научно-производственного направления, менее выражена у студентов выбравших учебное направление.

Ключевые слова: *полевая практика, направленность, мотивация, результативность, процессуальная направленность, познавательно-практическая деятельность.*

INTRODUCTION:

Biology is the subject of a rich history, which had enormous and rapid achievements over the past few decades. In fact, it has recently been suggested that these achievements, especially in the field of genetics and genomics and cellular (in particular stem cells) biology, are so great that they require a fundamental shift in the developmental biology itself (St Johnston, 2015). The problem of teaching concepts was also suggested in the development of biology since much of what was taught can be regarded as a fact and a concept (Wood, 2009). Thus, we ask students to use this knowledge, which determines how they emit it as a factor fully evaluate it and apply it as a concept. Given these considerations, how should we ensure that students in courses of biology development and general biology, zoology or biomedical courses not only learned but also understood the principles of field studies? It is known and recognized that students learn best by doing this

and having the opportunity to apply what they have learned in practice (Kolb, 1984; Moon, 2013). A fundamental requirement for learning in the field of science is the ability to design and conduct experiments (Hofstein, 2004; Kirschner, 1992; Kirschner & Meester, 1988). By their very nature, students do not usually practice science as such, but rather learn to practice it (Adams, 2009). Therefore, scientific teaching should be aimed at acquainting students with how science works remembering that students do not have theoretical knowledge, and the experience of the researcher (Allen & Tanner, 2003; Allen & Tanner, 2005; Hmelo-Silver, 2004; Kendler & Grove, 2004). Oriented discoveries are more conducive to constructivist learning, which are purely based on the discovery of approaches and cannot correctly involve students in the material (Mayer, 2004). In short, behavioral activity is not equal to cognitive activity, and we need to be careful to understand why we force students to perform specific tasks.

Kirshner (1992) defined three motives for

practical application:

1. Service to theory – practical; used to illustrate or approve theories taught in another setting. Thus, practicality is subordinated to other forms of learning, and also obeys a theory where in fact the theory and practice are interdependent.

2. Discovery as the only way to achieve meaningful learning – practical; used to provide learning of discovery and approaches to the process in the absence of a prior theoretical context. However, this is based on the assumption that admission training cannot be meaningful.

3. As a means to rethink understanding or understanding from empirical work – practical; used to provide experience to help students understand the theory. This approach suggests that meaningful learning can take place (i.e., students can comprehend their observations) in the absence of a reliable conceptual framework.

Practical exercises are better suited for the development of specific skills, learning the academic approach and allowing students to experience phenomena (Abrahams & Millar, 2008; Collis *et al.*, 2008). The cycle of experiential learning, collaborative learning and group work allows students to perform several roles and promote the development of collaborative skills together with opportunities for group discussion and personal reflection (Kolb & Kolb, 2005).

Understanding of developmental biology is important for students of biological sciences and is vitally important for those who are engaged in the degree of zoology. It is now generally accepted that traditional lectures are poorly suited for teaching and learning in the XXI century, using active approaches to studying (Jensen & Kummer, 2015; Lage & Platt, 2008), becoming increasingly popular. The ability to conduct practical laboratory exercises places science apart from many other disciplines, and therefore it is important that they be fully used to provide the widest possible variety of active approaches to studying.

FUNCTIONAL APPROACH TO REVIEWING THE ACTIVITIES OF STUDENTS

The previously existing paradigm in the educational system of the Republic of Kazakhstan – a teacher – a study guide – a student, in which priority was on the side and behind the activities of the teacher, now does not meet the requirements of our time. It is replaced by a paradigm of education: a student – a study guide – a teacher, in which priority is given to the independent cognitive activity of the student. The role of the teacher does not become less significant, on the contrary, the organization of interactive teaching requires high qualification and professionalism on the part of the teacher; all the more, one of the factors that contribute to the formation of students' learning needs and activates their cognitive activities is the teacher's personality, their erudition, and mastery of teaching.

In the field practices of zoology, students master the skills of rational educational work, training themselves on questions and tasks, observations and experiments with natural objects, independently acquire knowledge. The experiment and observations provide the students with facts, which are then theoretically comprehended and generalized. In laboratory exercises, we require more complex training activities than observation. It includes the set of experiments with living objects, observations for the study of biological phenomena and processes.

Students study specific objects, beginning with the first classes in zoology. Specific knowledge obtained on the basis of experiments and observations is the starting point for the formation of appropriate ideas about the life of animals. By the end of the lab classes, it is important to consider a number of requirements: the trainees must understand the purpose of the experiment, master the technique of conducting it, organize observation, record the results, and comprehend the conclusions.

Experiments with animals, as a rule, are aimed at elucidating the influence of various factors on their vital activity, the development of conditioned reflexes, and require a long time to perform.

Students should clearly understand what to compare – it means to find the common, the

same for the objects in question, and what they have different, what makes them different from each other. Comparison – is an indispensable action in the study of the animal world, activates the cognitive and intellectual activity of students, increases the share of search, and increases the degree of their independence. A variety of appropriate independent activities contribute to the intellectual and moral development of students.

A functional approach to reviewing the activities of students during the field practice makes it possible to determine the nature and direction of the work performed. Each action of the student divides by its functions into three parts: orienting, executive and control. It distinguishes three basic stages of the organization of educational activity: introductory-motivational, operational-cognitive and control-evaluative.

The introductory-motivational stage is the realization of the basic educational and problem situation, which introduces into the subject of the forthcoming work, the formation of the main educational task, self-control, and self-assessment of the possibilities of the forthcoming activity for studying the educational material.

The operational-cognitive stage is the stage of generalization of the studied, the inclusion of knowledge and skills in the own system, the analysis of what has been done, the evaluation of own activities and actions, correction.

The educational process during the summer training practice was organized so that:

- everyone had the right and participated in the control, evaluation, accounting of the activities carried out by all and each individual;
- the work was addressed not to the teacher, but to all members of the group;
- the teacher is an unobtrusive organizer and leader with special rights (for final evaluation), suspension of activities, correction.

CHARACTERISTICS OF THE LEVELS OF STUDY PRACTICE

Despite the fact that the author of the training field practice tried to create optimal conditions for all participants, the results obtained by us were not always adequate to the efforts

expended. This served as a starting point for the return to psychological readiness for activity from the position of studying its orientation. At the heart of the direction of activity lies the system of dominant motives and the orientation object. Was developed a typology of groups of motives for educational work and cognitive-practical activity: *productive; aimed at communication; procedural; aimed at improving labor*. In each group, the motives that motivate the performance of activities, directing this process and expressing the attitude towards it are highlighted.

In the *"productive"* group - it is the obtaining of the result, bringing the matter to an end, the motives expressing the focus on the qualitative and quantitative characteristics of the product, the attitude to moral and material encouragement.

In the *"communication"* group - the motives, oriented to cooperation with the society as a whole, its individual representatives (peers, leader, parents about activities).

The *"procedural"* group is distinguished by motives aimed at the process of labor, its physical characteristics, active operation with the means of activity, the performance of the role duties of a member of the collective.

The *"improvement"* group was composed of the motives aimed at improving knowledge about the subject, skills, and methods of work, relationships in the team, the individual in the process of labor (the formation of new personality qualities).

The above-mentioned groups of motives are ranked in the hierarchical table in order of importance for the formation of the individual stability with respect to work activity in the following sequence: directed at the process of labor (the learning process) – low level; the focus on communication – below average; effective focus – average; the focus on improving labor – high level.

The levels of activity orientation shown above are characterized by some of the following personal qualities:

- procedural: negative attitude to the tension of labor, no desire for leadership, irresponsibility, passivity, lack of initiative and others;
- direction for communication: sociability, emotionality, cheerfulness, aspiration for leadership, mutual assistance;
- resultative orientation: conscientious attitude to work, responsibility, awareness of the

social significance of labor, independence, activity, creativity, diligence, endurance, economy, organized nature, ability to cooperate, mutual assistance;

- direction for the improvement of labor is characterized by diligence, activity, interest in the results of labor, the desire for improvement, cooperation, mutual assistance, a high awareness of the social significance of labor.

In the preparation and conduct of the training practice, we have identified *four levels of educational-labor (cognitive-practical activity)*: educational (low); educational and production (below average); scientific (average); scientific and production – a high level of students' activity orientation.

The main purpose of the curricular level of the activity orientation is the development of practical skills and the consolidation of theoretical material.

The purpose of the educational and production level is to consolidate the theoretical material, develop practical skills, use them in obtaining products, calculate economic efficiency, material compensation.

The purpose of the scientific and research direction was to study previously unexplored issues or requiring practical recommendations.

The research and production direction made it possible to combine research (study) with practical results-obtaining a product, calculating economic efficiency, material compensation.

ANALYSIS OF THE MAIN PARAMETERS THAT AFFECT THE COGNITIVE-PRACTICAL ACTIVITY OF STUDENTS

The main parameters for ranking and determining the level of activity orientation were:

1. During the introductory and motivational stage:
 - formation of creative groups (main motives);
 - determination of the problem of the forthcoming work;
 - selection of topic, the object of research;
 - determination of the work's purpose, the main tasks.
2. Operational and cognitive stage:
 - construction of the technological plan (particular tasks of the work);

- resolution of accepted tasks.
- 3. Control and evaluation stage:
 - conducting the results of practice;
 - evaluation of activities.

As the motives determining cognitive-practical activity during field practice, we identified 15 types of activities that can be grouped into four groups that determine four levels of activity motivation. Assuming that motivation determines the basic attitude to activity, then a similar level of activity will correspond to a certain level of motivation (Table 1).

By sequential ranking, we determined the place of a certain level of directivity in the process of activity, their correlation and the changes that occur.

Activity focus: P-procedural; C-communication; I-improvement; E-effectiveness; / - occurring changes.

When choosing the problem, the effective focus dominated to obtain a real result. The procedural direction is in the second place, this indicates that the heterogeneity of the direction of activity is clearly visible already at the first stage; dividing into two groups approximately equal in number. This distribution is further preserved when selecting the object of the forthcoming work. There are two dominant motivations of activity: effective and focused on improving labor. The selection of groups took place mainly on the basis of emotionally and personal communication (Table 2).

The preliminary results were to create a favorable picture of the forthcoming practice: six groups with an effective focus of cognitive and practical activities, one aimed at improving labor and four with a process focus, requiring increased attention on the part of teachers and more in-depth preparatory work for the successful implementation of EFP and effective use of time.

At the end of the study practice, changes occurred in the manifestation of the level of activity: two groups with a high level, six with an average level and four with a low level of activity.

We tried to explain the changes that arose from different points of view, including the impact of the stability of activity motivation.

The study of the existence of correlations between the sustainability of motivation and the creative nature of activities is conducted and linked to the effectiveness of performing creative tasks. The results obtained by us show that motivation is a factor that ensures the success of

the task, requiring creative initiative and activity.

As the results of the analysis shows, levels of motivation "below average" and "low" have low indicators in the educational direction, therefore, they will not play a decisive role in determining the motivation of the activity.

The decisive role in the educational and production direction belongs to the high and medium level of motivation; average and below average – in the scientific and research direction. Numerical indices of motivation in the scientific and production direction of activity are lower than in the control (educational) and all other areas of activity. According to the focus on the result of the activity, the scientific and production area (0.7) is on the first place, followed by the scientific and research (0.51), educational (0.35).

The direction of motivation for the result of activity in the educational and production direction, perhaps this is due to the uncertainty in achieving high practical results. The direction of motivation for improvement is expressed in students of the scientific and production field, less pronounced in those who chose the educational direction.

Following the practice, the following results were obtained:

- one group (9.1%) of students confirmed their level of activity orientation, their coefficient is 1;
- in two groups (18.2%) the coefficient of significance is much higher than previously stated, which indicates that the opportunities of students were more fully revealed;
- in one group with a low initial value, the level of directionality increased numerically, this again proves the positive effect of the study practice on the formation of the level of the activity orientation;
- the group (9.1%), which had a coefficient close to 1 at the beginning of the practice, did not show a high level of activity orientation, its level after EFP was close to low (procedural);
- the value of the significant coefficient in the three groups, which had a low initial value, decreased even more.

So, the numerical value of the indicator of the importance of the activity orientation increased in the majority (63.7) of students, for the rest of the mass the value of this indicator decreased, in comparison with what was

declared by the students themselves (the method of self-assessment of the calculated motivation of activity) (Tab.2). The obtained results confirm the assertion that the activity level calculated by the self-assessment method does not always correspond to the present level. The reason for this may be a discrepancy between the dominant motivations of activity and the objective goals of studying.

CONCLUSION:

Self-study is a factor that ensures the success of the task, requiring creative activity and initiative. The steady motivation for intense cognitive-practical activity fosters a habit of intense creative work; the need for it is a necessary condition for full-fledged psychological preparation for inclusion in a holistic work process. No task received by groups for the period of educational field practice implies simple mechanical performance of any operations; all required a different level of creativity. But only 18.25% of students showed a high level of activity orientation, have a full psychological preparation for inclusion in the process of future professional activity to a certain extent.

If the dominant motive and objective goals do not coincide, the studying activity does not make much sense, or it does not make sense at all, although in this case the student can reproduce the learned data and receive credits and high marks for theoretical knowledge. Practical tasks that require spending free time, forces, that are long in time, are usually performed by such students for the sake of evaluation (pass). In this case, there is a discrepancy between the motives determined by the self-assessment method and the actual activity orientation.

Students should be given higher-level tasks that are more difficult than those defined by the educational level, which, with the accumulated amount of knowledge and skills developed, does not advance the student to a higher level of development of their personality.

In this paper, researchers explored the role in the educational and production direction, which belongs to a high and medium level of motivation; average and below average – in the scientific and research direction. Numerical indices of motivation in the research and production direction of activity are lower than in

the control (educational) and all other areas of activity. According to the focus on the result of the activity, the scientific and production area (0.7) is on the first place, followed by the scientific and research (0.51), educational (0.35). Perhaps the direction of motivation for the result of activity in the educational and production direction is due to the uncertainty in achieving high practical results. As the motives determining cognitive-practical activity during field practice, we identified 15 types of activities, which we reduced to 4 groups, which determine 4 levels of motivation.

REFERENCES:

1. Abrahams, I.; Millar, R. *Int. J. Sci. Educ.*, **2008**; 30(14): 1945–1969.
2. Adams, D. J.; *Biosci Educ.*, **2009**; 13: 3.
3. Allen, D.; Tanner, K.; *Cell Biol Educ.*, **2003**; 2(2): 73–81.
4. Allen, D.; Tanner, K.; *Cell Biol. Educ.*, **2005**; 4(4): 262–268.
5. Collis, M.; Gibson, A.; Hughes, I.; I. E., Sayers, G.; Todd, M.; *Biosci Educ.*, **2008**; 11: 21–25.
6. Hmelo-Silver, C. E.; *Educ Psychol Rev.*, **2004**; 16(3): 235–266.
7. Hofstein, A.; Lunetta, V. N.; *Sci. Educ.*, **2004**; 88(1): 28–54.
8. Jensen, J. L.; Kummer, T. A.; *CBE Life Sci Educ.* **2015**; 14(1): 5–10.
9. Kendler, B. S., Grove, P. A.; *Am Biol Teach.*, **2004**; 66: 348–354.
10. Kirschner, P. A.; Meester M. A. M.; *Higher Education*, **1988**; 17(1): 81–98.
11. Kirschner, P. A.; *Science & Education*, **1992**; 1(3): 273–299.
12. Kolb, A. Y.; Kolb, D. A.; *Acad of Manag Learn Edu.*, **2005**; 4(2): 193–212.
13. Kolb, D. A.; *Experiential learning: Experience as the source of learning and development*. Prentice-Hall Englewood Cliffs NJ, London: Pearson Education, 1984.
14. Lage, M. J.; Platt, G.J.; *J Econ Educ.* **2000**; 31(1): 30–43.
15. Mayer, R. E.; *Am Psychol.* **2004**; 59(1): 14–19.
16. Moon, J. A.: *A handbook of reflective and experiential learning: Theory and practice*, New York: Routledge Farmer, 2013.
17. St Johnston, D; *PLoS Biol*, **2015**; 13(5).
18. Wood, W .B.; *Annu Rev Cell Dev Biol*, **2009**; 25, 93–112.

Table 1. Motives that determine cognitive and practical activity during field practice

Activity direction	Activity motives
1. Perfection of labor	1. Recognition by the society, authority; 2. Possibility to improve professional knowledge, creativity, innovation; 3. Possibility to develop abilities; 4. Possibility of satisfaction of interest.
2. Effectiveness	1. The public importance; 2. Development of inclinations and abilities; 3. Self-sufficiency; 4. Possibility of satisfaction of interest; 5. Material remuneration.
3. Directivity to emotional communication	1. Ability to work in a team; 2. Variety in the types of labor operations; 3. Possibility of satisfaction of interest.
4. Procedural orientation	1. Absence of physical activity; 2. The presence of free time; 3. Harmless working conditions.

Table 2. Dynamics of the orientation of cognitive and practical activity in the process of preparation and conduct of field practice

Group No.	Stages of activity					
	Problem selection	Object selection	The dominant motive of activity	Selection of creative groups	Total	Final result after EFP
1.	P/E	P/E	C	E/C	E/P	E
2.	P	E/P	E	C	P	E
3.	P	E	E	C	E/P	P
4.	P/E	P/E	E	C/I	E	P
5.	E	E	E	C/I	E	E
6.	E	P/I	E/I	C	E	I/E
7.	E	E	E/I	C	E	E
8.	I	P	E/I	C	E	E
9.	I	E	I	C/I	I	I
10.	E/P	E/P	E	C	E	P
11.	P	P	P	I/P	P	P



REQUISITOS METODOLÓGICOS PARA A ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO INDEPENDENTE SOBRE TÉCNICAS DE PROGRAMAÇÃO NEURO-LINGÜÍSTICAS PARA DISCIPLINAS MATEMÁTICAS NA UNIVERSIDADE



METHODOLOGICAL REQUIREMENTS FOR THE ARRANGEMENT OF INDEPENDENT WORK ON NEURO-LINGUISTIC PROGRAMMING TECHNIQUES FOR MATHEMATICAL DISCIPLINES AT THE UNIVERSITY

МЕТОДИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ РАБОТ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕЙРОЛИНГВИСТИЧЕСКОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ ПО МАТЕМАТИЧЕСКИМ ДИСЦИПЛИНАМ В ВУЗЕ

SEITOVA, Sabyrkul¹; SMAGULOV, Yessengali^{2*}; KHAIMULDANOV, Yerlan¹; ADILBAEVA, Ardak²; TULYMSHAKOVA, Gulnur²; ABDYKARIMOVA, Aizhan¹

¹Zhetysu State University named after I. Zhansugurov, Department of Mathematics and Methods of Teaching Mathematics, 187a I. Zhansugurov Str., zip code 040009, Taldykorgan – Republic of Kazakhstan (phone: + 87078148898)

²Zhetysu State University named after I. Zhansugurov, Department of Informatics and Methods of Teaching Informatics, 187a I. Zhansugurov Str., zip code 040009, Taldykorgan – Republic of Kazakhstan (phone: + 87078148898)

* *Autor correspondente*

e-mail: yessengali.smagulov@unesp.co.uk

Received 01 February 2018; received in revised form 19 March 2018; accepted 19 March 2018

RESUMO

As possibilidades de técnicas de programação neurolinguística (PNL) são extensas. As técnicas de programação neurolinguística têm a oportunidade de ajudar uma pessoa a modificar seu pensamento e comportamento para aprender a alcançar os objetivos necessários. Separando os dados dos elementos mais efetivos e objetivos, a tecnologia PNL baseia-se nesses modelos, que podem ser transmitidos para outras pessoas e podem ser usados no arranjo de trabalho independente sobre disciplinas matemáticas na universidade. Então, se uma pessoa tem uma estratégia muito eficaz para a retenção de informações, então um modelo desenvolvido em sua base permitirá que a outra pessoa aprenda a fazê-la eficientemente também. Hoje, a PNL está no auge da popularidade. Praticamente todos os especialistas no campo da psicologia humana estão familiarizados com essa nova direção e estão aplicando ativamente sua metodologia.

Palavras-chave: *programação neurolinguística, trabalho independente, aluno, disciplinas matemáticas.*

ABSTRACT

Possibilities of Neuro-linguistic Programming (NLP) techniques are extensive. The techniques of neuro-linguistic programming have the opportunity to help a person to modify his thinking and behavior so as to learn how to achieve the necessary goals. Separating the data from the most effective and objective elements, NLP technology is based on these models, which can be transmitted to other people and can be used in the arrangement of independent work on mathematical disciplines at the university. So, if a person has a very effective strategy for retaining information, then a developed model on its base will allow the other person to learn how to do it efficiently, too. Today, NLP is at the peak of popularity. Practically every expert in the field of human psychology is familiar with this new direction and is actively applying its methodology.

Keywords: *neuro-linguistic programming, independent work, student, mathematical disciplines.*

АННОТАЦИЯ

Возможности методов нейролингвистического программирования (НЛП) обширны. Методы нейро-лингвистического программирования позволяют человеку изменить свое мышление и поведение. Они необходимы для того, чтобы узнать каким образом возможно достичь необходимых целей. Отделяя данные от наиболее эффективных и объективных элементов, технология НЛП основана на таких моделях, которые могут передаваться другим людям, а также использоваться при организации самостоятельной работы над математическими дисциплинами в университете. Итак, если у человека есть очень эффективная стратегия сохранения информации, то разработанная модель на ее основе позволит другому человеку научиться эффективно делать это. Сегодня НЛП находится на пике популярности. Практически каждый специалист в области психологии человека знаком с данным направлением и активно применяет свою методологию.

Ключевые слова: *нейро-лингвистическое программирование, самостоятельная работа, студент, математические дисциплины.*

INTRODUCTION

The procedure of the functional asymmetry of the cerebral hemispheres or "lateralization of the brain", which is used as one of the sources for the basic NLP assumption that the oculomotor signals connected with visual / auditory / kinesthetic representational systems, and certain areas of the brain, and this technique can be used in the organization of independent work on mathematical disciplines at the university (Dilts, 2000). For example, according to one of the theories of functional asymmetry, the left side is considered to be more logical and analytical, and the right - more creative and artistic, and it is believed that the areas of the brain specialize in performing certain functions, such as those associated with mathematics and speech (O'Connor & Seymour, 2003).

As an independent extracurricular work on mathematical disciplines on neuro-linguistic programming techniques should be used mandatory home tests, focused on practicing the ability to solve mathematical problems, in accordance with known algorithms and formulas (Pidkasistyĭ, 1992). These works provide a level of basic training in the subject, promote to the development of the ability to plan their activities, exercise self-control, work with additional sources of information if necessary (handbooks, guidelines). The advantage of home tests in NLP technology is that they are focused on the individual student's pace of learning activities, as it is considered a leading representative system. Independent work on NLP technology involves group research projects on special subjects, the implementation of which requires not only mathematical skills in research data processing, but also creative, original way of presenting the data, and the creation of this scheme, pivot

tables, charts, graphs). This work contributes to the development of the ability to carry out the transfer of knowledge into a new case study, aimed at the formation of communicative abilities of teamwork, formulates a sense of responsibility for their fulfilled work (Zenkin *et al.*, 2009).

The next form of independent NLP technology activities aimed at the study of special educational, reference, research literature, which involves writing essays, reports on various topics. Abstract work is characterized by the maximum degree of self-reliance and assists in the formation of research and design skills (Fedorov, 2011), develop public speaking skills. In addition, in the process of self-study, organized with the help of NLP technology, the student learns to determine the level of difficulty encountered by him and to formulate them. A quality solution of educational problems in the process of self-study depends on the individual abilities of students, their level of training, as well as the dominant channel of perception (Shevtsova, 2010).

In this regard, the formation of the skills of independent learning activity passes through several stages in its development and begins with short-term tasks performed during a training session. The productivity of such work depends on instructional techniques that promote activation of mental activity. It may be a task to restore the deformed text (task for digitals), drawing abstracts, in accordance with the set-up plan, creating a logical chain (task for kinetics), circuit design (work for the visualizer), filling in tables, work with the educational training program (task for auditors) (Kovalev, 2001). The great interest of students is aroused by the search and study specifically of an error in the tasking. This approach allows a student to change the relationship between teachers and students, creating the basis for an educational dialogue

(Seitova *et al.*, 2015).

Thus, in order to make the educational process not only more effective but also more interesting, fascinating both for the student and for the teacher, it is important to know to which category students are related, i.e., we use elements of neuro-linguistic programming theory (Alder, 2003). For example, it is possible to explain the material, using all channels of perception: hearing, sight, touch. In this case, it is more likely that the student will acquire the necessary information for a long time.

MATERIALS AND METHODS

Independent work of students using NLP techniques - are different kinds of individual work of students, which are carried out under the direction of, but without the direct involvement of the teacher in a specially reserved class and out of class time using the so-called "access keys" (Helm, 2000).

This paper provides the method of arranging independent work of students in the course of mathematical analysis and a workshop on the challenges of mathematics with the help of NLP technology.

The implementation of this methodology is to organize training integral calculus in the course of mathematical analysis based on the individualization of students. A test work on mastering "Indefinite integral" theme has been used for this purpose. The ability to diagnose the level of learning in time and adjust the learning process with the help of neuro-linguistic programming technology allows you to make a more flexible management system (Andreas & Andreas, 2005). Classroom system allows the teacher to monitor the student's actions, comment on them, to show basic methods of control through information technology and neuro-linguistic programming, to create conditions for self-control and mutual control (O'Hanlon, 2009).

An effective form of training in the framework of the proposed method is practical classes and independent work of students performed at home, on their own computers or in the computer lab of the university study (Ayrapetyants, 1987; Kara-Murza, 2000).

Thus, the students' independent work consists of the usual homework and individual

creative tasks. At the workshops, the students are invited to work with the teacher to check the results of homework with the help of a computer, and all individual creative tasks directly related to the use of computer mathematical system MathCAD (Dilts, 2005).

The increasing speed of changing technology brings to the fore the need to implement the principles of advanced training (O'Hanlon & Martin, 2001; Frederick & Phillips, 1995). The challenge is not so much in the transfer of knowledge but in the preparation of a graduate to the possibility of self-mastery of the efficient current professions. Independent work of a student becomes very important (Startseva, 2007).

RESULTS AND DISCUSSION:

In studying the disciplines of the mathematical cycle (linear algebra and analytic geometry, mathematical analysis, probability theory and mathematical statistics, discrete mathematics, etc.) two forms based on NLP technology can be used (Malyshev, 2013): classroom and extracurricular, which can be implemented through the following effective means of training:

- 1 Calculation and graphic works (for visualizers) - multiple sets of documents generated by the subject topics, usually four standard calculations per semester. In one set there are 10 similar options, which consist of several tasks, and one document - a sample of detailed, standard solutions of similar variants. The described method is stipulated by the formation of students' important competencies, as a culture of a written statement of the results of a work; general information culture.

- 2 Testing and evaluation tools are teaching materials for self-study of the results of this section, topics of the course. As a rule, these are computer programs containing common tasks for training. Typically, the programs generate a lot of similar tasks, taking into account the left channel of the dominant perception of the information and students' answers when working with programs are automatically commented. Very popular among students are "zero" options for all types of texts to get prepared for the next lecture-testing, as preliminary work in the mode of training significantly increases the effectiveness of control measures, which include the tasks of various levels of complexity and

depth of internal links with various sections of the course and other disciplines.

3 Electronic Workshop on Mathematics - a set of files, developed in some modern packages of applied mathematical software such as Mathcad program, representing examples of conventional and unconventional solutions of mathematical problems practically without programming and tasks for independent solving (Quinn & Rosenthalb, 2012). Peculiarities of modern instrumentation systems provide the user an extensive range of options for working with data: numerical and analytical calculations, import and export audio and video, graphical visualization of results, animation documents. Electronic workshop on the mathematics used as a reference and starting point for independent research work; they play an essential role for continuing education with the increased share of independence, allow us to differentiate training, providing students with high intellectual capacities starting material for individual self-development (Fernández-López *et al.*, 2013).

Key instruments for Mathcad - are operators and functions. For example, in our calculations, we have used the integration operator and a cosine function (Mullrood, 2004). To select the desired built-in function, it is convenient to use the Options menu.

You can define a user-defined function $f(t)$, which will depend on the variable t . You must use intended for this Mathcad assignment operator (a colon with the sign equal).

$$f(x) := \int_0^t \cos(x) dx \quad (1)$$

$$f\left(\frac{\pi}{2}\right) = 1 \quad (2)$$

We have defined a function $f(t)$, as our integral of $\cos(x)$ with variable upper limit t . Once we have defined the function $f(t)$, we can calculate its value in points (for this it is enough to enter the argument and press the key "equal" to display the document in response), to enter constants, such as π , or use the menu Symbols and Constants menu.

As an argument, there can be used not only scalar but also a vector variable. It may be identified as follows:

$$t := 0, 1..5$$

$$[0]$$

$$[0.841]$$

$$[0.909]$$

$$f(t) = [0.141]$$

$$[-0.757]$$

$$[-0.959]$$

Then the result of evaluating the function will serve the corresponding vector.

One of the important features of Mathcad Express is the ability to construct charts in a document. Visualizes cope with this kind of job very well.

Mathcad program is also quite a powerful tool for solving problems of linear algebra (Bandler, 1995; Seitova & Abdykarimov, 2014). Kinesthetics and audials, also show good results during independent works, organized with the help of Mathcad software, due to the fact that the dominant perception of the information channel is activated.

Example 1. Calculate the definite integral

$$\int_0^8 \sqrt[3]{x} dx \quad (3)$$

Solution. First find an indefinite integral:

$$\int \sqrt[3]{x} dx = \int x^{\frac{1}{3}} dx = \frac{x^{\frac{4}{3}}}{\frac{4}{3}} + C = \frac{3}{4} x^{\frac{4}{3}} + C \quad (4)$$

Applying the Newton-Leibniz to the antiderivative formula

$$\frac{3}{4} x^{\frac{4}{3}} \quad (5)$$

($C = 0$), we obtain

$$\int_0^8 \sqrt[3]{x} dx = \left. \frac{3}{4} x^{\frac{4}{3}} \right|_0^8 = \frac{3}{4} * 8^{\frac{4}{3}} - 0 = 12 \quad (6)$$

Example 2. Calculate the definite integral

$$\int_1^2 e^{2x} dx \quad (7)$$

Solution. Using the formula

$$\int e^{kx} dx = \frac{1}{k} e^{kx} + C \quad (8)$$

we get

$$\begin{aligned} \int_1^2 e^{2x} dx &= \frac{1}{2} e^{2x} \Big|_1^2 = \frac{1}{2} (e^4 - e^2) = \\ &= \frac{1}{2} e^2 (e^2 - 1) \end{aligned} \quad (9)$$

Example 3: Calculate the definite integral

$$\int_1^2 \left(\frac{4}{x} - 5x^4 + 2\sqrt{x} \right) dx \quad (10)$$

Using originally found tabular integrals, we obtain

$$\begin{aligned} \int_1^2 \left(\frac{4}{x} - 5x^4 + 2\sqrt{x} \right) dx &= 4 \int_1^2 \frac{dx}{x} - 5 \int_1^2 x^4 dx + \\ 2 \int_1^2 \sqrt{x} dx &= 4 \ln|x| \Big|_1^2 - 5 \frac{x^5}{5} \Big|_1^2 + 2 \frac{x^{\frac{3}{2}}}{\frac{3}{2}} \Big|_1^2 = \\ 4(\ln 2 - \ln 1) - (2^5 - 1^5) &+ \frac{4}{3} (2\sqrt{2} - 1\sqrt{1}) = \\ 4\ln 2 + \frac{8}{3}\sqrt{2} - 32\frac{1}{3} \end{aligned} \quad (11)$$

Example 4. Calculate the definite integral

$$I = \int_e^{e^2} \ln x dx \quad (12)$$

Solution. Integrating by parts, considering $u = \ln x$, $dv = dx$; then $du = (1/x)dx$, $v = x$. We find

$$\begin{aligned} I &= x \ln x \Big|_e^{e^2} - \int_e^{e^2} dx = e^2 \ln e^2 - e \ln e - \\ x \Big|_e^{e^2} &= 2e^2 - e - e^2 + e = e^2 \end{aligned} \quad (13)$$

Let us turn to the calculation of definite integral by a change of a variable. Let

$$\int f(x) dx = F(x) + C, \quad (14)$$

where, $F(x)$ – an antiderivative for $f(x)$. If a sub integral expression, we try to make a substitution of a variable (8)

$$x = \varphi(t), \quad (15)$$

then in accordance with formula (16) it can be written

$$\int f(x) dx = \int f[\varphi(t)] \varphi'(t) dt = F[\varphi(t)] + C \quad (16)$$

In this expression

$$F[\varphi(t)] - \quad (17)$$

antiderivative function for

$$f[\varphi(t)] \varphi'(t) \quad (18)$$

In fact, its derivative, according to the rule of differentiating a composite function, it's equal to:

$$\begin{aligned} \{F[\varphi(t)]\}' &= F'_{\varphi(t)} [\varphi(t)] * \varphi'(t) \\ &= f[\varphi(t)] \varphi'(t) \end{aligned} \quad (19)$$

Let α and β – value of the variable t , for which the function meaning

$$x = \varphi(t) \quad (20)$$

accepts corresponding values a and b , i.e.

$$\varphi(\alpha) = a, \quad \varphi(\beta) = b. \quad (21)$$

Then

$$\int_a^b f[\varphi(t)]\varphi'(t)dt = F[\varphi(t)]|_a^b = F[\varphi(a)] = F(b) - F(a) \quad (22)$$

But, according to the Newton-Leibniz formula, the difference $F(b) - F(a)$ is

$$\int_a^b f(x)dx, \quad (23)$$

as $F(x)$ – an antiderivative for $f(x)$.

So,

$$\int_a^b f(x)dx = \int_\alpha^\beta f[\varphi(t)]\varphi'(t)dt \quad (24)$$

This is the formula for the transition to the new variable under the sign of the definite integral. With the help of it, the definite integral

$$\int_a^b f(x)dx, \quad (25)$$

after a substitution of a variable

$$x = \varphi(t) \quad (26)$$

is converted into a definite integral with regard to the new variable t . At the same time the old limits of integration a and b are replaced by new ones. In order to find an equation to new limits α and β , it is necessary for

$$x = \varphi(t) \quad (27)$$

to put the values $x = a$ and $x = b$, i.e., to solve equations

$$\varphi(\alpha) = a \quad (28)$$

and

$$\varphi(\beta) = b \quad (29)$$

relating to α and β . After finding a new calculation of the integration limits calculation of the definite integral is reduced to the use of Newton-Leibniz formula for the integral of the new variable t . The antiderivative function, which is obtained in the result of finding the integral, to return to the old variable is not necessary (Seitova *et al.*, 2016; Seitova *et al.*, 2016a).

Whereas calculating the definite integral by the method of the variable replacement, it is often convenient to express not the old variable as a function of the new, but on the contrary, the new – as the function of the old.

Example 5: Calculate the definite integral

$$I = \int_4^5 x\sqrt{x^2 - 16} dx \quad (30)$$

Solution. Let's make a substitution of the variable, assuming

$$t = x^2 - 16 \quad (31)$$

Then $dt = 2x dx$, where $x dx = (1/2) dt$, and the integrand expression is transformed as follows:

$$x\sqrt{x^2 - 16} dx = \sqrt{x^2 - 16} * x dx = \left(\frac{1}{2}\right)\sqrt{t} dt \quad (32)$$

Let us find new limits of integration. Substituting the values of $x = 4$ and $x = 5$ into the equation

$$t = x^2 - 16 \quad (33)$$

gives

$$\alpha = 4^2 - 16 = 0, \quad (34)$$

and

$$\beta = 5^2 - 16 = 9 \quad (35)$$

Using the given formula (50), we obtain

$$I = \int_0^9 \frac{1}{2} \sqrt{t} dt = \frac{1}{2} \int_0^9 t^{1/2} dt = \frac{1}{2} \frac{t^{3/2}}{3/2} \Big|_0^9 = \frac{1}{3} * 9\sqrt{9} = 9 \quad (36)$$

After the substitute of the variable, we did not return to the old variable but used the Newton-Leibniz formula to the obtained antiderivative results (Kozhasheva & Filko, 2013).

The same type of independent works can be offered to the right side hemisphere, only at the design of the task to make the background black and the print white - for effective assimilation of visual information (Seitova & Turganbaeva, 2015; Seitova *et al.*, 2015a; Abdykarimov, 2014).

Further, everyone receives individual tasks, taking into account the representative system of perception and processing of information on relevant topics for the realization of these tasks on the MathCAD. This self-study is aimed at graphic material terms and conditions of selection points independence in drawing up the integral sums, which makes the condition for students clearer and easier to understand (Seitova & Abdykarimov, 2014).

Below there are offered individual creative tasks on the topic "Calculating definite integral":

For audials (teachers should read aloud the task or give a task with the help of audio recordings).

Visuals can be offered the development of presentations on the themes: "The definite integral and its properties", "Applications of the definite integral" and "Applications of multiple and curvilinear integrals", and design tasks for independent computation of the definite integral are recommended as follows: (a colorful design).

Kinesthetics have proposed the creation of electronic tables on the following topics (Seitova&Abdykarimov, 2015): "The definite integral and its properties", "Applications of the definite integral", "Applications of multiple and curvilinear integrals" "Methods of integration".

Digitals are offered tasks of high complexity and innovative problem-solving techniques, as the perception of information takes place via logical understanding, with the help of numbers, characters, and logical

arguments.

CONCLUSION:

Thus, effective training courses on mathematical analysis of neuro-linguistic programming techniques are largely due to the independent decision of problems with practical content with the use of neuro-linguistic programming techniques. The need to use practical materials for teaching students mathematical analysis is dictated by the fact that the emergence, formation, and development of mathematical concepts have their origin in sensation and perception, as well as the fact that the cognitive activity of a student is facilitated by a close relationship of logical thinking processes and sense perceptions.

The effectiveness of neuro-linguistic programming techniques is that the creative nature of tasks and all the activities are in themselves a powerful stimulation to learn. Neuro-linguistic programming techniques allow students to arouse interest in creative, active independent work or team activity.

REFERENCES:

1. Abdykarimov, A., *Philosophical origins of neuro-linguistic programming in mathematics. Kazakhstan gylmy Tarihi: tulgar changed problemalar*, Almaty: NNQU, 2014.
2. Alder, G., *NLP schedule. Thinking in pictures and images*, Saint Petersburg: Nauka, 2003.
3. Andreas, S., Andreas, A., *Basic NLP Techniques. The Heart of the Mind. 50 Psychological Techniques that Each Practicing Psychologist Should Know*, Moscow: Yevroznak, 2005.
4. Ayrapetyants, V.A., *Features functional asymmetry of the brain of healthy children. Asymmetry of the brain and memory: Coll. scientific works*, Ushchino: NCBI, 1987.
5. Bandler, R., *Use your brain to change*, Saint Petersburg: Juventa, 1995.
6. Dilts, R., *Coaching with NLP*. Moscow: Olma-Press, 2005.
7. Dilts, R., *Modeling with NLP*, Saint Petersburg: Peter, 2000.
8. Fernández-López, Á., Rodríguez-Fórtiz, M.J., Rodríguez-Almendros, M.L., *Computers & Education*, **2013**, 61: 77-90.

9. Frederick, C., Phillips, M., *Healing the Divided Self: Clinical and Ericksonian Hypnotherapy for Dissociative Conditions*. New York: WW Norton & Company, 1995.
10. Helm, D.J., *Neuro-linguistic programming: enhancing learning for the visually*. *Education*, **2000**, 120(4): 790.
11. Kara-Murza, S., *Manipulation of consciousness*. Moscow: Eksmo, 2000.
12. Kovalev, S., *NLP pedagogical effectiveness*. Moscow: Voronezh, 2001.
13. Kozhasheva, G.O., Filko, S.A., *Application of the neuro linguistic programming in the educational process is the basis of a quality education. Proceedings of international conference "The recent trends in science and technology management"*, London, 2013.
14. Malyshev, V., *Features of organization of independent work of students in the conditions of the competency approach to the study of mathematics*, Moscow: Nauka, 2013.
15. Mullrood, R., *ELT Journal: English Language Teachers Journal*, **2004**, 58(1): 28-37.
16. O'Connor, J., Seymour, J., *Introduction to neuro-linguistic programming. Contemporary psychology personal skill*, Moscow: Yuventa, 2003.
17. O'Hanlon, B., Martin, M., *Solution-Oriented Hypnosis: An Ericksonian Approach*, New York: WW Norton & Company, 2001.
18. O'Hanlon, B.A., *Guide to Trance Land: A Practical Handbook of Ericksonian and Solution-Oriented Hypnosis*, New York: WW Norton & Company, 2009.
19. Pidkastyi, P., *Self-activity*, Moscow: Education, 1992.
20. Quinn, K.A., Rosenthalb, H.E., *Learning and Motivation*, 2012, 43(4): 247-258.
21. Seitova, S., Abdykarimov, A., *Herald Kaz NPU*, **2006**, 2: 3-8.
22. Seitova, S., Abdykarimov, A., *International Scientific Journal Science Way*, **2015**, 1: 12-15.
23. Seitova, S., Abdykarimov, A., *Urgent Problems of Natural Science*, **2014**, 3: 387-392.
24. Seitova, S., Kozhasheva, G., Gavrilova Y., Tasbolatova, R., Okpebaeva, G., Kydyrbaeva, G., Abdykarimova, A., *IEJME – Mathematics Education*, **2016**, 11(4): 1135-1149.
25. Seitova, S., Kozhasheva, G., Gavrilova, E., Abdykarimov, A., *The use of neuro-linguistic programming techniques in the educational process*, Taldykorgan: K. Zhubanov Aktobe Regional State University, 2016a.
26. Seitova, S., Kozhasheva, G., Gavrilova, E., *Herald ZhSU*, **2015**, 2-3: 257-261.
27. Seitova, S., Kozhasheva, G., Getalo, E., Abdykarimova, A., *Journal of Austrian Journal of Ethnical and Natural Sciences*, **2015a**, 5-6: 58-62.
28. Seitova, S., Turganbaeva, K., *Bolashak mathematics can be used in the curriculum of neuroengineering programs. The Republic of Kazakhstan*. Almaty: KaZNU, 2015.
29. Shevtsova, T., *Electronic Journal of the Kursk State University*, 2010, 4: 59-66.
30. Zenkin, A.S., Kiryaev, V.M., Pilgaev, F.P., Lasch, A.P., *Independent work of students: guidelines*. Saransk: Izdat. Mord. Univer., 2009.



MODIFICAÇÃO DA PERLITA EXPANDIDA COM ORTOFENANTROLINA PARA A FORMAÇÃO DE SÍTIOS ATIVOS PARA CORANTES ÁCIDOS: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO



MODIFICATION OF EXPANDED PERLITE WITH ORTHOPHENANTHROLINE FOR FORMATION OF ACTIVE SITES FOR ACID DYES: PREPARATION AND CHARACTERIZATION

ALMEIDA, Janiele Mayara Ferreira de^{1*}; SILVA, Isabel do Nascimento²; DAMASCENO JUNIOR, Elmar³; FERNANDES, Nedja Suely⁴

^{1,2,3,4} Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Caixa postal 1524 – Campus Universitário Lagoa Nova, CEP 59078-970 | Natal – RN, Brasil

* Corresponding author
e-mail: Janielequimicaufrn@gmail.com

Received 25 October 2017; received in revised form 19 March 2018; accepted 19 March 2018

RESUMO

A perlita expandida (aluminossilicato naturalmente ácido) foi modificada com ortofenantrolina (base de Lewis). O material foi caracterizado por TG/DTA, DRX e IV. A curva termogravimétrica da perlita expandida modificada apresentou menor estabilidade térmica devido à ortofenantrolina e mostrou 13,6% da total perda de massa. No entanto, a perlita expandida pura apresentou apenas 2,3% da perda de massa. A curva DTA mostrou evento endotérmico característico da presença de ortofenantrolina. Para a análise DRX é visualizada, a presença de reflexões no difratograma relativo ao material modificado de picos de cristalinidade de ortofenantrolina, uma vez que nenhuma perlita de modificação é um material amorfo. A banda em relação à vibração de absorção do grupo Si-O aparece em números de onda inferiores ao do material não modificado. Assim, houve uma interação entre os grupos OH de silanóis de grupos de perlita com pares de elétrons não compartilhados de átomos de nitrogênio e ligações C = C (também ricas em elétrons) na estrutura química da ortofenantrolina como resultado de uma ligação de hidrogênio entre esses grupos. Assim, a perlita foi modificada através da interação de seus sítios ácidos (Si-OH) com sítios básicos de Lewis de ortofenantrolina.

Palavras-chave: *Aluminossilicato, perlita expandida, ortofenantrolina, corantes ácidos, adsorção.*

ABSTRACT

The expanded perlite (aluminosilicate naturally acid) has been modified with orthophenanthroline (Lewis base). The material was characterized by TG/DTA, XRD and IR. The thermogravimetric curve of the modified expanded perlite presented a lower thermal stability due to the orthophenanthroline and showed 13,6% of mass loss total. However, pure expanded perlite presented only 2,3% of the mass loss. The DTA curve showed endothermic event characteristic of the presence of orthophenanthroline. For XRD analysis is visualized, the presence of reflections in the diffractogram relating to the modified material of orthophenanthroline peaks of crystallinity since no modification perlite is an amorphous material. The band regarding absorption vibration of Si-O group appears at lower wavenumbers than in the unmodified material. So there was an interaction between the OH groups of silanols of perlite groups with unshared electron pairs of nitrogen atoms and C=C bonds (also rich in electrons) in the chemical structure of orthophenanthroline as a result of a hydrogen bond between these groups. thus perlite was modified through the interaction of its acid sites (Si-OH) with Lewis basic sites of orthophenanthroline.

Keywords: *aluminosilicate, expanded perlite, orthophenanthroline, acids dyes, adsorption.*

INTRODUCTION

The modification of aluminosilicate aims to control its physical and chemical properties so that the material can be used for the purpose you want. The search for materials to improve the adsorptive capacity of the aluminosilicate has been extensively studied for many fields of research in this area. Perlite is a volcanic rock with a glassy structure and a composition being rhyolitic family member of amorphous silica and an aluminosilicate according to the literature featuring 71-75% of SiO₂ in its composition. The perlite can be found in expanded form as it is produced by heating in a temperature range of 760 - 1100 ° C where its original volume expands 4 to 20 times increasing the size of its pores (CHASSAPIS *et al*, 2010; DOGAN *et al*, 2000; ALKAN e DOGAN, 1998; SILBER *et al*, 2010).

Perlite has hydroxyl groups in its structure. In the field of research, the expanded perlite is widely used as a support in catalysis and adsorption processes because of their chemical composition and structural chemical properties. The expanded perlite is material with the potentially acidic surface, and so interacts better with the basic dyes in the adsorption processes. The adsorptive capacity of perlite is attributed to the presence of silanol groups (Si-OH) (DOGAN, ALKAN E ÇAKIR, 1997).

Barka *et al*, (2011) an efficient dye removal process for aqueous solutions is adsorption. Several works in the literature highlight the adsorption efficiency for the treatment of water contaminated with dyes, using several adsorbent materials: activated carbon, sand, polymer, zeolites and clays (AGUIAR *et al*, 2002; VARLIKLI *et al*, 2009; DOTTO *et al*, 2011; HERNANDEZ -MONTROYA 2013).

In the dyes removal of aquatic environments, the expanded perlite without modification proved to be very effective when used as an adsorbent in adsorption processes to substances with basic characters, such as cationic dyes and metals (ACEMIOGLU, 2005; ROULIA e VASSILIADIS, 2005; GHASSABZADEH *et al*, 2010). However, the need to remove acidic substances, such as anionic dyes, due to their chemical characteristics, the expanded perlite is not efficient, thus requiring a chemical modification that provides active sites to receive these types of molecules. This study is significant since in adsorption processes necessary adsorbent

material is inexpensive, abundant and not harmful to the environment, which requirement perlite plenamente follows. The expanded perlite is an excellent material in the environmental remediation, particularly as an adsorbent in adsorption processes.

Expanded perlite modification processes are still poorly described in the literature, but aiming to improve its physical and chemical properties for use in different applications, this procedure was adopted by some authors.

The expanded perlite was modified by adsorption with humic substances (are found in organic soils, river banks, and oceans, originated from the microbial metabolism of plants and animals existing there. They are amorphous biopolymers and multifunctional high in carbohydrates, aromatic rings with phenolic substituent carboxyl and methoxyl). This work showed that the perlite has a high affinity for this type of substance (ROULIA *et al*, 2006).

Manganese oxide for modification of perlite, getting what they called Mn-EP (expanded perlite modified with manganese). This material (EP-Mn) was developed by the authors for the application as an adsorbent antimony (III) ions, what proved to be quite efficient in this pollutant removal process compared to perlite without change via adsorption process (SARI, SAHINOGLU e TUZEN, 2012).

With this approach, orthophenanthroline, a Lewis base, was used to modify the surface of the expanded perlite to interact with the silanol groups, to promote basic active sites on the surface of the aluminosilicate, so that it can receive the acid type dye molecules.

EXPERIMENTAL METHODS

2.1 cleaning of expanded perlite

The expanded perlite used in this work is from Argentina and provided by Schumacher Petrochemicals, Company of Rio Grande do Sul, Brazil.

Initially, the expanded perlite was washed to remove any impurities or foreign bodies that may have been incorporated into the material during storage or handling. Weighed 10 g of expanded perlite and mixed with 200 mL of distilled water, leaving the mixture under constant agitation and at room temperature for 24 hours. After this time, filtered the mixture in a

quantitative filter paper (8 μm of pore) using a vacuum pump, and thereafter dried expanded perlite in an oven with forced air circulation for 4 hours at 110 $^{\circ}\text{C}$.

After the cleaning, the expanded perlite was sifted in a sieve of 100 mesh, and the material was stored in a clean, dry container.

2.1.1 Modification of expanded perlite with orthophenanthroline

The orthophenanthroline was used, aiming to modify the surface of the expanded perlite so that the adsorbent material can get the acid molecules.

For the modification procedure of expanded perlite, initially prepared 250 mL of solution orthophenanthroline (o-phenanthroline monohydrate, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, of 198,24 molar mass $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, InLab mark) concentration 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ by diluting in 25 mL of ethyl alcohol and completing the volume with distilled water in a flask volume of 250 mL. Subsequently weighed approximately 6,0 g of expanded perlite washed and dried, and mixed in a beaker to orthophenanthroline solution of 0,1 mol/L with 6,0 g of expanded perlite, the mixture leaving into contact for 4 h under constant stirring of 150 rpm at room temperature ($25,0 \pm 1,0$ $^{\circ}\text{C}$). Finally the procedure, perlite filtered through a quantitative filter paper by vacuum filtration, washing the perlite with water to remove the excess of orthophenanthroline solution, observing the pH after each wash the perlite with distilled water. This washing was done by observing an approximately constant pH, as close as possible to neutrality. Dry the adsorbent material in an oven with forced air circulation at 60 $^{\circ}\text{C}$ for 4 h.

2.2 Characterization of materials

2.2.1 Thermal analysis (TG/DTA)

The materials (Expanded Perlite, the orthophenanthroline and the expanded perlite modified with orthophenanthroline) were subjected to thermal study by TG/DTA using a simultaneous thermogravimetric analyzer SDTQ600 - TA Instruments. The purge gas was a nitrogen flow of 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A heating rate of 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ was adopted, with samples weighing about 7- 8 mg and latinum crucible were used for TG – DTA.

2.2.2 Molecular absorption spectroscopy in the infrared with Fourier transform (FTIR)

Infrared spectra for samples were run on FTIR-8400S Irtaffinity spectrometer, within the 4000 – 400 cm^{-1} range. The solid samples were pressed into KBr pellets.

2.2.3 X-Ray Diffraction (XRD)

X-ray powder patterns of the samples were obtained with a Bruker D2 Phaser ray diffractometer using Cu $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54$ \AA), the filter of Ni, settings of 30 kV and 20 mA.

RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Thermal analysis (TG/DTA)

A study of the thermal stability of materials (expanded perlite, orthophenanthroline and expanded perlite modified orthophenanthroline) used in this study was submitted.

Figure 1 shows the TG/DTA curve of expanded perlite without modification. The TG curve of expanded perlite (Figure 1) shows only a small mass loss equal to 2,3 %, which takes place slowly, the initial temperature up to 432,9 $^{\circ}\text{C}$. After this temperature is observed a level of thermal stability of expanded perlite to final analysis temperature (1000 $^{\circ}\text{C}$). The DTA curve shows an exothermic event indicative that there is a thermal decomposition of the material. Therefore, it is stated that the expanded perlite consists of a very stable material thermally attributed to its main establishment, SiO_2 and Al_2O_3 , representing its class, the aluminosilicate.

The orthophenanthroline was also subjected to thermal analysis, as shown in Figure 2. As seen by TG/DTA curve in this sample were observed two significant thermal events. The first mass loss that occurs from the initial heating temperature to 110,0 $^{\circ}\text{C}$ and this event represented by the presence of an endothermic peak in DTA curve is due to the dehydration of compound. The second thermal event, which begins shortly after the first, indicates a breakdown of orthophenanthroline, which is completely up to 296,7 $^{\circ}\text{C}$, without final residue formation.

The study of thermal stability of the post-change material with orthophenanthroline was also made. Figure 3 shows the TG/DTA curve of expanded perlite modified orthophenanthroline.

For the expanded perlite modified with orthophenanthroline, there was a lower thermal stability of the material mass loss and endothermic events characteristic of the presence of orthophenanthroline, with a total mass loss of 13,6 %, that is, by changing the thermal stability of the material modified, it is noted that there was the incorporation of the expanded perlite orthophenanthroline, since pure expanded perlite has only a small weight loss of 2,3 % and the presence of peaks endothermic relating to thermal decomposition of orthophenanthroline (Figure 2). Thus, there is an embodiment of orthophenanthroline on the expanded perlite of 11,3 % and an initial weight loss of up to approximately 100,3 °C indicative of the dehydration step of the modifying agent, equivalent to 1,3 % mass lost. In the thermal analysis of this modified material, it is also possible to note a third mass loss, which is absent in the expanded perlite without modification orthophenanthroline, with a slow and short thermal decomposition event.

In the case of the analysis of the thermal stability of the materials, it was observed that the orthophenanthroline decomposes completely at the studied temperatures and expanded perlite without modification has a relative thermal stability in the temperature range examined, with a miniature mass loss (2,3%) plausible because the perlite it is an aluminosilicate comprised mainly of SiO₂, a rather stable oxide thermally.

In the case of modified perlite, it was concluded that there was an interaction of orthophenanthroline on the surface perlite, since all orthophenanthroline impregnated in the material decomposes in the temperature range studied, and thus it is suggested that the molecules do not orthophenanthroline stepped into structure Inner expanded perlite (due to the expanded perlite not have lamellar structure), it would be more tightly bound to the material, since there remains a decrease in thermal stability of the perlite, with a more significant weight loss (13,6 %) and the DTA curve (Figure 3) the modified material is observed endothermic peaks relating to thermal decomposition of orthophenanthroline and there was an 11,3 % incorporation of the expanded perlite orthophenanthroline.

3.2 X-Ray Diffraction (XRD)

Materials used in this study were subjected to diffraction analysis of X-Rays is one of the main techniques for microstructural characterization of materials. In the diffractogram of orthophenanthroline (Figure 4) shows the presence of reflections in the range 10° to 30° in 2θ, that have greater intensity reflections at 10°, 20° and 30° in 2θ.

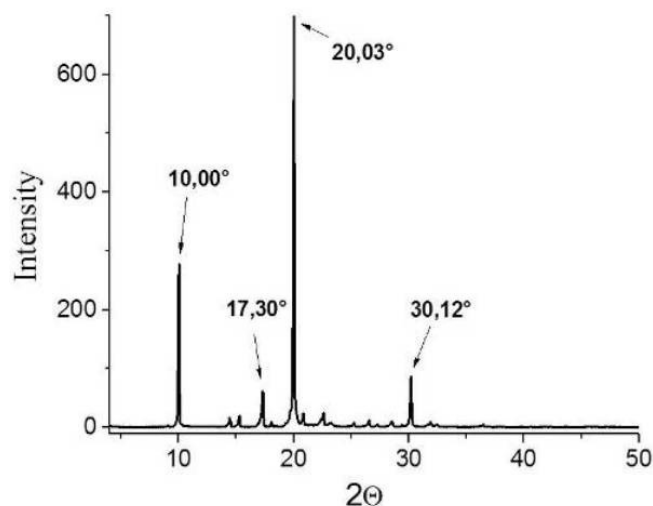


Figure 4. Diffractogram of orthophenanthroline

The diffractogram of expanded perlite (Figure 5 (a)) shows a broad reflection band in a range of 15° to 35° in 2θ, characterized expanded perlite as a non-crystalline, it is classified as an amorphous aluminosilicate (DOGAN e ALKAN, 2004).

Unexpanded perlite has an amorphous nature but shows a trace mineral: feldspar, biotite and quartz. And that the presence and quantity of these minerals in perlite depend on the origin of perlite and lava that gave rise to cooling rate if the presence of these minerals are favored starting from a slow cooling of magma, which gives rise to rock. But and the expanded perlite is clearly amorphous (ROULIA *et al*, 2006), as can be seen in XRD obtained from this study.

For the expanded perlite modified with orthophenanthroline, the XRD (Figure 5 (b)) showed some reflections concerning orthophenanthroline (10° and 20° in 2θ), and a very intense reflection at 2θ of 17.30° as well visualized the XRD of orthophenanthroline. This

indicates that there was the incorporation of orthophenanthroline in the expanded perlite.

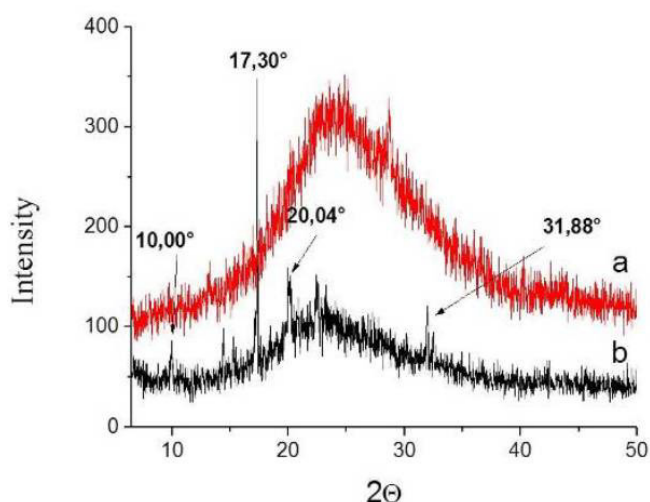


Figure 5. Diffractogram of expanded perlite (a) and expanded perlite modified orthophenanthroline (b)

3.3 Infrared Spectroscopy (FTIR)

The expanded perlite infrared spectrum as shown in Figure 6, presenting a strong band in the region 1053 cm^{-1} relating to vibration of the Si-O bond, which is expected since the main constituent of the expanded perlite is silicon oxide (SiO_2). The broadband 3459 cm^{-1} is indicative of the axial deformation of OH of Si-OH groups of perlite. At 782 cm^{-1} have the deformation of Al-O-Si groups also present in the constitution of expanded perlite as an aluminosilicate (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006).

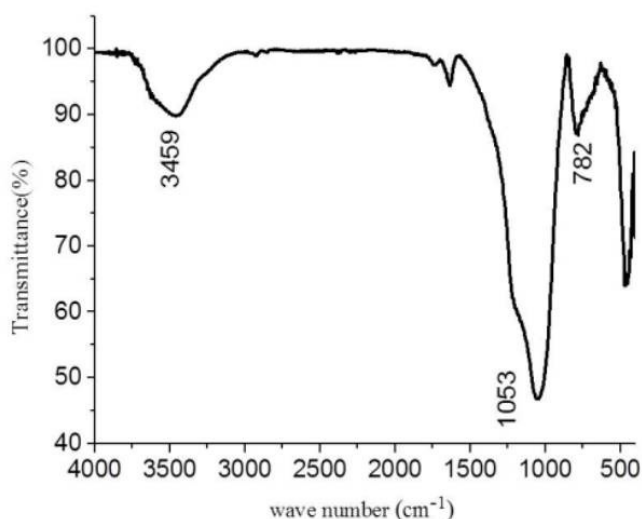


Figure 6. The expanded perlite infrared spectrum

The infrared absorption spectrum of orthophenanthroline (Figure 7) shows the well-defined band at 3375 cm^{-1} characteristics of secondary amines. Bands corresponding to the axial deformation of the aromatic C-H bond occurred at 3066 cm^{-1} . In the spectral range $1502 - 1423\text{ cm}^{-1}$ refer to two bands and a weak another medium intensity attributed to stretching vibrational modes C=C, C-N aromatic ring. The bands observed at 849 cm^{-1} and 734 cm^{-1} refer to angular deformation out of the plane of the ring for C-H bonds. These bands observed are provided according to the chemical structure of orthophenanthroline.

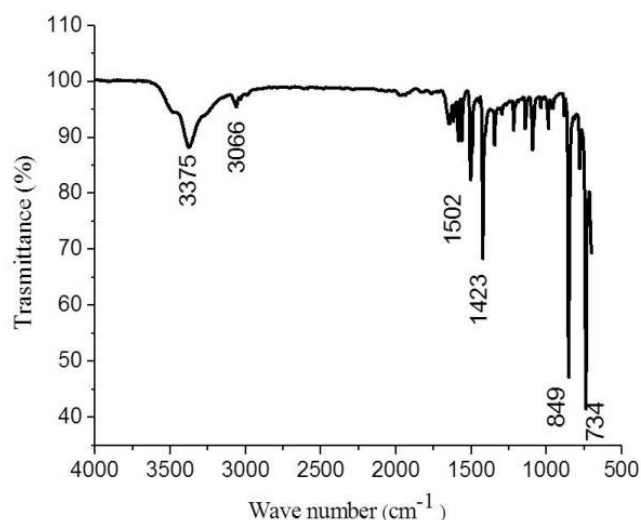


Figure 7. The infrared absorption spectrum of orthophenanthroline

In the infrared spectrum adsorbent modified with orthophenanthroline (Figure 8), it was observed that the absorption band at 1053 cm^{-1} which is related to vibration of the Si-O bond of the groups present in the unmodified expanded perlite is shifted lower wavenumber, in this case, the band appears in modified material 1047 cm^{-1} absorption spectrum. The increase of intensity and enlargement of the band in the IR important and characteristic of expanded perlite consists of an indication of the presence of orthophenanthroline cause effects on the active sites of the material (silanol groups).

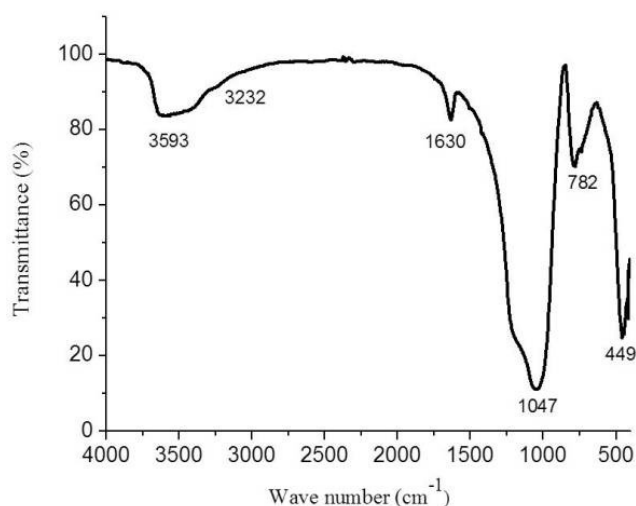


Figure 8. Infrared spectrum adsorbent modified with orthophenanthroline

However, the absorption band of the expanded perlite, related to the axial deformation of OH Si-OH groups (silanol groups), appear in the infrared spectrum of the modified material in the form of a tape somewhat wider and more intense. Probably there was an overlap of bands related to the axial deformation of the OH group and the absorption band related secondary amines which occur almost in the same spectral region 3459 – 3375 cm^{-1} , respectively.

In some system that containing proton donor group and group that is an acceptor of protons may be hydrogen bond. A common proton-donating group is hydroxy and acceptor is nitrogen and unsaturated groups such as C=C bonds can also act as proton acceptors (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006). The occurrence of hydrogen bond can extend and intensify the band in the absorption spectrum.

Therefore it can suggest that an interaction occurred between the OH groups of the silanol groups of perlite with the unshared electron pairs of the nitrogen atoms and C=C bonds (also rich in electrons) present in chemical structure as a consequence of a hydrogen bond between these groups.

Knowing that the silanol groups are highly sensitive to the presence of other organic molecules able to interact with the same, these are the groups present on the surface of expanded perlite which has attracted to organic molecules, which are adsorbed on the surface than of the perlite expanded.

This interaction of the silanol groups - organic molecules are due to the occurrence of an interaction by hydrogen bond of the OH groups (silanol groups) of the perlite with unshared pairs of electrons and π electrons of C=C bonds present in the aromatic structure the orthophenanthroline. In view of this, it can be stated that the process of interaction between the surface of the expanded perlite with orthophenanthroline characterized by being a surface reaction, it can be said, by an adsorption of orthophenanthroline on the surface of perlite, thus no changes in the internal structure of the adsorbent, only a process of organofunctionalization by adsorption or interaction, by only changing surface characteristics of material¹¹.

CONCLUSIONS

According to the data already shown in the characterization section of the materials used in this study, it was observed as results of the techniques of X-Ray Diffraction, Thermogravimetry/ Differential Thermal Analysis and Infrared Spectroscopy that there was a change of structural, thermal and chemical properties the material, in this case, the expanded perlite modified orthophenanthroline.

In the case of the analysis of the thermal stability of the materials, it was observed that the orthophenanthroline decomposes completely at the studied temperatures and without modification expanded perlite has a relative thermal stability in the temperature range examined, with a small weight loss (2,3%) if plausible because the perlite it is an aluminosilicate comprised mainly of SiO_2 a rather stable oxide termally. In the case of modified perlite, it was concluded that there was an interaction of orthophenanthroline on the surface perlite, since all orthophenanthroline impregnated in the material decomposes in the temperature range studied, and thus it is suggested that the molecules do not orthophenanthroline stepped into structure Inner expanded perlite, because it would be more tightly bound to the material, since there is a decrease in thermal stability of the perlite, with a more significant weight loss (13,60%) and the DTA curve (Figure 3) material modified observed endothermic peaks relating to thermal decomposition of orthophenanthroline and that there was an incorporation of 11.3% of orthophenanthroline the expanded perlite.

By the XRD analysis (Figure 4 and 5) is visualized and the presence of reflections in the diffractogram relating to the modified material of orthophenanthroline peaks of crystallinity, since the expanded perlite without modification, behaves as an amorphous material.

In the infrared modified by perlite characterization technique, we observed an increase in intensity and a detailed enlargement of the absorption band related to the axial deformation of the OH bond of silanol groups of perlite (Si-OH).

Thus, orthophenanthroline effectively interacted with the acid sites of expanded perlite producing a new material capable of receiving molecules with acidic groups, as some dyes in adsorption processes.

ACKNOWLEDGEMENTS

CAPES, FAPERJ, LAQUAM/ UFRN, LABPMOL UFRN, ANALYTICAL CENTER/ UFRN.

REFERENCES

1. Chassapis, K., Roulia, M., Vrettou, E., Parassiris, A. *Colloids Surf., B*, **2010**, 81, 115.
2. Dogan, M., Alkan, M., Onganer, Y. *Water, Air, Soil Pollut.*, **2000**, 120, 229.
3. Alkan, M., Dogan, M. *Journal of Colloid Interface Sci.*, **1998**, 207, 90.
4. Silber, A.; Bar-Yosef, B.; Levkovich, I.; Soryano, S. *Geoderma*, **2010**, 158.
5. Dogan, M.; Alkan, M.; Çakir, U. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 192.
6. Barka, N.; Abdennouri, M.; El Makhfouk, M. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2011**, 42.
7. Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S. *Química Nova*, **2002**, 25, 6.
8. Varlikli, C. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 170.
9. Dotto, G. L.; Vieira, M. L. G.; Gonçalves, J. O.; Pinto, L. A. A.; *Química Nova*, **2011**, 34, 7.
10. Hernández-Montoya, A. *Journal of Environmental Management*, **2013**, 116.
11. Acemioglu, B. *Chem. Eng. J.*, **2005**, 106, 73.
12. Roulia, M., Vassiliadis, A. A. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 18, 37.
13. Ghassabzadeh, H., Mohadespous, A., Torab-Morastaedi, M., Zaheri, P., Maragheh, M. G., Taheri, H. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 177, 950.
14. Roulia, M., Chassapis, K., Kapoutsis, J. A., Kamitsos, E. I., Savvidis, T. *J. Mater. Sci.*, **2006**, 41, 5870.
15. Sari, A., Sahinoglu, G., Tuzen, M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, 51, 6877.
16. Dogan, M., Alkan, M., Türkyilmaz, A., Özdemir, Y. *J. Hazard. Mater.*, **2004**, 109, 141.
17. Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J. 7nd edn, Vol. 1, 490 p, 2006.
18. Bergaya, F., Lagaly, G. *Appl. Clay Sci.*, **2001**, 19, 1.
19. Tekin, N., Kadinci, E., Demirbas, O., Alkan, M., Kara, A., Dogan, M. *Microporous Materials*, 2006, **93**, 125–133.
20. Atkinson, P.W., Fuller, R.J., Vickery, J.A., Conway, G.J., Tallowins, J.R., Smith, R.E., Hayson, K.A., Ings, T.C., Brown, V.K. *J. Appl. Ecol.*, **2005**, 42, 932.

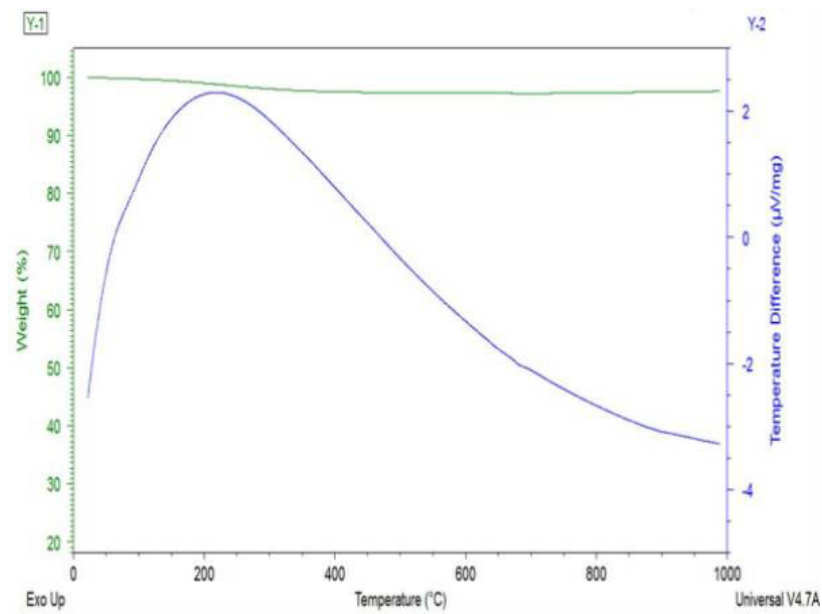


Figure 1. TA curve of expanded perlite

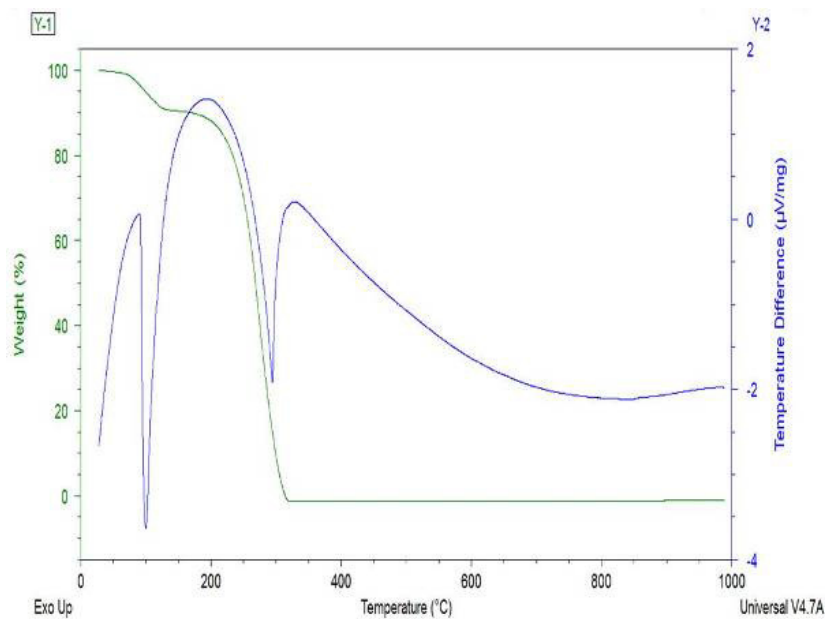


Figure 2. TG/DTA curve orthophenanthroline

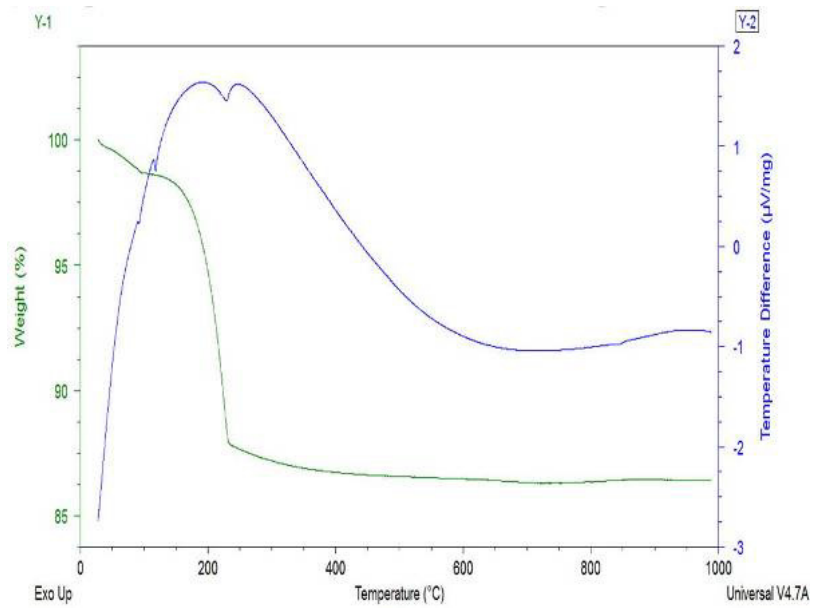


Figure 3. TA/DTA curve of expanded perlite modified with orthophenanthroline



PROPOSTA DE DIMENSIONAMENTO DE UM SISTEMA DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA PARA O BAIRRO DE ALGODOAL NO MUNICÍPIO DE ABAETETUBA – PARÁ



PROPOSAL FOR SIZING A WATER SUPPLY SYSTEM FOR ALGODOAL DISTRICT IN ABAETETUBA CITY - PARÁ

DIAS, Éverton Costa^{1*}; SILVA, Gabriel Pereira Colares da²; ALMEIDA, Ian Rocha de³; FERNANDES, Lindemberg Lima⁴

^{1,2} Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental, Instituto de Tecnologia, Rua Augusto Corrêa, 1 - Guamá, CEP 66075-110, Belém - PA, Brasil (fone: +55 913201-7000).

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Av. Bento Gonçalves, 9500 - Agronomia, CEP 91501-970, Porto Alegre – RS, Brasil (fone: +55 51 982236074)

⁴ Doutor em Desenvolvimento Sustentável do Trópico Úmido (UFPA) professor titular da Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental, Instituto de Tecnologia, Rua Augusto Corrêa, 1 - Guamá, CEP 66075-110, Belém - PA, Brasil (fone: +55 913201-7000).

* Autor correspondente
e-mail: eng_evertondias@hotmail.com

Received 22 February 2018; received in revised form 20 March 2018; accepted 26 March 2018

RESUMO

A água é um recurso natural imprescindível à vida de todo ser humano. Entretanto, problemas de abastecimento podem fazer com que esse recurso não chegue às residências de maneira adequada. Assim, o objetivo desse trabalho foi realizar uma nova proposta de dimensionamento do sistema de abastecimento de água para o bairro de Algodoal, no município de Abaetetuba – PA, direcionada a rede de distribuição, buscando ampliá-la e melhorar a qualidade e a quantidade de água que chega às residências. Logo, espera-se suprir, de forma adequada, à demanda por água encanada de qualidade no bairro em questão. Para isso, utilizou-se o Método de dimensionamento de rede *Hardy-Cros*. Ao final do trabalho, constatou-se que as vazões resultantes das iterações no *Hardy-Cros* são satisfatórias e garantem o abastecimento adequado de água para a população do bairro de Algodoal.

Palavras-chave: *Abastecimento Humano; Rede de Distribuição; População; Hardy-Cros;*

ABSTRACT

Water is a natural resource indispensable to the life of every human being. However, supply issues may cause lack of water in some localities. Thus, the objective of this paper was to carry out a new proposal for the sizing of the water supply system for the district of Algodoal, in the municipality of Abaetetuba - PA, focused to the distribution network aiming to expand it and improve the quality and quantity of water that reaches the residences. Therefore, it is expected to adequately supply the demand for quality drinking water in the case study. The Hardy-Cros network sizing method was used. At the end of the paper, it was verified that the flows resulting from the iterations in the Hardy-Cros are satisfactory and guarantee the adequate water supply for the population of the district of Algodoal.

Keywords: *Human Supply; Distribution network; Population; Hardy-Cros*

1. INTRODUÇÃO

Sendo um recurso natural dotado de valor econômico, estratégico e social, a água é um bem indispensável à vida, devido a dependência desse recurso para a realização das atividades metabólicas do organismo humano, bem como a realização dos afazeres diários e outros usos, como irrigação, abastecimento industrial, dessedentação de animais, navegação, abastecimento humano, hidroeletricidade, recreação e turismo, etc. Contudo, atualmente, a questão da água é uma das principais preocupações mundiais no que diz respeito à sua oferta em quantidade e qualidade adequadas. (SÁ, 2005).

A Lei nº 11.445/2007 define abastecimento de água potável como um conjunto de atividades, infraestruturas e instalações necessárias ao abastecimento público de água potável, desde a sua captação até as ligações prediais e respectivos instrumentos de medição. Para tornar-se potável, a água deve passar por um processo de tratamento, dependendo das suas características físicas, químicas e biológicas, e atender a Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde, afim de garantir a sua qualidade. É importante salientar que a quantidade de água ofertada deva apresentar-se em quantidade adequada também.

É de conhecimento geral que o Brasil possui uma vasta disponibilidade de água doce em relação a outros países, contudo, o quadro atual mostra que as cidades brasileiras enfrentam crises de abastecimento de grande magnitude, inclusive as cidades localizadas na Região Norte do País, onde estão próximos de 80% das descargas de água dos rios brasileiros (REBOUÇAS, 2003). A questão do saneamento básico no Pará, estado mais populoso da Região Norte, é um pouco mais delicada. Segundo o Ranking do Saneamento elaborado pelo Instituto Trata Brasil (2016) que levanta a questão do saneamento básico nas 100 maiores cidades brasileiras, as cidades paraenses encontram-se nas últimas posições, representadas por sua capital Belém (87^a), Santarém (96^a) e Ananindeua (100^a).

O bairro de Algodoal, área de interesse deste estudo, situa-se na região sudoeste da cidade de Abaetetuba, no estado do Pará, entre

a costa Maratauíra e o rio Jaquarequara, sendo identificado como o bairro mais populoso e com grande crescimento espontâneo devido a ocupações irregulares, áreas que são conhecidas popularmente como “invasão do Algodoal”, a qual se tem como exemplo a comunidade da Chicolândia (RIBEIRO *et al.*, 2015). Este bairro apresenta dois tipos de estrutura espacial urbana: uma consolidada e outra em expansão. A parte consolidada ocupa uma área de 735.342 m² caracteriza-se pelo adensamento urbano, disposto em quadras, com poucas áreas verdes, quase todos os serviços urbanos do bairro encontram-se aí. A parte não consolidada com área de 520,145 m², tem estrutura urbana formada por eixos de expansão de configuração alongada. Esses eixos são definidos por ruas aterradas e estivas de acesso às casas, ambas sobre áreas de várzea. A disposição desses eixos é predominantemente norte e sul, ou seja, partem da área consolidada e se estendem na direção do rio Jacarequara.

A localidade da Chicolândia (setor não consolidado) representa, segundo Alencar e Ribeiro (2015), a área mais crítica referente à infraestrutura urbana do bairro, em especial à serviços básicos como acesso a água. Outros serviços básicos também não são ofertados para esta parte da “invasão” do bairro, tais como esgoto sanitário e paisagismo, desta forma não fazendo parte do cotidiano da população. Além disso, o setor não consolidado, caracteriza-se pelo padrão de construção de baixa renda, sobretudo, por palafitas de madeira e frequência dos alagamentos (RIBEIRO E FRANÇA, 2014). Tal espacialização do bairro de Algodoal em áreas consolidadas e não consolidadas somam uma área total de aproximadamente 735.862,145 m².

Por localizar-se em uma região geograficamente favorecida, às margens do rio Maratauíra ou Meruu, pode-se chegar ao município utilizando este rio como hidrovia, circunstância esta que é vivida praticamente todos os dias pelos ribeirinhos que vivem nas ilhas da cidade e dependem do rio para chegar até ela. Como o bairro de Algodoal também fica às margens do rio, esta via de transporte também é utilizada por alguns moradores. A Figura 1 apresenta a localização do bairro no município de Abaetetuba.

Desta forma, fora realizado um novo dimensionamento do sistema de abastecimento

de água para o bairro de Algodual, no município de Abaetetuba – PA, com foco na rede de distribuição, utilizando o método *Hardy-Cross*, buscando ampliar a rede e melhorar a qualidade e quantidade de água que chega nas residências, para tornar este mais eficiente e abrangente à população local. Com isso, busca-se suprir, de forma adequada, à demanda por água encanada de qualidade, a qual é muito alta devido à falta de rede de distribuição em parte do bairro.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Caracterização da Área de Estudo

A cidade de Abaetetuba, segundo dados disponibilizados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010), fica localizada a 60 km a sudoeste da capital Belém. Sua área de unidade territorial é de aproximadamente 1.610,6 km² e possui 14 bairros sendo estes: São Lourenço, Francilândia, Centro, Aviação, São Sebastião, Cristo Redentor, São José, São João, São Domingos de Angélica, Santa Rosa, Mutirão, Santa Clara, Castanhal e Algodual, o qual é a área de interesse deste estudo. Atualmente, o município é composto pelo centro urbano da cidade de Abaetetuba e pelo distrito de Vila de Beja. A Figura 2 identifica a localização do município.

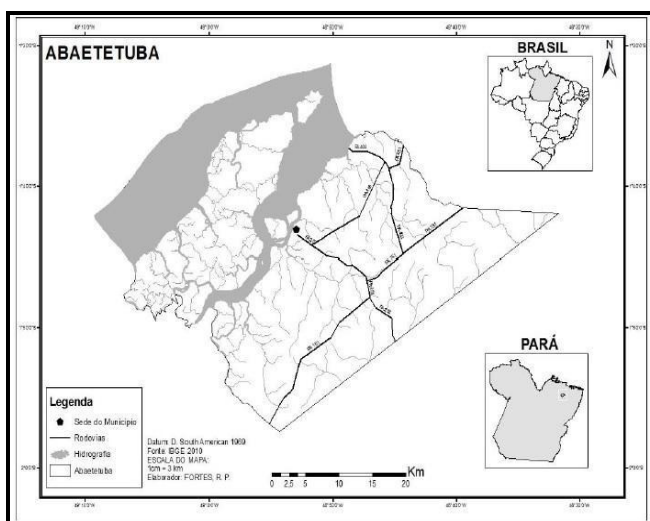


Figura 2. Mapa de localização do município de Abaetetuba.

Fonte: BARROS & SILVA, 2013.

Abaetetuba, segundo o censo do IBGE (2010) possuía uma população de aproximadamente 141.100 habitantes, sendo

que dessas 82.998 são residentes da área urbana e 58.102 estão alocados na área rural do município. Tais aspectos levam o município a ser considerado um dos dez maiores do estado do Pará, em relação ao número de residentes.

Como anteriormente mencionado, o bairro de Algodual é o mais populoso do município, que contava, no ano de 2010, com uma população de 12.383 habitantes. Tal população deste bairro representa 8,78% do total de habitantes do município de Abaetetuba e cerca de 14,9% da população residente na área urbana do município.

O principal rio do município de Abaetetuba é o Rio Pará, que é o limite natural, a noroeste, com os municípios de Muaná e Ponta de Pedras. Nesse rio, se destacam dezenas de ilhas, tais como: Urubuêua, Sirituba, Capim, Compopema, entre outras. Importante, também, é o rio Abaeté que banha a sede do Município e deságua na baía do Capim. Outros rios que deságuam na baía do Capim são: Guajará de Beja, Arapiranga de Beja e o Arienga, este último fazendo limite com Barcarena, a nordeste. Destaca-se, ainda, o rio Itanambuca, que serve de limite natural, a sudoeste, com o município de Igarapé-Miri (MEDEIROS, 2012).

2.2. Parâmetros Genéricos e Critério Básicos de Projeção

Foram utilizados os critérios e parâmetros contidos nas principais normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), voltados para a elaboração de sistemas de abastecimento de água, as quais descrevem o processo de desenvolvimento deste tipo de projeto, desde sua captação até a distribuição. Estas são: NBR 12211/92 (Estudos de concepção de sistemas públicos de abastecimento de água); NBR 12212/92 (Projeto de poço para captação de água subterrânea), NBR 12215/91 (Projeto de Adutora de Água para Abastecimento Público), NBR 12218/94 (Projeto de rede de distribuição de água para abastecimento público) entre outras. Ressalta-se que também foram utilizados documentos complementares no desenvolvimento do sistema proposto.

2.3. Cálculo de Estimativa Populacional

Buscou-se primeiramente fazer uma estimativa do seu crescimento populacional, em função do tempo de alcance do projeto. Desta forma, o cálculo foi iniciado para um tempo “t₀”

igual ao ano de 2017 e término no ano de 2037, contabilizando 20 anos. A população estimada até 2037 teve o ano de 2017 como ano base (inicial). Foi utilizado como ferramenta de cálculo o Método de Crescimento Geométrico, através da Equação 1:

$$P_1 = P_0 \times q_0^{(Ano_1 - Ano_0)} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

P_1 = População final; P_0 = População do ano Base; q_0 = Taxa de crescimento anual; Ano_1 = Ano final; Ano_0 = Ano Base;

A taxa de crescimento anual (q_0) da área urbana de Abaetetuba, de 2000 à 2010, foi de 1,61% ao ano. Para o cálculo dessa taxa é necessário ter informações sobre a população de Abaetetuba avaliada nos censos do IBGE no ano de 2000, que era de 70.752 habitantes, e de 2010, que era de 82.998 habitantes.

Através dos cálculos realizados, encontrou-se uma população final do bairro de Algodual para abastecimento igual a 19.055 habitantes para o ano de 2037, assim como demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1. Apresentação da projeção populacional do bairro de Algodual até 2037.

BAIRRO ALGODOAL				
Ano	2010	2017	2027	2037
População	12.383	13.847	16.244	19.055

Fonte: Autores, 2017.

2.4. Parâmetros de Projeto

Segundo a NBR 12218/1994, os critérios principais a serem seguidos e observados no momento de desenvolvimento de um projeto de rede de abastecimento de água são: Diâmetro mínimo para tubulação: 50 mm; pressão dinâmica mínima: 10,00 mca (necessária para que a água alcance os reservatórios domiciliares); pressão estática máxima: 50,00 mca (necessária para garantir a resistência da tubulações e controle de perdas de água); material da tubulação: tubos de ferro fundido, revestido de argamassa de cimento; rugosidade das paredes da tubulação (C): 130 (para tubos de ferro fundido, revestido de argamassa de cimento).

2.5. Metodologia Para Dimensionamento da Rede de Distribuição

O método utilizado para realizar o desenvolvimento do projeto de rede de distribuição de água foi o Método *Hardy-Cross*, utilizando o princípio de redes malhadas que demandam cálculos mais complexos já que possuem circuitos fechados (anéis). Este método foi desenvolvido em 1936 e é bastante utilizado ainda hoje por possibilitar o desenvolvimento manual dos cálculos de maneira simples além de ser provido de significado físico que facilita a análise dos resultados intermediários. Ele é aplicado principalmente para o dimensionamento de condutos principais de rede malhada (TSUTIYA, 2006). A Figura 3 exemplifica um modelo de rede malhada.

Para a NBR 12218/1994 (Projeto de Rede de Distribuição de Água para Abastecimento Público), o dimensionamento das redes malhadas deve ser realizado por meio de métodos de cálculos iterativos, os quais garantam resíduos máximos de 0,1 L/s para vazão e de 0,5 kPa de carga piezométrica.

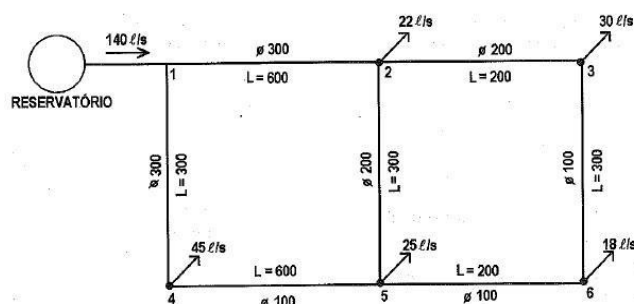


Figura 3. Rede malhada de distribuição de água.

Fonte: TSUTIYA, 2006.

Para determinar as perdas de carga nos trechos da rede de distribuição de água se utilizou-se a fórmula de Hazen-Williams para o cálculo, sendo apresentada na Equação 2 abaixo:

$$H_f = 10,643 \times Q^{1,85} \times C^{-1,85} \times D^{-4,87} \times L \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde H_f = Perda de carga (m); Q = Vazão do trecho (m^3/s); C = Coeficiente de Hazen-Williams; D = Diâmetro (m); L = Comprimento do trecho (m).

Para o dimensionamento da malha principal da rede fora utilizado os seguintes parâmetros de projeto: Alcance do projeto – 2037; População abastecida projetada (2037) – 19.055; Cota Per Capita – 150 l/hab/dia (adotado); Coeficiente do dia de maior consumo – $k_1 = 1,2$ (adotado); Coeficiente da hora de maior consumo – $k_1 = 1,5$ (adotado); Horas de funcionamento: 24h; Coeficiente de rugosidade de Hazen-Willians – $C = 130$ (tubos de Ferro Fundido)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema proposto para o bairro de Algodoal é constituído por captação, adutora de água bruta, estação simplificada de tratamento de água, sistemas elevatório de água tratada, reservação e rede de distribuição.

3.1. Captação

Baseado em estudos hidrológicos e hidrogeológicos realizados na região através de materiais da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), utilizando a sua base de dados Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS) para obtenção dos perfis geológicos e características dos poços já construídos no município chegou-se à conclusão de que há grande potencial de aproveitamento da água subterrânea presente no município de Abaetetuba como fonte de produção de água para realizar o abastecimento do bairro de Algodoal. Desta forma, a captação deste recurso será realizada por meio de um poço tubular profundo, conforme as normas presentes na NBR 12212 (Projeto de poço para captação de água subterrâneas).

O poço proposto estará localizado na Rua José Maria de Manaus (Perpétuo Socorro), esquina com a Rua Santa Isabel (ou Everaldo Araújo), em um área que pertence à Companhia de Saneamento do Pará (COSANPA). Terá 145 m de profundidade e diâmetro de 300 mm na sua câmara de bombeamento e após 47 m de profundidade sofrerá uma redução para 250 mm. O seu nível estático é estimado em 5 m de profundidade em relação ao nível do terreno e o seu nível dinâmico é estimado em 10,7 m de profundidade. O poço tubular profundo fora projetado para atender a uma vazão de 30,556 L/s ou 110 m³/h, calculada de acordo com os critérios de projeto já mencionados. A bomba utilizada para captação da água e seu recalque

até a ETA é submersa. Vale ressaltar que tais valores aqui indicados são relativos à necessidade de suprir a demanda de água pela população do bairro em questão. Além disso, se faz necessário realizar estudos mais aprofundados para a obtenção da potência ideal para a bomba de captação.

3.2. Adutora de Água Bruta (AAB)

Para realizar a adução (condução) de água bruta retirada do poço foi adotada uma tubulação com diâmetro nominal de 250 mm para conduzir a água captada até a ETA simplificada. Esta tubulação de recalque possui cerca de 56,5 m de comprimento desde a saída do poço até o aerador.

3.3. Estação de Tratamento de Água Simplificada

Para o sistema de tratamento de água foi proposto uma estação simplificada composta basicamente por um aerador de bandejas, responsável pela aeração da água e retenção do ferro dissolvido; 4 filtros clarificadores de água com vazão de tratamento de 60 m³/h para atender uma demanda até 2037 de aproximadamente 59,55 L/s (214,38 m³/h); um reservatório semi-apoiado que possui aplicação de cal, cloro e flúor, funcionando como um tanque de contato. A partir desse reservatório, a água é encaminhada para o reservatório elevado, de onde vai seguir seu fluxo.

3.4. Estação Elevatória de Água Tratada (EAT)

Após a chegada no reservatório semi-apoiado, é desenvolvido uma nova linha de recalque na chamada estação elevatória de água tratada recalando esta água do reservatório semi-apoiado de 1404 m³ para o reservatório elevado de 352 m³ existente na área do tratamento. Deve ser utilizado um sistema conjunto de duas bombas (uma reserva) operando na forma de 1 + 1 (reserva).

É necessário que sejam realizados estudos mais detalhados em relação a qual o tipo de bomba e respectivo motor mais adequado para atender às especificações requeridas.

3.5. Reservação

Para reservação do volume de água tratado na ETA que será posteriormente distribuído para a população do bairro de

Algodoal serão utilizados reservatórios de montante, tendo suas normas de concepção e operação orientadas na NBR 12217/94 (Projeto de reservatório de distribuição de água para abastecimento público).

Para determinar o volume armazenado foram utilizadas recomendações Tsutiya (2006), o qual prevê o volume armazenado, em metros cúbicos, como sendo 1/3 da vazão de captação. Desse modo, foi determinado o volume total de armazenamento, para 2027, igual a 1.687,81 m³. Vale ressaltar que não será incorporado neste volume a reservação de incêndio visto que durante o processo de dimensionamento deste reservatório já fora utilizado o coeficiente k2 (1,5) para corrigir o volume reservado que estará apto a suportar eventual ocorrência de incêndio.

Fica determinado a utilização de dois reservatórios dentro dos limites da estação de tratamento de água, estando um elevado e o outro semi-apoiado. Por motivos estéticos e econômicos o reservatório superior deverá apresentar um volume de armazenamento de 352 m³, estando o restante do volume no reservatório inferior, ou seja, 1404 m³. Vale ressaltar que esses valores ultrapassam os valores calculados para que se facilitasse o dimensionamento dos mesmos (diâmetro).

3.5.1. Dimensionamento dos reservatórios

Objetivando seguir os critérios de dimensões econômicas de construção dos reservatórios, fora utilizada a forma cilíndrica de concreto armado para o superior, o qual teve sua altura igual a 7 metros e diâmetro de 8 metros. Desta forma, deverá comportar aproximadamente 352 m³. Após a realização dos cálculos para o dimensionamento, chegou-se à conclusão de que o reservatório elevado deve possuir cerca de 14 metros de altura em relação ao nível do solo.

Para o reservatório semi-apoiado fora definido a forma retangular também de concreto armado, no qual determinou-se que as dimensões da base terão 18 m x 12 m de comprimento e 3,25 metros de altura para baixo nível do terreno e 3,25 metros acima do nível do terreno, necessários para comportar 1404 m³ de água.

3.6. Distribuição

Para o dimensionamento da rede de distribuição de água no bairro do Algodoal foi utilizada a configuração de rede em malha tendo área de influência sobre todo o bairro. Para a configuração dos anéis principais foram determinados 26 nós. A divisão destes nós formou uma configuração de 9 anéis compondo a rede principal de distribuição. Desse modo, foram desenvolvidas plantas, do bairro em questão, utilizando o software AutoCAD 2013, a fim de pontuar especificações da rede e sua configuração no próprio bairro.

3.6.1. Rede Principal e Secundária de Distribuição

A rede de distribuição deverá atender, por gravidade, toda a área atualmente arborizada e as áreas de expansão prevista, chamada de área de abrangência do bairro.

A malha principal terá seus diâmetros variados entre 300 mm a 50 mm e a malha secundária terá seu diâmetro dimensionado de 50 mm.

I. Parâmetros do Projeto

Para o dimensionamento da malha principal da rede fora utilizado os seguintes parâmetros de distribuição:

- Alcance do projeto - 2037
- População abastecida projetada (2037) – 19.055
- Cota Per Capita – 150 L/hab.dia
- Coeficiente do dia de maior consumo – k1 = 1,2
- Coeficiente da hora de maior consumo – k1 = 1,5
- Horas de funcionamento do sistema de distribuição: 24h
- Coeficiente de rugosidade de Hazen-Willians – C= 130 (tubos de Ferro Fundido)

I. Cálculo da Malha Principal

Para o dimensionamento da malha principal, utilizou-se o método de *Hardy-Cross*, próprio para sistema composto por circuitos fechados em malha, com a determinação das perdas de carga em cada trecho através da equação de Hazen-Willians. Na aplicação do método, utilizaram-se os seguintes dados:

- Área de influência dos nós;
- Vazões Nodais;

- Comprimento de tubulação de cada trecho, entre os nós;
- Coeficiente de rugosidade de Hazen-Williams

Como resultado das iterações no *Hardy-Cross* se terá:

- Perda de carga em cada trecho;
- Vazões nos trechos;
- Pressão e cota piezométrica nos nós;
- Cota do nível d'água nos reservatórios de distribuição.

Após a realização dos cálculos, utilizando planilha eletrônica no software Excel 2013, chegou-se a resultados finais de vazões em cada nó da rede e também dos diâmetros corrigidos em cada trecho da rede.

A seguir, serão identificadas os valores obtidos de vazões e diâmetros corrigidos através do método *Hardy-Cross*, assim como as malhas utilizadas para o dimensionamento da rede de distribuição de água, na Tabela 2 e Figura 4, respectivamente.



Figura 4. Rede malhada de distribuição de água para o bairro de algodual – Abaetetuba.

Fonte: Autores, 2017.

II. Cálculo da Malha Secundária

Para o dimensionamento da malha secundária, utilizou-se o método de equivalência das áreas, já que as mesmas estão dentro das áreas de influência da malha principal, obtendo assim a vazão e determinando o diâmetro através da tabela de MARTINS 1976. Dessa

forma constatou-se que todos os diâmetros nominais da rede secundária de distribuição serão de 50 mm, o que aumenta a pressão na tubulação, atendendo, dessa forma, as pressões mínimas estabelecidas pela norma NBR 12218/1994 redigida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas.

4. CONCLUSÕES

A questão do abastecimento de água é um dos assuntos mais centrais no contexto global, sendo um dos maiores desafios contemporâneos o fornecimento de água em quantidade e qualidades adequadas, acompanhando o crescimento populacional em zonas que apresentam urbanização emergente como o bairro de Algodual em Abaetetuba-PA.

Após o planejamento, a concepção e o dimensionamento realizado neste trabalho, chegou-se a resultados satisfatórios, visto que uma vez corretamente dimensionada, a rede de distribuição de água projetada garante o atendimento a toda a população do bairro em questão. Tal fato é de grande relevância para este trabalho, já que grande parte da população do bairro não é atendida pela rede de abastecimento atual devido esta não chegar até essas pessoas. Dessa forma, essa população passaria a receber água com qualidade e não mais tendo que se preocupar em fazer perfurações de poços subterrâneos, ou então utilizar a água do rio para satisfazer suas necessidades.

REFERÊNCIAS

1. ALENCAR, I. C.; RIBEIRO, E. R. F. Análise da ocupação da Chicolândia em Abaetetuba/PA: Uma proposta de gestão ambiental sustentável. In: Congresso da Conferência Latino Americana de Geógrafos (CLAG). Anais... Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: 2015, p.88.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 12212 – Projeto de poço para a captação de água subterrânea. 1992.
3. _____. NBR 12211 – Estudos de concepção de sistemas públicos de abastecimento de água. 1992.

4. _____. NBR 12217 – Projetos de reservatório de distribuição de água para abastecimento público. 1994.
5. _____. NBR 12218 – Projeto de rede de distribuição de água para abastecimento público. 1994.
6. BARROS, F. B.; SILVA, D. da. Os Mingauleiros de Miriti: Trabalho, Sociabilidade e Consumo na Beira de Abaetetuba, Pará. Revista FSA (Faculdade Santo Agostinho), Teresina, v. 10, n. 4, art. 3, p. 44-66, Out./Dez. 2013. Disponível em: <<http://www4.fsanet.com.br/revista/index.php/fsa/article/viewFile/308/122>>. Acesso em: 15 abr. 2017.
7. BRASIL. Lei nº 11.445 de 5 de janeiro de 2007. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico; altera as Leis nos 6.766, de 19 de dezembro de 1979, 8.036, de 11 de maio de 1990, 8.666, de 21 de junho de 1993, 8.987, de 13 de fevereiro de 1995; revoga a Lei nº 6.528, de 11 de maio de 1978; e dá outras providências. Câmara dos deputados. Brasília-DF, 2007.
8. _____. Ministério da Saúde (MS). Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília-DF, 2011.
9. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Sinopse do Censo Demográfico 2010 - Pará. Disponível em: <<http://www.censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?dados=29&uf=15>>. Acesso em: 30 fev. 2017.
10. INSTITUTO TRATA BRASIL. Ranking do saneamento. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/datafiles/estudos/ranking/2016/tabela-das-100-cidades.pdf>>. Acesso em 05/07/2017.
11. MEDEIROS, A. C. Obtenção do IQA para Avaliação da Qualidade da Água em Rios dos Municípios de Abaetetuba e Barcarena (PA). Belém, 130p., 2012. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará.
12. REBOUÇAS, A. C. Água no Brasil: abundância, desperdício e escassez. Revista Bahia análise & Dados. V. 13, nº especial, p.341-345. Salvador, 2003.
13. RIBEIRO, A. A. *et al.* Paradoxo da água na Amazônia brasileira: uma análise sobre a problemática de abastecimento de água no bairro do Algodal em Abaetetuba/PA. Boletim Amazônico de Geografia. Belém, v. 02, n. 04, p. 10-21. jul./dez. 2015.
14. RIBEIRO, S. R.; FRANÇA, C. F. de. Condição Urbana e Ambiental no Bairro Algodal em Abaetetuba/PA Frente à Ocupação das Várzeas. Revista Geonorte, Edição Especial 4, V.10, N.1, p.272-275, 2014.
15. SÁ, L. L. C. de, JESUS, I. M. de, SANTOS, E. C. O., VALE, E. R., LOUREIRO, E. C. B., SÁ, E. V. de. Qualidade microbiológica da água para consumo humano em duas áreas contempladas com intervenções de saneamento – Belém do Pará, Brasil. Epidemiologia e Serviços de Saúde, volume 15 – Nº 3 – Jul/Set de 2005.
16. SILVA, C. G. da; DIAS, A.D; MORAES, Y.S.; MORAES, S. C. Turismo e sustentabilidade nas comunidades varzeiras do município de Abaetetuba, Estado do Pará. Sociedade e Desenvolvimento Rural online – v.7, n. 2 – Abr – 2013.
17. TSUTIYA, M. T. Abastecimento de água. 3ª Edição. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2006.

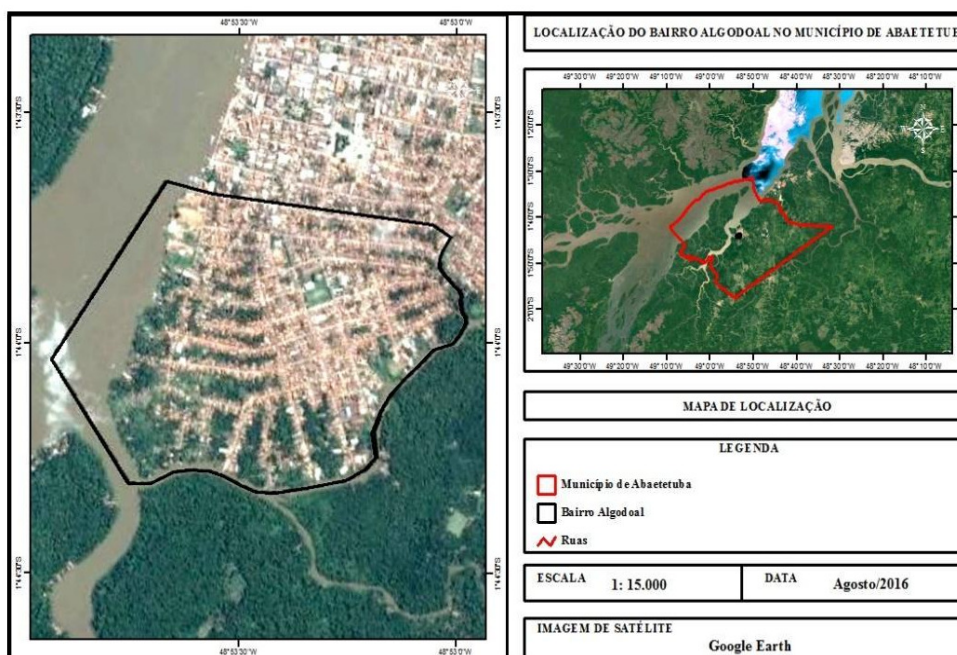


Figura 1. Localização espacial do bairro de Algodoal, Abaetetuba.
Fonte: Autores, 2017.

Tabela 2. Apresentação da dos valores de vazão e diâmetros corrigidos a partir do método Hardy-Cross.

Trecho	Vazão corrigida no trecho (l/s)	Diâmetro corrigido (m)
1-5	15,25	0,200
5-4	-3,03	0,100
4-3	-3,94	0,100
3-2	-4,21	0,100
2-1	-5,64	0,150
5-1	-15,25	0,200
1-10	-2,95	0,100
10-9	6,73	0,150
9-6	-5,75	0,150
6-5	-15,94	0,200
9-8	1,45	0,075
8-7	-6,83	0,150
7-6	-8,43	0,150
6-9	5,75	0,150
10-11	28,16	0,200
11-12	2,22	0,100

12-9	-8,95	0,150
9-10	-6,73	0,150
12-13	-2,40	0,100
13-8	-6,01	0,150
8-9	-1,45	0,075
9-12	8,95	0,150
12-11	-2,22	0,100
11-15	24,22	0,200
15-16	10,53	0,150
16-14	3,45	0,100
14-12	-8,23	0,150
15-17	12,08	0,150
17-18	10,76	0,150
18-19	9,85	0,150
19-20	6,42	0,150
20-21	1,18	0,075
21-16	-4,68	0,100
16-15	-10,53	0,150
14-16	-3,45	0,100
16-21	4,68	0,100
21-24	3,05	0,100
24-23	-0,18	0,050
23-22	-3,56	0,100
22-14	-7,54	0,150
23-24	0,18	0,050
24-26	1,56	0,075
26-25	-0,29	0,050
25-23	-1,50	0,075

Fonte: Autores, 2017.



REVESTIMENTO NANCERÂMICO APLICADO EM TRATAMENTOS SUPERFICIAIS



NANO CERAMIC COATING APPLIED IN SURFACE TREATMENTS

DA MAIA, Bruno Inácio^{1*}; FUTAMI, Andre Hideto²; DE OLIVEIRA, Marco Aurélio³

^{1,2,3}Centro Universitário SOCIESC - UNISOCIESC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Departamento de Pesquisa e Mestrado, Rua Prefeito Helmuth Fallgatter, 3333, cep 89206-0001, Joinville – SC, Brasil

* Bruno Inácio da Maia
e-mail: inaciodamaia@gmail.com

Received 12 February 2018; received in revised form 27 March 2018; accepted 14 March 2018

RESUMO

Este artigo apresenta resultados práticos de comparação de resistência a corrosão em produtos com aplicação de selante nano cerâmico, os resultados são comparados com produtos que possuem tratamentos superficiais de galvanização eletrolítica, KLT e organometálicos. O selante nano cerâmico consiste em sílica coloidal nano métrica. Os testes realizados seguiram os procedimentos estabelecidos na norma internacional ASTM B117 qual atribui padrões de ensaios para avaliar a corrosão de produtos. Para a realização dos testes foram desenvolvidas amostras com a aplicação do selante nano cerâmico e amostras que passaram somente pelo processo de galvanização eletrolítica, KTL e organometálico. Todas amostras foram submetidas aos testes estabelecidos pela norma ASTM B117. Os resultados obtidos, expressam um desempenho superior de resistência a corrosão dos produtos que passaram pelo processo com acabamento nano cerâmico.

Palavras-chave: Nano Cerâmica, Tratamento Superficial, Galvanização, Corrosão

ABSTRACT

This paper presents practical results of comparison of corrosion resistance in products with application of nano ceramic sealant, the results are compared with products that have surface treatments of electrolytic galvanization, KLT and organometallic. The ceramic nano sealant consists of nano metric colloidal silica. The tests carried out followed the procedures established in the international standard ASTM B117 which assigns test standards to evaluate the corrosion of products. To perform the tests, samples were developed with the application of the nano ceramic sealant and samples that only passed through the process of electroplating, KTL and organometallic electroplating. All samples were submitted to the tests established by ASTM B117. The obtained results, express superior performance of corrosion resistance of the products that went through the process with nano ceramic finish.

Keywords: Nano Ceramic, Surface Treatment, Galvanizing, Corrosion

INTRODUÇÃO

Inovação tem sido um tema amplamente abordado em diferentes contextos em todo o mundo. Seja como fator crucial ao desenvolvimento econômico de uma nação, ou fator de vantagem competitiva pela acirrada concorrência no meio empresarial, ou mesmo como objetivo primaz de pesquisas no meio acadêmico. É indiscutível o importante papel que a inovação, especialmente do tipo tecnológica,

tem desempenhado nesta atual era baseada no conhecimento. Segundo o Manual de Oslo (2007), inovação tecnológica pode ser compreendida como a implantação de produtos (bens ou serviços) ou processos tecnologicamente novos ou substancialmente aprimorados. Ou seja, para ser considerada inovação tecnológica, é necessário que haja a implantação do invento. Boas ideias e projetos não serão inovações caso não sejam

implantados como processos ou comercializados como produtos.

A nanotecnologia vem sendo um dos maiores propulsores de inovação no mundo, entendendo-se por nanotecnologia o conjunto de ações de pesquisa, desenvolvimento e inovação relacionadas às propriedades especiais que a matéria exibe quando organizada a partir de estruturas de dimensões nano métricas (Martins, 2009; Vance et. al. 2015; Bhushan, 2017), a difícil manipulação de partículas tão pequenas prospecta alternativas que abrangem quase todas as áreas do conhecimento.

Em contrapartida a corrosão é um problema antigo que afeta diversos setores industriais gerando muitos gastos com a substituição de peças metálicas oxidadas. Desta maneira, a corrosão pode ser definida como a deterioração das propriedades úteis de um metal causado pela ação química ou eletroquímica do meio ao qual o metal está exposto, sendo um processo espontâneo onde o metal busca maior estabilidade e menor energia (Gentil, 1994; Montemor, 2014; Palmero, 2015).

Diante das necessidades de inovações que gerem melhores resultados de resistência à oxidação a nanotecnologia pode ser amplamente utilizada. O principal objetivo da utilização desses tipos de tecnologia é no aumento da resistência à oxidação, prolongamento da vida útil dos produtos e causar menos danos ao meio ambiente.

Este artigo abordará um caso prático da aplicação de uma nanotecnologia inserida em tratamentos superficiais para o aumento de resistência à oxidação.

GALVANIZAÇÃO

A galvanização é um processo mundialmente conhecido e utilizado em diversas áreas da indústria. Muitos produtos utilizam o processo de galvanização para obter resistência à corrosão, o processo de galvanização passa por etapas sequencias para que o aço bruto obtenha o acabamento superficial.

O primeiro passo de qualquer processo de galvanização consiste na limpeza do aço. Para que o acabamento do metal seja perfeito, é preciso que a superfície esteja completamente limpa, livre de óleos, graxas, óxido de ferro, carepa de solda ou tinta. Portanto, o aço é

submetido a etapas de desengraxe e decapagem, intercaladas por lavagens com água corrente com pH controlado, para remoção de resíduos entre operações, a fim de que um banho não contamine o outro. Inicia-se então o processo de zincagem. Esquemáticamente, tem-se como a Tabela 1 os processos de galvanização:

REVESTIMENTO NANO CERÂMICO

O processo para aplicação do selante inicia com uma solução que é feita a partir de nano partículas organo-cerâmicas fornecidas em embalagens de 20/kg, o revestimento in natura apresenta uma característica gelatinosa. Possui entre outros compostos químicos nano partículas cerâmicas que apresentam uma ultra adesão ao revestimento base. Os revestimentos base podem ser: Zinco eletrolítico, Zinco ligas, organometálicos, KTL, entre outros, ou mesmo aplicado diretamente sobre as bases metálicas desejadas, como: alumínio, latão e aço inoxidável.

Essa solução do revestimento nano cerâmico é geralmente aquosa e preparada com a diluição de 200 ml da solução nano cerâmica para cada 10 litros de água com pH controlado. Dependendo da aplicação, pode ser utilizado como passivador ou como selante, neste estudo foi utilizado como selante. A solução pode ser aplicada sobre os produtos por processo de imersão imediatamente após a galvanização eletrolítica.

É necessário fazer a cura da aplicação do selante a uma temperatura elevada (normalmente 150°C a 180 ° C) durante cerca de 10 minutos, é preciso formar uma fina e densa camada do revestimento de nano-material na superfície de zinco. Devido a superfície de óxido ativo, uma reação de oxidação entre as nano partículas organo-cerâmicas e a conversão óxido ou óxido nativo da superfície metálica forma uma forte ligação química. Durante o processo da cura térmica, as partículas nano cerâmicas reticulam para formar um filme ultradenso na superfície do metal. A forte ligação química entre a nano cerâmica e o óxido de conversão até a superfície de zinco acoplada a estrutura ultradensa da organo-cerâmica melhora significativamente a resistência à corrosão.

Essa nova resistência à corrosão fornece um mecanismo de bloqueio para a umidade e substâncias corrosivas, melhorando significativamente a resistência à corrosão.

TRATAMENTO ORGANOMETÁLICO

O tratamento organometálico, ou zinco lamelar, é uma alternativa ao tratamento de zinco eletrolítico. Este tipo de tratamento é muito empregado em peças com alta resistência mecânica, a partir 1.000 MPa, principalmente em elementos de fixação com classe de resistência 10.9 ou superior. Isto se dá, pois, o tratamento eletrolítico em peças com alta resistência mecânica possibilita a fragilização por hidrogênio do material, principalmente pela ferrita delta. Contudo, como o tratamento organometálico elimina este modo de falha por se tratar basicamente de uma pintura técnica, tem sido considerado uma solução ideal para peças de alta resistência.

Este sistema de proteção catódica, formado por lamelas de zinco, alumínio e outros materiais, sendo que a mistura para aplicação é feita na forma líquida onde é termicamente ativada, curada e seca, adquirindo o aspecto de camadas, como pode ser visto na Figura 1

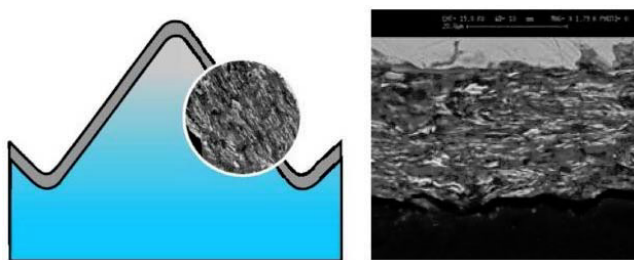


Figura 1. Estrutura da camada do tratamento organometálico, ou zinco lamelar

Assim como no tratamento eletrolítico, no organometálico o processo de pré-tratamento é fundamental para o bom desempenho do acabamento superficial. Neste processo de pré-tratamento, entre as etapas de lavagem, ocorrem as etapas de desengraxe, jateamento e fosfatização que visam deixar a superfície limpa, isenta de impurezas, óleos e graxas para que haja uma boa aderência e coesão do revestimento no metal base. A aplicação do revestimento organometálico, após o pré-tratamento, é feita por um processo de imersão e centrifugação,

TRATAMENTO DE ELETRODEPOSIÇÃO CATÓDICA – KTL

Focalizando principalmente a indústria automotiva, um tratamento superficial muito

empregado é o KTL, em alemão Kathodisch Tauchlackiert, isto é, revestimento catódico por imersão. Este tipo de tratamento superficial é normalmente aplicado em peças estampadas, subconjuntos que posteriormente são unidos por solda e que para adquirirem boa proteção corrosiva, dureza superficial e acabamento são banhados por este tratamento. Entretanto, nestes subconjuntos ou mesmo numa completa carroçaria automotiva existem muitos fixadores que são soldados e posteriormente imersos no KTL visando uma adequada proteção corrosiva (Silva, 2012).

Pintura KTL, DKTL e E-Coat são alguns dos nomes dados ao processo de pintura por eletroforese. Seu objetivo é atender requisitos anticorrosivos exigidos pelas indústrias automobilística e de eletrodomésticos. Neste processo é depositado um filme de tinta, normalmente à base de resina epóxi, através de uma corrente elétrica contínua em um banho aquoso sobre peças metálicas, onde a peça é conectada a um polo e os eletrodos são conectados ao outro polo.

O preparo para esse processo de pintura, envolve algumas etapas de limpeza como: desengraxe, decapagem e enxagues, bem como uma etapa de fosfatização que forma uma película de fosfato metálico na superfície da peça proporcionando melhor aderência da tinta. Após o processo de pintura por eletrodeposição, as peças devem ser enxaguadas em água de alta pureza, e então passar em estufa apropriada para ocorrer o processo de cura, promovendo assim total qualidade no processo.

Durante o processo de pintura ocorrem quatro fenômenos distintos, são eles: eletrólise, eletroforese, eletrocoagulação e eletro-osmose. Segundo Cícero (2010), a eletrólise ocorre quando é aplicado uma diferença de potencial elétrico em solução, propiciando o fenômeno proveniente da reação de óxido-redução onde ocorre a separação de íons, isto é, hidrogênio e oxigênio. O fenômeno da eletrocoagulação ocorre quando existe a aproximação do macro íon ao pólo contrário a sua carga, onde há uma troca de carga elétrica, provocando a adesão da partícula ao substrato, formando assim um filme de tinta insolúvel em meio aquoso e eletro-osmose, é o nome dado ao fenômeno de eliminação dos eletrólitos contidos no veículo da tinta aplicado, onde o material eletrodepositado perde quase toda a água, tornando-se hidrófobo. Alguns fatores determinam a espessura de camada: tempo de aplicação (quem tem limites devido à assintoticidade do processo), diferença

de potencial (tensão elétrica), tipo de tinta, teor de sólidos, temperatura da tinta, entre outros (Silva, 2012).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para desenvolvimento do estudo e comparação dos resultados de corrosão utilizou-se a norma internacional ASTM B117 para os testes de névoa salina. Foram elaboradas 50 amostras de parafusos com acabamento galvanizado cromatização branca Cr^{+3} , 50 amostras de parafusos com acabamento galvanizado cromatização branca Cr^{+3} com aplicação do selante nano cerâmico, 50 amostras com acabamento organometálico e 50 amostras com acabamento KTL.

As amostras foram caracterizadas conforme as Figuras 2, 3, 4 e 5 respectivamente, ilustram as amostras preparadas para a aplicação dos testes. A espessura das camadas reflete que todas as amostras apresentam a mesmas características, em torno de 4 – 8 μm de camada.

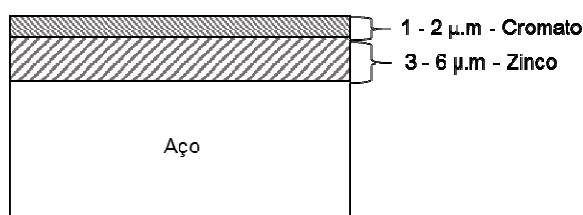


Figura 2. Amostras sem a aplicação do selante nano cerâmico acabamento galvanizado

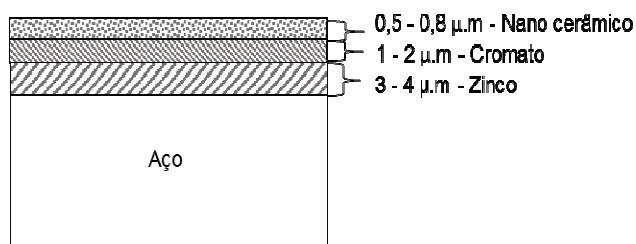


Figura 3. Amostras com a aplicação do selante nano cerâmico

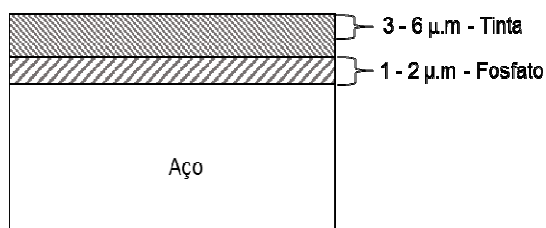


Figura 4. Amostras do acabamento KTL

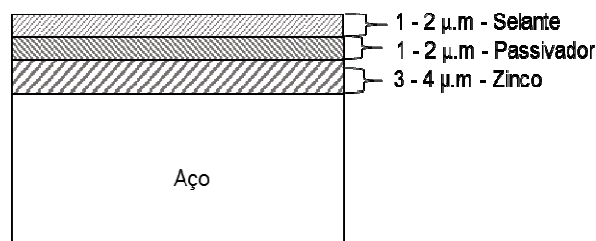


Figura 5. Amostras do acabamento organometálico

Os parafusos foram acondicionados em suportes e introduzidos no equipamento de névoa salina, o acompanhamento dos testes de corrosão aconteceu diariamente, assim como o controle da quantidade de solução dentro da câmara, conforme a norma ASTM B117.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Pode-se avaliar na Figura 6 a microestrutura cristalina do revestimento superficial galvanizado. O revestimento apresenta imperfeições na camada, sendo estes causadores iniciais de oxidação e pontos frágeis da galvanização.

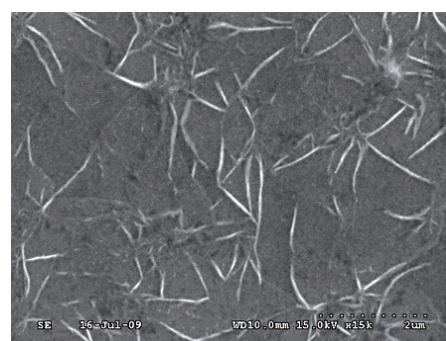


Figura 6. Microestrutura galvanizada

Quando analisado o produto posterior tratamento com o selante nano cerâmico, encontra-se uma estrutura micro cristalina densa, sem pontos de imperfeição, totalmente isolada.

O ensaio de *Salt Spray* neutro foi regido segundo a norma ASTM B-117, a qual especificou que o produto a ser testado precisa permanecer em ambiente condicionado por parâmetros que aceleram a corrosão do produto devido à névoa salina composta de cloreto de sódio e água. São controlados os parâmetros conforme a tabela 2.

Tabela 2. Controle de parâmetros salt spray (névoa salina) ASTM B117

Parâmetros do Ensaio	Especificação
Concentração de Sal (NaCl)	5%
Quantidade de Solução Nebulizada	1 a 2 mL/hora
Temperatura do Saturador	46 a 49°C
Temperatura da Câmara	33 a 37°C
Pressão do Nebulizador	0,8 a 1,2 kg/cm ²
Impurezas no Sal	Máx. 0,3%
pH da Solução de Sal	6,5 a 7,2

Os testes de oxidação em névoa salina para os 4 diferentes tipos de tratamentos superficiais apresentaram os resultados conforme a Tabela 3.

As unidades de medida utilizadas para acompanhar a evolução do teste de corrosão foram expressadas em horas conforme a norma ASTM B117.

Tabela 3. Resultados dos testes de salt spray (névoa salina) conforme ASTM B117

Tipo de Tratamento Superficial	Corrosão Branca (horas)	Corrosão Vermelha (horas)
Galvanizado	48	96
KTL	60	500
Organometálico	120	1.000
Galvanizado Com Nano Cerâmica	432	1.680

O desempenho do acabamento superficial que recebeu o selante nano cerâmico resistiu 800% mais para corrosão branca e 1.650% mais para corrosão vermelha comparado com o mesmo acabamento galvanizado. A comparação do desempenho em horas de corrosão do tratamento nano cerâmico em relação aos demais pode ser avaliado conforme a Tabela 4.

Tabela 4. Desempenho testes de salt spray (névoa salina) conforme ASTM B117

Tipo de Tratamento Superficial	Corrosão Branca (horas)	Corrosão Vermelha (horas)
Galvanizado	800%	1.650%
KTL	620%	236%
Organometálico	260%	68%

O desempenho se mostrou muito superior aos acabamentos convencionais utilizados no mercado e apresenta novas oportunidades tecnológicas de aplicação e soluções contra oxidação.

O nano cerâmico possui a vantagem de ser um produto livre de Cr⁺⁶ atendendo as diretivas Rohs (*Restriction of Certain Hazardous Substances*, Restrição de Certas Substâncias Perigosas) requisito exigido pela união europeia para fornecimento de produtos, utilizado em larga escala na linha branca, linha marrom e indústria automotiva, também utilizado no Brasil. O revestimento nano cerâmico é um material amigável com o meio ambiente por não possuir metais pesados, como: chumbo, níquel, entre outros.

CONCLUSÕES:

Este artigo apresentou de maneira simples e concisa uma tecnologia que pode auxiliar as demandas industriais que exigem resistência contra oxidação e soluções limpas ao meio ambiente.

Tecnicamente o revestimento nano cerâmico comprovou-se muito superior aos demais que foram tema de comparação nesse estudo, esses acabamentos que foram comparados nos testes geralmente são encontrados no mercado e utilizados em diversos produtos.

Para estudos futuros nessa linha de pesquisa recomenda-se alterar o revestimento base de eletrolítico para organometálico, visto que foi o segundo acabamento que ofereceu maior resistência à oxidação. Seria preciso refazer os testes para avaliar o desempenho e comparar com outras bases de ancoragem e por fim recomenda-se testar bases alternativas de ancoragem para o revestimento nano cerâmico, como fosfato e outros elementos que possam enriquecer o estudo e trazer conclusões.

REFERÊNCIAS:

1. Bhushan, B. (2017). Introduction to nanotechnology. In Springer handbook of nanotechnology (pp. 1-19). Springer, Berlin, Heidelberg.
2. Cícero, R. D. S. (2010). Tratamento superficial KTL na tubulação de alumínio da saída de água dos motores diesel.
3. Chen, X., Li, G., Lian, J., & Jiang, Q. (2008). An organic chromium-free conversion coating on AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 255(5), 2322-2328.
4. Chu, J., Klos, K. P., Jan, F., & Henry, V. (2011). A reality for nano-technology high performance metal surface finishing by nano-ceramic coating, Nanmat Technology Co., Ltd., Nammate Europe GmbH and NanoMater Tech Inc. Technical Report, Taiwan.
5. de Oslo, M. (2007). Directrices para la recogida e interpretación de información relativa a innovación. México: OCDE-Eurostat.
6. Gentil, V. (1994). Corrosão, 3ª edição, Livros técnicos e científicos, editora SA. Rio de Janeiro.
7. Krishnamurthy, N., & Jain, R. (2017). Corrosion kinetics of Al₂O₃+ ZrO₂· 5CaO coatings applied on gray cast iron substrate. *Ceramics International*, 43(17), 15708-15713.
8. Khosravanihaghghi, A., & Pakshi, M. (2017). Effects of SiC particle size on electrochemical and mechanical behavior of SiC-based refractory coatings. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 53(2), 909-915.
9. Li, S., Xu, Y., Li, H., & Guan, X. (2014). Uniform and pitting corrosion modeling for high-strength bridge wires. *Journal of Bridge Engineering*, 19(7), 04014025.
10. Martins, P. (2009). Nanotecnologia e meio ambiente para uma sociedade sustentável. *Estudios sociales (Hermosillo, Son.)*, 17(34), 293-311.
11. Montemor, M. F. (2014). Functional and smart coatings for corrosion protection: a review of recent advances. *Surface and Coatings Technology*, 258, 17-37.
12. Palmero, P. (2015). Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*, 5(2), 656-696.
13. Silva, L. F. J. (2012). Utilização do Método KTL em Pinturas Industriais (Doctoral dissertation, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO).
14. Standard, A. S. T. M. (2003). B117-03. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, ASTM International, West Conshohocken, PA.
15. Sharifi, M., Ebrahimi, M., & Jafarifard, S. (2017). Preparation and characterization of a high performance powder coating based on epoxy/clay nanocomposite. *Progress in Organic Coatings*, 106, 69-76.
16. Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., McGinnis, S. P., Hochella Jr, M. F., Rejeski, D., & Hull, M. S. (2015). Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6, 1769.
17. Zand, R. Z., Verbeken, K., Flexer, V., & Adriaens, A. (2014). Effects of ceria nanoparticle concentrations on the morphology and corrosion resistance of cerium-silane hybrid coatings on electro-galvanized steel substrates. *Materials Chemistry and Physics*, 145(3), 450-460.
18. Wan, Y., Macha, E. N., & Kelly, R. G. (2012). Modification of ASTM B117 salt spray corrosion test and its correlation to field measurements of silver corrosion. *Corrosion, The Journal of Science and Engineering*, 68(3), 036001-1.

Tabela 1. Etapas do Processo de Galvanização

Etapas	Objetivo
Limpeza Mecânica	Garantir a remoção de substâncias orgânicas da superfície do material que se deseja galvanizar
Desengraxe	Garantir a remoção de substâncias orgânicas da superfície do material que se deseja galvanizar
Enxágue	Limpar e retirar impurezas das peças/ produtos do processo anterior
Decapagem	Remover das superfícies do aço as carepas de laminação e outros óxidos que as recobrem. Realiza-se, portanto, imersão das peças desengorduradas em banho ácido e posterior enxágue
Enxágue	Limpar e retirar impurezas das peças/ produtos do processo anterior
Zincagem	Imergir as peças em uma cuba com sais de zinco, onde a corrente elétrica atua promovendo uma reação de oxi-redução que formará o revestimento protetivo.
Enxágue	Limpar e retirar impurezas das peças/ produtos do processo anterior
Passivação	Adquirir uma camada protetora, procede-se a passivação em soluções cromatizantes a base de ácido crômico e bicromato. Esta passivação origina películas uniformes de cores variadas de acordo com a espessura eo substrato
Enxágue	Limpar e retirar impurezas das peças/ produtos do processo anterior
Secagem	Passar os produtos por uma estufa para secar a passivação
Acabamento	Fornecer abrillantadores, niveladores, umectantes e outros produtos que funcionam como aditivos de processo para refinar os grãos depositados e possibilitar uma cobertura de maior qualidade.



COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DA PARTE AÉREA DE *CROTON TETRADENIUS* (EUPHORBIACEAE) E A SUA BIOATIVIDADE SOBRE O *AEDES AEGYPTI* (DIPTERA: CULICIDAE), EM RELAÇÃO A DIFERENTES PERÍODOS DE COLETA



CHEMICAL COMPOSITION OF THE ESSENTIAL OIL OF THE *CROTON TETRADENIUS* (EUPHORBIACEAE) AERIAL PART AND BIOACTIVITY ON *AEDES AEGYPTI* (DIPTERA: CULICIDAE) IN RELATION TO DIFFERENT COLLECTION PERIODS

ANJOS, Quirlian Queite Araújo¹; SILVA, Sandra Lúcia da Cunha¹; SILVA, Débora Cardoso^{1*};
GUALBERTO, Simone Andrade¹; SANTOS, Frances Regiane²; CARVALHO, Mário
Geraldo²; SOUSA, Daniel Lobo¹

¹Laboratório de Pesquisa de Inseticidas Naturais/Núcleo de Pesquisa em Química Aplicada/Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Praça Primavera, 40, Bairro Primavera, CEP 45700-000, Itapetinga – BA, Brasil. (Fone: +55 77 3261-8468)

²Departamento de Química/ICE, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro/UFRRJ, Br. 465, Km 7 Seropédica, CEP 23890-000, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

*Autor correspondente

E-mail: dcardoso_rj@hotmail.com

Received 08 March 2018; received in revised form 04 April 2018; accepted 04 April 2018

RESUMO

Pesquisas demonstram a presença de uma variedade de substâncias químicas nos óleos essenciais de espécies pertencentes ao gênero *Croton* e o seu potencial inseticida. O objetivo dessa pesquisa foi avaliar a atividade larvicida do óleo essencial obtido da parte aérea de *Croton tetradenius* sobre o *Aedes aegypti*, bem como o seu rendimento e a composição química, em relação a diferentes períodos de coleta do material botânico. Foram avaliadas oito concentrações do óleo essencial, com quatro repetições por tratamento, utilizando 30 larvas por repetição, totalizando 120 larvas por tratamento. A análise da composição química foi realizada por meio da Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa. O rendimento do óleo essencial na extração realizada em fevereiro foi menor. O óleo essencial mais tóxico para as larvas do *A. aegypti* foi o extraído no mês de agosto. A análise da composição química revelou a presença de 60, 48 e 62 compostos nos óleos essenciais, para os meses de fevereiro, maio e agosto, respectivamente. O óleo essencial obtido da parte aérea de *C. tetradenius* se mostrou promissor para ser usado em programas de controle integrado do *A. aegypti*, contudo, com vistas a maximizar esse efeito tóxico, deve-se levar em consideração o período da coleta.

Palavras-chave: *Parasitologia, inseticidas botânicos, Caatinga*

ABSTRACT

Research has demonstrated the presence of a variety of chemical substances in the essential oils of species belonging to the *Croton* genus and its potential insecticide. The objective of this research was to evaluate the larvicidal activity of the essential oil obtained from the aerial part of *Croton tetradenius* on *Aedes aegypti*, as well as its yield and chemical composition, in relation to different periods of collection of the botanical material. Eight essential oil concentrations were evaluated, using 4 replicates per treatment, using 30 larvae per replicate, totaling 120 larvae per treatment. The chemical composition analysis was carried out using Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry. The yield of the essential oil in the extraction carried out in February was lower. The most toxic essential oil for *A. aegypti* larvae was extracted in August. The analysis of the chemical composition revealed the presence of 60, 48 and 62 compounds in the essential oils for the months of February, May and August, respectively. The essential oil obtained from the aerial part of *C.*

tetradenius has shown to be promising for use in *A. aegypti* integrated control programs, however, in order to maximize this toxic effect, the collection period should be taken into account.

Key words: Parasitology, botanical insecticides, Caatinga

INTRODUÇÃO

Responsável por transmitir doenças que acometem, atualmente, grande parte da população mundial, o *Aedes aegypti* Linnaeus, 1762 (Diptera: Culicidae), é conhecido mundialmente por ser vetor em potencial dos vírus responsáveis pela dengue, febre amarela urbana, chikungunya e zika, sendo também mais recentemente associado à síndrome Guillain-Barré e o aparecimento de microcefalia em recém-nascidos (TAPPE *et al.* 2013; VALLE *et al.* 2016, CIOTA *et al.* 2017).

Dentre essas arboviroses é importante ressaltar três: a dengue (I-IV), que acomete por ano cerca de 50 a 100 milhões de pessoas, o zika vírus, devido sua rápida expansão geográfica e as consequências ocasionadas pela mesma, inclusive no Brasil, no ano de 2016 (WHO, 2012; WHO, 2016; VALLE *et al.* 2016), e o vírus da febre amarela, cujo alerta epidemiológico para as Américas foi emitido pela Organização das Nações Unidas em 09 de janeiro de 2017 (WHO, 2017a).

O alto índice de infestação do *A. aegypti* pode ser justificado pelas condições climáticas presentes em países de clima tropical e subtropical, e pela adaptação do mesmo ao meio urbano devido ao crescimento desordenado das cidades, aliado a diversos fatores, inclusive à falta de saneamento básico (HEMME *et al.* 2010; WHO, 2012; WHO, 2017b).

A estratégia de controle do *A. aegypti* mais amplamente utilizada é através do uso de inseticidas químicos, o que tem favorecido o aparecimento de populações de insetos resistentes a esses inseticidas, por conta do uso continuado desses produtos (HORTA *et al.* 2011). Além disso, os inseticidas químicos podem acarretar um impacto negativo no meio ambiente, interferindo no ciclo de vida de outros organismos, já que alguns desses compostos sintéticos não são seletivos (BRAGA e VALLE, 2007; GARCEZ *et al.* 2013).

Diante de toda a problemática que envolve o uso de adulticidas e larvicidas químicos sintéticos, estudos vêm sendo

realizados no intuito de descobrir novos produtos, principalmente os de origem vegetal, que sejam mais seletivos, dificultem o aparecimento de populações de insetos resistentes e que sejam economicamente viáveis (GARCEZ *et al.* 2013; CRUZ *et al.* 2017).

As pesquisas voltadas para a utilização de produtos botânicos como inseticida baseiam-se no potencial dessas espécies para produzir substâncias capazes de auxiliar na manutenção destas no meio, através da proteção contra insetos, microorganismos patogênicos e herbívoros, auxiliar na atração de polinizadores e, ainda, resistir às mudanças microclimáticas (GARCÍA e CARRIL, 2011; GARCEZ *et al.* 2013; VASCONCELOS *et al.* 2017).

Dentre os produtos inseticidas naturais oriundos de famílias e gêneros botânicos utilizados sobre o *A. aegypti*, destaca-se os estudos desenvolvidos com o gênero *Croton* (Euphorbiaceae). Esse gênero é detentor de diversos compostos secundários, principalmente encontrados nos óleos essenciais, como relatado por Salatino *et al.* (2007) em um estudo realizado com espécies deste gênero e, mais recentemente, na avaliação do potencial inseticida dessas espécies vegetais, sobre o *A. aegypti*, em estudos utilizando as espécies *Croton zehntneri* (Pax et Hoffm, 1923), *Croton sonderianus* (Muell, 1866), *Croton nepetaefolius* (Baill, 1891), *Croton argyrophyloides* (Muell, 1866) (LIMA *et al.* 2013), *Croton linearifolius* (Mull. Arg, 1873) (CUNHA *et al.* 2014), *Croton rhamnifolioides* (Pax et Hoffm, 1923) (SANTOS *et al.* 2014), *Croton tetradenius* (Baillon, 1864) (CARVALHO *et al.* 2016), *Croton jacobinensis* (Baill, 1864) (PINTO *et al.* 2016) e *Croton argyrophyllus* (Kunth, 1817) (CRUZ *et al.* 2017).

Dentre esses estudos, encontra-se o desenvolvido por Carvalho *et al.* (2016), que avaliaram a atividade larvicida do óleo essencial obtido das folhas de *C. tetradenius* sobre o *A. aegypti*, a composição química desse óleo e a sua toxicidade sobre *Mus musculus*, demonstrando o seu potencial larvicida e uma elevada margem de segurança para o seu uso como larvicida.

Esse estudo teve por objetivo avaliar o potencial larvicida sobre o *A. aegypti* do óleo essencial obtido das partes aéreas de *C. tetradenius*, bem como o rendimento e a composição química do óleo essencial, em relação a diferentes períodos de coleta.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material botânico

A parte aérea de *C. tetradenius* (folhas, flores e frutos) foi coletada na Floresta Nacional Contendas do Sincorá, localizada no município de Contendas do Sincorá, Bahia, Brasil (coordenadas geográficas S 13°55'02.8" W 41°07'22.0")(Figura 1). A coleta foi realizada no período matutino, nos meses de Fevereiro, Maio e Agosto de 2016. A espécie foi identificada e a exsiccata foi depositada no herbário da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, sob o registro HUESB 3521.

Os registros médios da precipitação pluviométrica, temperatura e umidade, dos períodos de dezembro/2015 a fevereiro/ 2016, março a maio/2016 e junho a agosto/2016, foram obtidos na estação meteorológica de Ituaçu/Bahia (OMM: 83292), do Instituto Nacional de Meteorologia.

Extração do óleo essencial

Após a coleta, a parte aérea de *C. tetradenius* foi acondicionada em estufa de circulação de ar a 40°C, durante um período de 12 horas. Posteriormente, realizou-se a extração do óleo essencial por hidrodestilação, utilizando-se um extrator de Clevenger modificado a uma temperatura de 100 °C, a partir de 100,0 g da parte aérea e 1,5 L de água deionizada, por um período de 3 horas. Após as extrações, adicionou-se ao óleo essencial sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) com intuito de remover a água residual. Posteriormente, o óleo foi armazenado em recipiente âmbar vedado, mantido em um freezer a uma temperatura -4 °C ± 1 °C, até a realização das análises químicas e dos ensaios biológicos.

Paralelamente à extração foram avaliados o rendimento do óleo essencial e o teor de umidade, os quais foram conduzidos em triplicata. Para o cálculo do rendimento, foi utilizado o método de base livre de umidade

(BLU). Para o cálculo do teor de umidade, partiu-se de 10 gramas da parte aérea, acondicionado em um balão volumétrico de fundo redondo e adicionado 70 mL de tolueno. Os procedimentos de avaliação do teor de umidade e do rendimento do óleo essencial seguiram a metodologia proposta por Santos *et al* (2004).

Análise cromatográfica do óleo essencial

As análises do óleo essencial obtido em diferentes períodos de coleta foram realizadas por meio de um cromatógrafo a gás acoplado a um Espectrômetro de Massas (Shimadzu CG-EM, GC-17A/QP-2010 Plus), equipado com coluna capilar Factor Four/VF-5ms (30 m X 0,25 mm de diâmetro interno X 0,25 µm de espessura do filme), por meio da utilização do hélio como gás de arraste a uma vazão de 1 mL min⁻¹ e pressão de 12 psi. O forno de temperatura foi programado de 60 °C a 260 °C (3 °C min), depois 10 °C/min até 290 °C, com temperatura do injetor a 220 °C, fonte de íons a 220 °C e interface a 310 °C, posteriormente, injetou-se 1 µL de solução da amostra em diclorometano a uma razão de split 1:30. A obtenção dos espectros de massas foi realizado na faixa de varredura de 40-500 u com energia de impacto de elétrons de 70 eV. As análises quantitativas foram elaboradas utilizando um cromatógrafo de fase gasosa (HP 5890 Series II) equipado com um Detector de Ionização de Chamas (DIC), nas mesmas condições experimentais e de temperatura do detector de 280 °C.

A identificação das substâncias presentes no óleo essencial de *C. tetradenius* foi realizada por meio dos seus índices de retenção (IR), calculados individualmente para cada constituinte através da injeção de uma série de padrões de hidrocarbonetos lineares (C8-C20) nas mesmas condições da amostra, e comparados com os valores tabelados (Adams, 2007), além de serem comparadas com o banco de dados da biblioteca (Nist08).

Avaliação larvicida

As larvas do *A. aegypti* utilizadas nas avaliações biológicas foram oriundas de uma colônia estabelecida no Laboratório de Pesquisa de Inseticida Naturais (LAPIN), a partir de ovos da linhagem *Rockfeller*, cedidos pelo Laboratório de Fisiologia e Controle de Artrópodes Vetores (LAFICAVE), da Fundação Oswaldo Cruz

(FIOCRUZ) (Figura 2).

O preparo das concentrações foi realizado a partir da solubilização do óleo essencial, obtido em diferentes períodos de coleta (Fevereiro, Maio e Agosto), utilizando-se uma solução de Tween 80 e água deionizada a 10%. Essa mesma solução também foi utilizada no grupo controle. Foram avaliadas oito concentrações (0,50 mg mL⁻¹; 0,25 mg mL⁻¹; 0,125 mg mL⁻¹; 0,062 mg mL⁻¹; 0,031 mg mL⁻¹; 0,019 mg mL⁻¹; 0,007 mg mL⁻¹ e 0,003 mg mL⁻¹), com quatro repetições por tratamento.

Utilizou-se 30 larvas do *A. aegypti* por repetição, entre o terceiro e o quarto estágio. As larvas foram imersas em 29 mL de água deionizada, na qual foi adicionada 1 mL das diferentes concentrações. Os horários de observações da mortalidade larval foram realizados com 2, 4, 8, 16 e 24 horas, após o início do experimento.

Os percentuais de mortalidade das larvas do *A. aegypti* em relação às diferentes concentrações, dentro de um mesmo período de coleta, foram submetidos ao teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. A comparação da mortalidade larval nos diferentes períodos de coleta foi realizada a partir da avaliação da sobreposição dos intervalos de confiança.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao avaliar a sobreposição dos intervalos de confiança, verificou-se que não houve diferença significativa entre os teores de umidade de Fevereiro (10,67%), Maio (11,33%) e Agosto (11,67%). Contudo, o rendimento médio para o óleo essencial extraído no mês de fevereiro foi significativamente menor (1,98%), quando comparados aos meses de maio (2,99%) e agosto (3,13%) (Tabela 1).

Segundo Gobbo-Neto e Lopes (2007) e Natta *et al* (2008), diversos fatores podem interferir na produção do óleo essencial, sendo citados características como a idade, o estágio de desenvolvimento, as interações interespecíficas e intraespecíficas, assim como os fatores abióticos, tais como: condições edáficas, temperatura, umidade, luminosidade e índice pluviométrico.

Dentre esses fatores, as condições

edafoclimáticas podem ter interferido de maneira significativa, haja vista que a espécie alvo desse estudo foi coletada em uma região da Caatinga, cujo período mais seco pode agravar as condições edáficas, modificando a fisiologia da planta e interferindo na produção dos metabólitos secundários, tanto em nível quantitativo quanto qualitativo.

Ao verificar os registros médios da precipitação pluviométrica, temperatura e umidade da região onde foi realizada a coleta da parte aérea de *C. tetradenius*, o período compreendido entre dezembro de 2015 a fevereiro de 2016 apresentou uma maior precipitação pluviométrica média (127,43%), comparada aos períodos de Março a Maio de 2016 (2,80%) e Junho a Agosto de 2016 (6,67%), sendo que entre esses dois últimos períodos, não houve diferença significativa. Com relação às temperaturas e umidades, não foi observado uma diferença significativa entre os três períodos avaliados (Tabela 2).

Um estudo conduzido por Carvalho *et al* (2016), revelou que o rendimento médio do óleo essencial obtido das folhas de *C. tetradenius*, cuja coleta foi realizada em maio de 2014, foi maior (2,73%) que o verificado nesse estudo (1,98%), na coleta realizada em fevereiro de 2016 (Tabela 1). Vale destacar que os referidos autores realizaram o experimento somente com as folhas, diferentemente desse estudo, que foi realizado com a parte aérea (folhas, flores e frutos), o que, provavelmente, pode ter interferido no rendimento do óleo essencial.

Por outro lado, a precipitação pluviométrica média, obtida no Instituto Nacional de Meteorologia, para o trimestre de dezembro/2013 a fevereiro/2014, que correspondeu a coleta realizada por Carvalho *et al* (2016), foi inferior (54,23 mm) ao trimestre de dezembro/2015 a fevereiro/2016, período em que foi realizada a coleta nesse estudo (127,43 mm). No caso da coleta realizada por Carvalho *et al* (2016), a maior precipitação ocorreu no mês de dezembro (150,4 mm), e na coleta realizada nesse estudo foi no mês de janeiro (366,2 mm). Esses fatores podem, também, ter interferido na produção dos metabólitos secundários e, conseqüentemente, no rendimento do óleo essencial.

De acordo com Morais (2009) o estresse hídrico pode afetar diversos fatores fisiológicos

no vegetal, como o crescimento e a expansão foliar, podendo gerar alterações no metabolismo secundário. Outro aspecto que pode alterar o rendimento do óleo essencial, destacado pela autora, são as chuvas intensas e constantes que podem carrear substâncias hidrossolúveis presentes nas folhas e flores.

Solos encharcados também podem ficar ausentes de oxigênio o que faz com que as raízes realizem a respiração anaeróbia, que tem por consequência a diminuição do crescimento radicular e menos absorção de água e nutrientes, de acordo com Pes e Arenhardt (2015), o que pode também afetar o metabolismo das plantas e, conseqüentemente, o rendimento do óleo essencial.

Cruz *et al* (2017) avaliaram o rendimento do óleo essencial obtido das folhas de *C. argyrophyllus*, coletado no mês de maio de 2014, e obtiveram um valor de 0,48%. Outros trabalhos realizados com folhas de espécies de *Croton* também apresentaram rendimento inferior ao obtido nesse estudo, como o realizado por Dória *et al* (2010), cujo rendimento do óleo essencial de *Croton heliotropiifolius* (Kunth, 1817) foi 0,2% e o realizado por Santos *et al* (2014), que avaliando o rendimento do óleo essencial de *C. rhamnifolioides* obtiveram um percentual de 0,08%.

O óleo essencial de *C. tetradenius*, cuja parte aérea foi coletada no mês de fevereiro, não ocasionou mortalidade larval significativa em nenhuma das concentrações no período de 2 horas de exposição. Somente a partir de 4 horas de exposição das larvas, foi possível verificar uma mortalidade de 63,33% na concentração de 0,50 mg mL⁻¹, sendo significativamente mais tóxica para as larvas quando comparado às demais concentrações. Essa mesma concentração manteve-se significativamente mais tóxica (p<0,05), ocasionando 97,50% de mortalidade larval, com 8 horas de exposição e 100,00% a partir de 16 horas de exposição. A segunda concentração mais efetiva (0,25 mg mL⁻¹) ocasionou com 24 horas de exposição uma mortalidade de 46,66%. As demais concentrações não se mostraram tóxicas para as larvas do *A. aegypti* (Quadro 1).

A concentração de 0,50 mg mL⁻¹ do óleo essencial cujas partes aéreas de *C. tetradenius* foram coletadas no mês de maio, também foi significativamente mais efetiva para as larvas do

A. aegypti, comparado às demais concentrações (p<0,05). Com 8 horas de exposição ocasionou 100,00% de mortalidade das larvas. A concentração de 0,25 mg mL⁻¹, com 24 horas de exposição das larvas, ocasionou 8,33% de mortalidade. Não houve mortalidade larval nas demais concentrações e no grupo controle (Tabela 3).

Com relação à avaliação do óleo essencial obtido a partir da coleta das partes aéreas de *C. tetradenius* no mês de agosto, com 4 horas de exposição à concentração de 0,50 mg mL⁻¹ ocasionou 100,00% de mortalidade larval, sendo significativamente mais tóxica para o *A. aegypti* (p<0,05). A concentração de 0,25 mg mL⁻¹ foi a segunda significativamente mais efetiva, ocasionando com 16 horas de exposição 55,83% de mortalidade larval e com 24 horas 80,00% de mortalidade (p<0,05). Nas demais concentrações não houve mortalidade larval (Tabela 3).

Ao comparar o percentual de mortalidade larval entre os três períodos de coleta das partes aéreas (fevereiro, maio e agosto), a partir da análise da sobreposição dos intervalos de confiança, observou-se que, com 2 e 4 horas de exposição das larvas, a concentração de 0,50 mg mL⁻¹ oriunda da coleta realizada no mês de agosto, foi mais tóxica para as larvas do *A. aegypti*, comparada aos meses de fevereiro e maio. A partir de 8 horas de exposição não houve diferença significativa na mortalidade larval em relação aos diferentes períodos de coleta (Tabela 3).

Contudo, na concentração de 0,25 mg mL⁻¹, as coletas realizadas nos meses de fevereiro e agosto foram significativamente mais efetivas comparada a coleta realizada no mês de maio, nos períodos de exposição larval de 8 e 16 horas. Com 24 horas de exposição das larvas, a coleta realizada no mês de agosto foi significativamente mais tóxica para as larvas do *A. aegypti* (Tabela 3).

A análise da composição química do óleo essencial obtido das partes aéreas de *C. tetradenius* coletada no mês de fevereiro, indicou a presença de 60 compostos, tendo sido identificados 37 compostos, correspondendo a 61,66%, classificados como: monoterpenos hidrocarbonados (37,83%), monoterpenos oxigenados (35,13%), sesquiterpenos hidrocarbonados (16,21%) e sesquiterpenos oxigenados (10,81%) (Tabela 4). Dentre as

substâncias identificadas, foram consideradas como majoritárias as que apresentaram percentuais acima de 1%: Cânfora (18,18%), γ -Terpineol (9,76%), α -Terpineno (6,99%), p-Cimeno (5,52%), γ -Terpineno (4,72%), Mirceno (4,38%), Limoneno (3,45%), α -Felandreno (3,05%), α -Pineno (3,21%), Canfeno (2,72%), Terpineno-4-ol (2,57%), Isoborneol (2,34%), α -Terpinil acetato (2,15%), α -Copaeno (2,04%), α -Humuleno (1,66%), Bicyclogermacreno (1,32%), Sabineno (1,29%), Triciclano (1,25%), α -Tujeno (1,25%), Espatuleno (1,17%), α -2-Careno (1,11%), conforme apresentado na Tabela 5.

A análise química do óleo essencial extraído no mês de maio indicou a presença de 48 compostos. Desses, 30 foram identificados, correspondendo a 62,50%, sendo 40,00% de monoterpenos hidrocarbonados, 26,66% de monoterpenos oxigenados, 20,00% de sesquiterpenos hidrocarbonados e 13,33% de sesquiterpenos oxigenados (Tabela 4). Como componentes majoritários têm-se: Cânfora (30,95%), γ -Terpineol (12,70%), p-Cimeno (6,95%), o Isoborneol (4,54%), Terpineno-4-ol (3,66%), γ -Terpineno (3,44%), α -Terpinil acetato (3,07%), α -Copaeno (2,98%), Limoneno (1,96%), Mirceno (1,80%), α -Terpineno (1,78%), α -Humuleno (1,74%), β -Cariofileno (1,16%) e Mirtenil acetato (1,01) (Tabela 5).

A análise da composição química do óleo essencial extraído no mês de agosto indicou a presença de 62 compostos, tendo sido identificados 36 compostos (58,06%), sendo: 38,88% de monoterpenos hidrocarbonados, 36,11% de monoterpenos oxigenados, 16,67% de sesquiterpenos hidrocarbonados e 8,33% de sesquiterpenos oxigenados (Tabela 4). Como componentes majoritários foram encontrados: Cânfora (23,91%), γ -Terpineol (16,00%), p-Cimeno (7,85%), α -Pineno (3,88%), Limoneno (3,51%), Canfeno (3,50%), γ -Terpineno (3,15%), Mirceno (3,05%), Isoborneol (2,34%), Terpineno-4-ol (2,31%), α -Terpineno (2,24%), α -Copaeno (1,78%), Triciclano (1,53%), α -Terpinil acetato (1,48%) e α -Felandreno (1,37%) (Tabela 5).

Dos compostos identificados que apresentaram percentuais acima de 1%, o Triciclano, α -Pineno, Canfeno e o α -Felandreno somente foram detectados, nesse percentual, nos óleos essenciais cuja coleta da parte aérea de *C. tetradenius* foi realizada nos meses de fevereiro e agosto. Dos compostos que apresentaram percentuais abaixo de 1%, 1,8-

Cineol, trans-p-Mentha-2,8-dien-1-ol, cis-p-Mentha-2,8-dien-1-ol, Pinocarvone e α -Terpineol também foram encontrados somente nas coletas de fevereiro e agosto (Tabela 5).

Pesquisas têm demonstrado o potencial inseticida e farmacológico de espécies pertencentes ao gênero *Croton*, especialmente no bioma Caatinga, sendo este gênero detentor de inúmeros compostos químicos, ressaltando, assim, a necessidade do desenvolvimento de programas e projetos voltados para o uso e a conservação das espécies encontradas nesse bioma. Muitas dessas espécies têm potencial para serem utilizadas em programas de controle integrado do *A. aegypti*, transmissor em potencial dos vírus da dengue, chikungunya e zika, como as espécies *C. zehntneri*, *C. sonderianus* e *C. argyrophyloides* (LIMA *et al*, 2013), *C. tetradenius* (CARVALHO *et al*, 2016), *C. argyrophyllus* (CRUZ *et al*, 2017) e *C. nepetaefolius* (SANTOS *et al*, 2017).

Carvalho *et al* (2016) analisando a composição química do óleo essencial cujas folhas de *C. tetradenius* foram coletadas no mês de maio de 2014, detectaram a presença de 26 compostos, diferentemente do encontrado no presente estudo, onde, nesse mesmo período, foram encontrados 48 compostos, tendo nesses dois estudos a Cânfora como a substância com maior percentual.

A diversidade de substância encontradas na parte aérea de *C. tetradenius*, assim como as diferenças quantitativas dos compostos, comparado ao estudo desenvolvido por Carvalho *et al* (2016), pode estar relacionado a diversos fatores, como a parte anatômica avaliada, a constituição genética, o estágio de desenvolvimento e as condições edafoclimáticas. O índice pluviométrico pode ter interferido nesses resultados, conforme já destacado.

Cerqueira *et al* (2009), ao avaliar a influência dos fatores climáticos na composição química do óleo essencial das folhas de *Myrcia salzmannii* (Berg., 1857) (Myrtaceae), verificaram, através da comparação do óleo essencial obtido em diferentes períodos de coleta, uma variação na sua constituição química, inferindo que o índice pluviométrico pode influenciar na concentração de alguns compostos.

O óleo essencial obtido a partir da coleta realizada no mês de maio não se mostrou tão

eficaz comparado aos meses de fevereiro e agosto, sendo que destes, o óleo essencial cuja parte aérea foi coletada no mês de agosto se mostrou mais tóxico para as larvas do *A. aegypti*, o que pode estar relacionado com a composição química do óleo, tanto em termos quantitativos quanto qualitativo. A presença de uma substância, seja majoritária ou não, pode intensificar ou até mesmo inibir a ação inseticida, portanto, na avaliação inseticida de uma planta, deve ser considerado o sinergismo entre os compostos, assim como o antagonismo.

Dos compostos identificados, a Cânfora foi o que apresentou o maior percentual dentre os compostos encontrados nas três coletas realizadas, sendo que o maior percentual ocorreu no óleo essencial cuja parte aérea foi coletada no mês de maio (30,95%) e, nem por isso, esse óleo se mostrou mais tóxico para as larvas do *A. aegypti*.

Ali *et al* (2015a) verificaram que mesmo havendo a presença do composto Cânfora no percentual de 4,4% no óleo essencial de *Salvia apiana* (Jeps, 1908), este não foi tóxico para o *A. aegypti*, quando comparado aos outros óleos essenciais avaliados que tiveram atividade sobre o *A. aegypti* e nos quais não foi encontrada essa substância. Segundo Park *et al* (2011), o potencial toxicológico presente em óleos essenciais extraídos de alguns exemplares botânicos, pode ser devido ao efeito sinérgico presente em substâncias encontradas em concentrações menores, o que demonstra a necessidade de se avaliar de forma mais criteriosa essas interações.

O maior percentual de α -Pinoeno encontrado nos óleos essenciais cuja parte aérea foi coletada nos meses de fevereiro e agosto pode ter contribuído com o maior efeito tóxico sobre as larvas do *A. aegypti* desses óleos essenciais, comparado ao óleo essencial obtido no mês de maio. Singh *et al* (2006) avaliando o efeito inibitório do α -pinoeno sobre o crescimento radicular, observou que esse composto inibe o crescimento precoce das raízes e causa dano oxidativo no tecido radicular. Um estudo desenvolvido por Leite *et al* (2017) também indicou que o α -Pinoeno afeta a permeabilidade da membrana celular e que esse efeito é dependente da concentração desse composto. Efeito similar pode ter ocorrido com as larvas do *A. aegypti*.

O 1,8-Cineol embora presente em uma concentração inferior a 1%, também pode ter contribuído com a maior toxicidade dos óleos essenciais obtidos a partir das coletas realizadas nos meses de fevereiro e agosto, visto que essa substância não foi encontrada no óleo essencial extraído no mês de maio. Contudo, 1,8-Cineol foi encontrado como composto majoritário (71,7%) por Ali *et al* (2015a), no óleo essencial obtido das partes aéreas de *S. apiana*, o qual não se mostrou tóxico para as larvas do *A. aegypti* e *Anopheles quadrimaculatus* (Say, 1824). Essa mesma substância foi encontrada nos óleos essenciais de *Salvia elegans* (Vahl, 1804) e *Salvia officinalis* (Linneaus, 1753), em concentrações bem inferiores (3,5% e 4,4%, respectivamente), e, mesmo assim, esses óleos apresentaram efeito tóxico sobre as larvas. Esses dados revelam a importância de ter um olhar sistêmico quando se pensa na formulação de um inseticida botânico, pois a avaliação de uma substância isolada pode não revelar a sua real contribuição no efeito tóxico da espécie que se está avaliando, pois uma substância pode potencializar esse efeito tóxico atuando de forma sinérgica (adição ou potenciação) ou de forma antagônica.

Os compostos α -terpineol e pinocarvone apesar de serem compostos minoritários, podem, também, estar contribuindo para uma melhor atividade larvicida dos óleos essenciais de *C. tetradenius*, obtidos das coletas realizadas em fevereiro e agosto, visto que essas substâncias não foram encontradas no óleo essencial cuja parte aérea foi coletada no mês de maio.

O composto Canfeno embora presente em todas as coletas, o menor percentual para este foi obtido no óleo essencial coletado no mês de maio, com percentual inferior a 1%. Este fato também pode estar relacionado com a maior toxicidade presente nos óleos essenciais coletados em fevereiro e agosto, tendo em vista que este composto apresentou, para essas duas coletas, percentuais de 2,72% e 3,50%, respectivamente, enquanto que para o mês de maio foi de 0,92%.

O α -Felandreno foi encontrado como composto majoritário somente nos óleos essenciais extraídos nos meses de fevereiro e agosto, sendo que no mês de maio, esse constituinte apresentou um percentual de 0,79%. Ali *et al* (2015b) comprovaram a eficiência deste composto sobre larvas do *A. aegypti*, quando

comparado com outras substâncias presente no óleo essencial extraído de diferentes estruturas vegetais de *Echinophora lamondiana* (B.Yildiz, 1997).

Mesmo que o composto limoneno tenha sido identificado nos três períodos de extração dos óleos essenciais como majoritário, os meses de fevereiro e agosto apresentaram percentuais mais elevados dessa substância (3,45% e 3,51%, respectivamente), comparado ao mês de maio (1,96%), podendo este, também, estar contribuindo com a maior eficiência dos óleos essenciais coletados em fevereiro e agosto. Park *et al* (2011), verificaram o potencial tóxico desse composto presente nos óleos essenciais de *Melaleuca dissitiflora* (F. Muell, 1863), *Melaleuca quinquenervia* (Cav.) S.T. Blake (1958), *Melaleuca linariifolia* (Cav.) S.T. Blake (1958) e *Eucalyptus globulus* (Labill, 1800), sobre larvas do *A. aegypti*.

Cheng *et al* (2009) avaliaram a atividade larvicida de 12 compostos sobre o *A. aegypti*, dentre eles o 1,8-cineol, α -pineno, α -terpinilo, α -terpineol, terpinen-4-ol e β -eudesmol apresentaram uma Cl_{50} maior que 50,0 μ g/mL, sendo consideradas não tóxicas para as larvas. Contudo, α -Felandreno, Limoneno, p-cimeno, γ -terpineno, terpinoleno e α -terpineno apresentaram forte atividade sobre as larvas do *A. aegypti*. Entre estes constituintes, o α -terpineno apresentou maior toxicidade para as larvas do *A. aegypti*, seguido do α -Felandreno.

Vale ressaltar que, tanto em termos qualitativo quanto quantitativo, os compostos encontrados nos óleos essenciais de *C. tetradenius*, nos diferentes períodos de coleta das partes aéreas, possam ser um indicativo de uma provável atuação no efeito tóxico encontrado nas coletas de fevereiro e agosto, comparado à coleta do mês de maio, há que se considerar a interação entre os diferentes compostos, o que pode intensificar ou diminuir o efeito tóxico sobre as larvas do *A. aegypti*.

Seo *et al* (2012), avaliando a atividade larvicida de constituintes químicos oriundos do óleo essencial de *Trachyspermum ammi* (Linneaus, 1753), bem como de seus blends, sobre larvas do *A. aegypti*, verificaram que a eliminação do timol, p-cimeno e γ -terpineno do blend ocasionou uma diminuição da toxicidade sobre o *A. aegypti*, indicando um provável sinergismo entre compostos.

CONCLUSÕES:

O óleo essencial extraído da parte aérea de *C. tetradenius* possui efeito tóxico sobre as larvas do *A. aegypti*. O período de coleta da parte aérea de *C. tetradenius* afeta o rendimento do óleo essencial e a sua composição química, assim como a sua toxicidade sobre as larvas do *Aedes aegypti*. Dessa forma, embora o óleo essencial de *C. tetradenius* tenha potencial para ser utilizado em programas de controle integrado do *A. aegypti*, diversos fatores, como os edafoclimáticos, assim como o horário da coleta e o estágio do desenvolvimento, dentre outros, devem ser levados em consideração quando se pensa na formulação e comercialização dessa espécie como inseticida botânico, com vistas a padronizar, tanto em termos quantitativos quanto qualitativos, a sua composição química, garantindo, assim, a efetividade do produto.

AGRADECIMENTOS:

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB).

REFERÊNCIAS:

1. Adams, R. P. Allured Publishing Corporation: Carol Stream, 2007, 4 ed.
2. Ali, A.; Tabanca, N.; Demirci, B.; Blythe, E. K.; Ali, Z.; Baser, K. H. C.; Khan, I. A.; J. Agric. Food Chem. 2015a, 63(2), 447-456.
3. Ali, A.; Tabanca, N.; Ozek, G.; Ozek, T.; Aytac, Z.; Bernier, U. R.; Khan, I. A.; J. Med. Entomol. 2015b, 52(1), 93-100.
4. Braga, I. A.; Valle, D.; Epidemiologia e Serviços de Saúde . 2007, 16(4), 179-293.
5. Carvalho, K. S.; Silva, S. L. D. C.; Souza, I. A.; Gualberto, S. A.; Cruz, R. C. D.; Dos Santos, F. R.; Carvalho, M. G.; Parasitol. Res. 2016, 115(9), 3441-3448.
6. Cerqueira, M. D. D.; Marques, E. D. J.; Martins, D.; Roque, N. F.; Cruz, F. G.; Guedes, M. L. D. S.; Quim. Nova. 2009, 32(6), 1544-1548.

7. Cheng, S. S.; Huang, C. G.; Chen, Y. J.; Yu, J. J.; Chen, W. J.; & Chang, S. T.; *Bioresour. Technol.* **2009**, 100(1), 452-456.
8. Ciota, A. T.; Bialosuknia, S. M.; Ehrbar, D. J.; Kramer, L. D.; *Emerging Infect. Dis.* **2017**, 23(5), 880.
9. Cruz, R. C. D.; Cunha, S. L. S.; Souza, I. A.; Gualberto, S. A.; Carvalho, K. S.; Santos, F. R.; Carvalho, M. G.; *J. Med. Entomol.* **2017**, 54(4), 985-993.
10. Cunha, S. L. S.; Gualberto, S. A.; Carvalho, K. S.; Fries, D. D.; *Biotemas.* **2014**, 27(2), 79-85.
11. Dória, G. A.; Silva, W. J.; Carvalho, G. A.; Alves, P. B.; *Pharm. Biol.* **2010**, 48(6), 615-620.
12. Garcez, W. S.; Garcez, F. R.; Da Silva, L. M.; Sarmiento, U. C.; *Rev. Virtual Quim.* **2013**, 5(3), 363-393.
13. García, A. Á.; Carril, E. P. U.; *Reduca (biología).* **2011**, 2(3).
14. Gobbo-Neto, L.; Lopes, N. P.; *Quim. Nova.* **2007**, 30 (2), 374.
15. Hemme, R. R.; Thomas, C. L.; Chadee D. D.; Severson, D. W.; *PLoS Neglected Trop. Dis.* 2010, 4(3), 634.
16. Horta, M. A. P.; Castro, F. I.; Rosa, C. S.; Daniel, M. C.; Melo, A. L.; *BioAssay.* **2011**, 6.
17. Leite, T. R.; Silva, M. A. P. D.; Santos, A. C. B. D.; Coutinho, H. D. M.; Duarte, A. E.; Costa, J. G. M. D.; *Pharm. Biol.* **2017**, 55(1), 2015-2019.
18. Lima, G. P. G.; De Souza, T. M.; De Paula Freire, G.; Farias, D. F.; Cunha, A. P.; Ricardo, N. M. P. S.; Carvalho, A. F. U.; *Parasitol. Res.* **2013**, 112(5), 1953-1958.
19. Morais, L. A. S.; Influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais. *Hortic. Bras.* **2009**, 27(2).
20. Morais, S. M.; Cavalcanti, E. S.; Bertini, L. M.; Oliveira, C. L. L.; Rodrigues, J. R. B.; Cardoso, J. H. L.; *J. Am. Mosq. Control Assoc.* **2006**, 22(1), 161-164.
21. Natta, L.; Orapin, K.; Krittika, N.; Pantip, B.; *Int. Food Res. J.* 2008, 15(3), 1-10.
22. Park, H. M.; Kim, J.; Chang, K. S.; Kim, B. S.; Yang, Y. J.; Kim, G. H.; Park, I. K.; *J. Med. Entomol.* 2011, 48 (2), 405-410.
23. Pes, L. Z.; Arenhardt, M. H. Rede e-Tec, Brasil, 2015.
24. Pinto, C. C. C.; Sa De Menezes, J. E.; Siqueira, C. S. M.; Melo, D. S.; Feitosa, C. R.; Santos, H. S.; *Bol. Latinoam. Caribe Plant. Med. Aromat.* **2016**, 15(2).
25. Salatino, A.; Salatino, M. L. F.; Negri, G. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, **2007**, V. 18, N. 1, P. 11-33.
26. Santos, A. S.; Alves, S. M.; Figueiredo, F. J.; Rocha Neto, G.; *EMBRAPA.* **2004**, 1-6.
27. Santos, G. K. N.; Dutra, K. A.; Lira, C. S.; Lima, B. N.; Napoleão, T. H.; Paiva, P. M. G.; Maranhão, C. A.; Brandão, S. S. F.; Navarro, D. M. A. F.; *Molecules.* **2014**, 19(10), 16573-16587.
28. Santos, H. S.; Bandeira, P. N.; Lemos, T. L.; Santiago, G. M. *International Journal of Mosquito*, **2017**, p. 19-22.
29. Seo, S. M. I.; Park, Hye. M. I.; Park, I. L. K.; *J. Agric. Food Chem.* **2012**, 60(23) 5909-5914.
30. Silva, A. A. S.; Silva, A. A. S.; Morais, S. M.; Martins, C. G.; Vieira, F. M. A.; *Rev. Eletronica Farm.* **2016**, 13(3), 165-171.
31. Singh, H. P.; Batish, D. R.; Kaur, S.; Arora, K.; Kohli, R. K.; *Ann. Bot. (Oxford, U. K.).* **2006**, 98(6), 1261-1269.
32. Tappe, D. R. J.; Gabriel, M.; Emmerich, P. G. S.; Held, G.; Smola, S.; Schmidt-Chanasit, J. L.; *Eurosurveillance.* **2013**, 54(54).
33. Valle, D.; Pimenta, D. N.; Aguiar, R.; *Epidemiologia e Serviços de Saúde.*

2016, 25(2),419-422.

34. Vasconcelos, E. A. F.; De Freitas Mesquita, A. K.; Citó, A. M. D. G. L.; Lopes, J. A. D.; Vita et Sanitas. **2017**, 7(1),123-134.
35. World Health Organization. Alerta Epidemiológica Fiebre amarilla. **2017a**.
36. World Health Organization. Global strategy for dengue prevention and control. **2012**.
37. World Health Organization. Global vector control response. **2017b**.
38. World Health Organization. Zika strategic response plan quarterly update. **2016**.

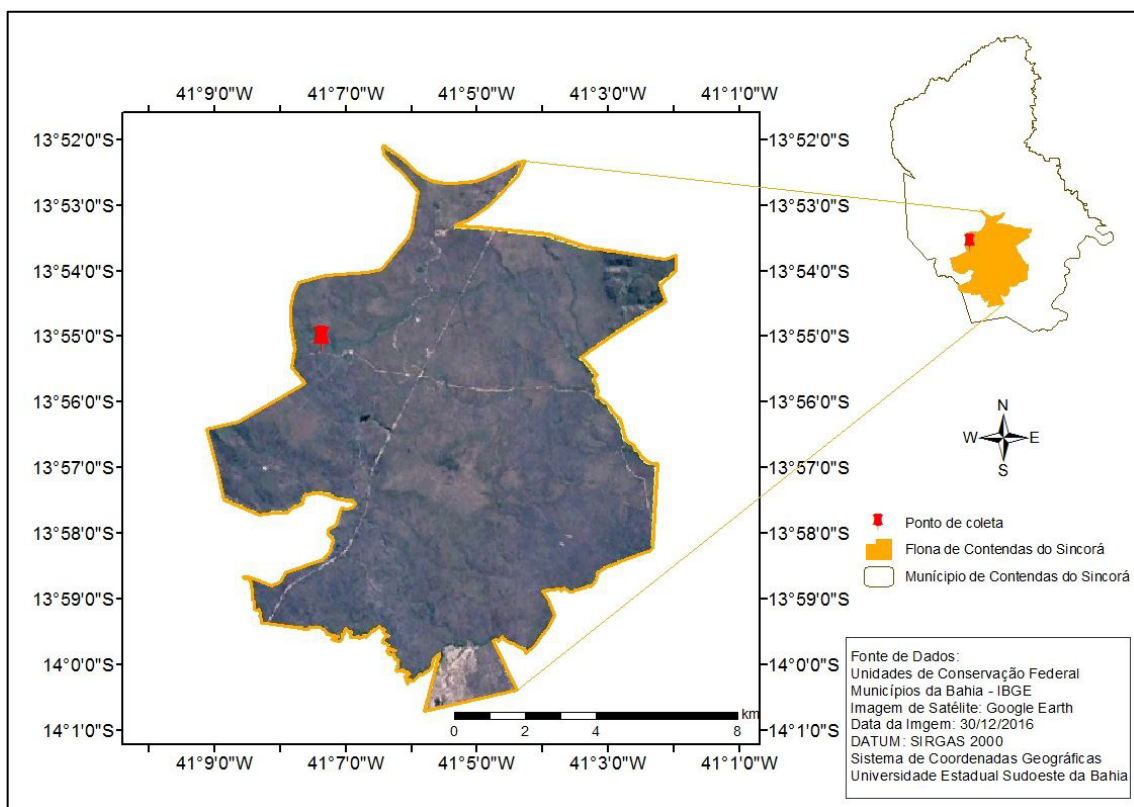


Figura 1. Local de coleta das partes aéreas de *Croton tetradenius*. Floresta Nacional Contendas do Sincorá, município de Contendas do Sincorá, Bahia, Brasil



Figura 2. Larva do *Aedes aegypti*, linhagem Rockefeller, oriunda da colônia mantida no Laboratório de Pesquisa de Inseticidas Naturais (LAPIN), da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia/Campus de Itapetinga.

Tabela 1. Teor de umidade e rendimento do óleo essencial da parte aérea de *Croton tetradenius*, em relação a três diferentes períodos de coletas

Período de coleta	Teor de Umidade Médio (%)	I.C. ¹	Rendimento Médio (%)	I.C. ¹
Fevereiro	10,67	5,96 – 15,38	1,98	1,90 – 2,06
Maio	11,33	2,19 – 20,48	2,99	2,50 – 3,49
Agosto	11,67	8,40 – 14,93	3,13	3,00 – 3,27

¹I.C. = Intervalo de Confiança.

Tabela 2. Registros médios da precipitação pluviométrica, temperatura e umidade, obtidas na estação meteorológica de Ituaçu/Bahia (OMM: 83292), do Instituto Nacional de Meteorologia

Período	Precipitação Média (mm)	I.C. ¹	Temperatura Média (°C)	I.C. ¹	Umidade Média (%)	I.C. ¹
Dezembro /2015 a Fevereiro/ 2016	127,43	106,64 -	26,07	24,37 -	56,24	42,78 -
Março a Maio/2016	2,80	0,81 -	24,95	23,56 -	55,62	53,03 -
Junho a Agosto/2016	6,67	0,02 -	23,67	23,28 -	57,55	55,39 -
		13,32		24,07		59,72

¹I.C. = Intervalo de Confiança.

Tabela 3. Percentual de mortalidade de larvas do *Aedes aegypti*, em relação ao tempo de exposição às diferentes concentrações dos óleos essenciais obtidos da parte aérea de *Croton tetradenius*, coletadas nos meses de fevereiro, maio e agosto

Concentrações (mg mL ⁻¹)/Coleta	Mortalidade (%) ¹										
	2 h		4 h		8 h		16 h		24 h		
	Mort. (%)	I.C. ²	Mort. (%)	I.C. ²	Mort. (%)	I.C. ²	Mort. (%)	I.C. ²	Mort. (%)	I.C. ²	
0,50	Fevereiro	0,00 ^b	-----	63,33 ^a	52,71 - 72,95	97,50 ^a	92,60 - 102,39	100,00 ^a	-----	100,00 ^a	-----
	Maio	1,67 ^a	0,22 - 3,55	21,66 ^a	6,96 - 36,37	100,00 ^a	-----	100,00 ^a	-----	100,00 ^a	-----
	Agosto	25,00 ^a	6,05 - 43,95	100,00 ^a	-----	100,00 ^a	-----	100,00 ^a	-----	100,00 ^a	-----
0,25	Fevereiro	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	22,49 ^b	10,17 - 34,83	36,66 ^b	21,35 - 51,99	46,66 ^b	31,34 - 61,99
	Maio	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	1,66 ^b	1,60 - 4,93	5,83 ^b	2,70 - 8,96	8,33 ^b	5,06 - 11,59
	Agosto	0,00 ^b	-----	0,83 ^b	0,39 - 2,06	21,66 ^b	13,89 - 29,44	55,83 ^b	44,09 - 67,57	80,00 ^b	76,73 - 83,27
0,125	Fevereiro	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----
	Maio	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----
	Agosto	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----
0,062	Fevereiro	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	0,83 ^c	0,79 - 2,46
	Maio	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----
	Agosto	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----

(Continua)

¹Percentuais médios de mortalidade em relação às diferentes concentrações, seguidos pela mesma letra, nas colunas, dentro de um mesmo mês de coleta, não diferem significativamente pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. ²I.C. = Intervalo de confiança

Tabela 3 (Continuação)

Concentrações (mg mL ⁻¹)/Coleta	MORTALIDADE (%) ¹										
	2 h		4 h		8 h		16 h		24 h		
	Mort. (%)	I.C. ²	Mort. (%)	I.C. ²	Mort. (%)	I.C. ²	Mort. (%)	I.C. ²	Mort. (%)	I.C. ²	
<i>Fevereiro</i>	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	
0,031	<i>Maio</i>	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	
	<i>Agosto</i>	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	
0,019	<i>Fevereiro</i>	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,83 ^c	0,79	0,83 ^c	0,79	0,83 ^c	0,79
							-		-		-
							2,46		2,46		2,46
<i>Maio</i>	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	
<i>Agosto</i>	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	
0,007	<i>Fevereiro</i>	0,83 ^b	0,79	0,83 ^b	0,79	0,83 ^c	0,79	1,66 ^c	0,22	1,66 ^c	0,22
			-		-		-		-		-
			2,46		2,46		2,46		3,55		3,55
<i>Maio</i>	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	
<i>Agosto</i>	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	
0,003	<i>Fevereiro</i>	0,83 ^b	0,79	0,83 ^b	0,79	0,83 ^c	0,79	1,66 ^c	0,22	3,33 ^c	1,29
			-		-		-		-		-
			2,46		2,46		2,46		3,55		7,95
<i>Maio</i>	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	
<i>Agosto</i>	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	
CTL	<i>Fevereiro</i>	0,00	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----
	<i>Maio</i>	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----
	<i>Agosto</i>	0,00 ^b	-----	0,00 ^b	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----	0,00 ^c	-----

¹Percentuais médios de mortalidade seguidos pela mesma letra nas colunas, dentro de um mesmo mês de coleta, não diferem significativamente pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.²I.C. = Intervalo de confiança

Tabela 4. Classificação dos compostos químicos encontrados nos óleos essenciais obtidos da parte aérea de *Croton tetradenius*, cujas coletas foram realizadas nos meses de Fevereiro, Maio e Agosto, de 2016, na Floresta Nacional Contendas do Sincorá, Bahia, Brasil

Constituinte	<i>C. tetradenius</i> (%)		
	Fevereiro	Maio	Agosto
Compostos encontrados	60	48	62
Compostos identificados (%)	61,66	62,50	58,06
Monoterpenos hidrocarbonados (%)	37,83	40,00	38,88
Monoterpenos oxigenados (%)	35,13	26,66	36,11
Sesquiterpenos hidrocarbonados (%)	16,21	20,00	16,66
Sesquiterpenos oxigenados (%)	10,81	13,33	8,33

Tabela 5. Composição química dos óleos essenciais obtidos da parte aérea de *Croton tetradenius*, realizada através do método de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, cujas coletas foram realizadas nos meses de Fevereiro, Maio e Agosto de 2016, na Floresta Nacional Contendas do Sincorá, Bahia, Brasil

Constituinte	IRL ¹	IK ²	C. tetradenius (%) ³		
			Fevereiro	Maio	Agosto
Triciclono	929-930	926	1,25	0,23	1,53
α-Tujeno	930-931	930	1,25	----	0,60
α-Pineno	940	939	3,21	0,94	3,88
Canfeno	057-958	954	2,72	0,92	3,50
Sabineno	978-979	975	1,29	0,39	0,75
β-Pineno	983-984	979	0,83	0,21	0,76
Mirceno	992-993	990	4,38	1,80	3,05
α-Felandreno	1011-1012	1002	3,05	0,79	1,37
α-Terpineno	1022-1025	1017	6,99	1,78	2,24
p-Cimeno	1033-1034	1024	5,52	6,95	7,85
Limoneno	1036-1038	1029	3,45	1,96	3,51
1,8-Cineol	1038-1039	1031	0,05	----	0,08
(E)-β-Ocimeno	1051-1952	1050	0,88	0,27	0,23
γ-Terpineno	1065-1066	1059	4,72	3,44	3,15
σ-2-Careno	1089-1090	1002	1,11	----	0,27
trans-p-Menta-2,8-dien-1-ol	1132-1133	1122	0,87	----	0,65
cis-p-Menta -2,8-dien-1-ol	1150	1137	0,16	----	0,21
Cânfora	1162-1164	1146	18,18	30,95	23,91
Isoborneol	1173-1174	1160	2,34	4,54	2,34
Pinocarvone	1177-1178	1164	0,43	----	0,46
Borneol	1180-1182	1169	0,63	0,78	0,35
Terpineno-4-ol	1187-1189	1177	2,57	3,66	2,31
p-Cimeno-8-ol	1194	1182	0,66	----	----
α-Terpineol	1201	1188	0,46	----	0,56
γ-Terpineol	1253-1254	1199	9,76	12,70	16,00
Carvacrol	1298-1308	1299	----	0,45	0,58
Mirtenil acetato	1328-1330	1326	0,60	1,01	0,50
α-Terpinil acetato	1352-1354	1349	2,15	3,07	1,48
α-Copaeno	1381-1382	1376	2,04	2,98	1,78
β-Cariofileno	1425-1427	1419	1,05	1,16	0,63
(Z)-β-Farneseno	1462-1467	1442	0,73	0,74	0,34
α-Humuleno	1455-1463	1454	1,66	1,74	1,04
Biciclogermacreno	1500-1502	1500	1,32	0,67	0,32
σ-Cadineno	1523-1525	1523	0,33	0,19	0,13
(E)-Nerolidol	1567-1581	1563	0,13	0,19	----
Espatuleno	1585-1587	1578	1,17	0,83	0,66
β-Copaen-4-α-ol	1596-1598	1590	0,56	0,62	0,42
Epi-α-cadinol	1650-1653	1640	0,55	0,23	0,23
Não identificados (%)			0,11-1,34	0,21- 3,02	0,07- 2,12

¹Índices de retenção com coluna capilar Factor Four/VF-5ms. ²Índices de Kovats em coluna capilar DB-5 (ADAMS, 2007). ³Substâncias listadas por ordem de eluição em coluna capilar Factor Four/VF-5ms.



NOVO POLIMERO AQUOSO PARA RESERVATORIOS DE ALTA TEMPERATURA



NEW AQUEOUS POLYMER FOR HIGH-TEMPERATURE RESERVOIRS

НОВЫЙ ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ПОЛИМЕР ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

SAVINYKH Yu. V.^{1*}; LANG L. D.²

¹Tomsk Polytechnic University, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 30 Lenin Avenue, Tomsk, Russia.
(phone: +7-913-861-65-65)

²JV Vietsovpetro, 105A Le Loi st., Vungtau, Vietnam
(e-mail: langld.rd@vietsov.com.vn)

* *Corresponding author: Savinykh Yu. V.*
e-mail: yu-sav2007@yandex.ru

Received 02 December 2016; received in revised form 03 April 2018; accepted 05 April 2018

RESUMO

A injeção de polímeros é um método tecnologicamente simples e altamente eficaz de recuperação aprimorada de petróleo. O método baseia-se na adição de uma pequena quantidade de polímero em injeções convencionais de água de reservatórios de petróleo. O aumento da viscosidade e a redução da mobilidade da água injetada são para igualar a frente de deslocamento retardando o movimento da água nas zonas altamente permeáveis e restringindo a formação do dedo da água. Esses fatores ajudam a aumentar a eficiência da varredura e a eficiência do deslocamento de óleo-água durante a inundação. A injeção de polímeros tem sido usada com sucesso em reservatórios de clastos e carbonatos, bem como em reservatórios de baixa permeabilidade, como por exemplo, em uma fundação fraturada. No entanto, a maior parte do gel polimérico atual usado para controlar os fluxos de água é deteriorado por um alto teor de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} na água de formação ou na água injetada. Da mesma forma, os géis de polímero perdem sua estabilidade na alta temperatura do reservatório (acima de 70 °C). O desenvolvimento de polímero solúvel em água, que não altera suas propriedades reológicas sob alta salinidade e alta temperatura (acima de 100 °C), é muito importante na produção *offshore*, onde a água do mar é comumente usada para a injeção (alta salinidade de 30-40 g/l).

Palavras-chave: *composição de polímeros, polímero irradiado, recuperação de óleo.*

ABSTRACT

Polymer flooding is technologically simple and highly effective method of enhanced oil recovery. The method is based on adding a small amount of polymer in conventional water flooding of oil reservoirs. The increase in viscosity and the reduction of the mobility of injected water are to equalize the displacement front by slowing the moving of water in the highly permeable zones and restricting the formation of water finger. These factors help to increase the sweep efficiency and oil-water displacement efficiency during flooding. Polymer flooding has been used successfully in clastic and carbonate reservoirs, as well as in low-permeability reservoirs such as a fractured basement. However, most of the current polymer gel used for control water flows are decayed by a high content of ions Ca^{2+} and Mg^{2+} in formation water or in injected water. Similarly, polymer gels lose their stability at high reservoir temperature (above 70°C). Developing water-soluble polymer, which does not change their rheological properties under high salinity and high temperature (over 100°C), is very important when producing offshore, where sea water is commonly used for flooding (high salinity of 30-40 g/l).

Keywords: *polymer composition, irradiated polymer, oil recovery.*

АННОТАЦИЯ

Полимерное заводнение - это технологически простой и высокоэффективный метод повышения нефтеотдачи пластов, основанный на добавке к воде небольшого количества водорастворимых полимеров при заводнении нефтяных пластов. Увеличение вязкости и снижение подвижности воды способствуют выравниванию фронта вытеснения, замедляют ее продвижение в высокопроницаемых зонах, уменьшают вязкостное языкообразование. Эти факторы приводят к повышению коэффициентов охвата и вытеснения при заводнении. Полимерное заводнение успешно применяется в терригенных и карбонатных коллекторах, как низкопроницаемых, так и трещиноватых. Однако, большинство полимерных гелей, применяемых в настоящее время для ограничения водопритоков, разрушаются при повышенном содержании ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в пластовой или закачиваемой воде. Также полимерные гели теряют стабильность при температуре пласта выше 70°C . Получение водорастворимых полимеров, не меняющих свои реологические свойства при высоких концентрациях солей и температуре более 100°C , актуально при разработке месторождений в шельфовой зоне, где для заводнения используется морская вода с содержанием солей 30-40 г/л. В работе такой полимер был получен радиационной сополимеризацией поливинилпирролидона и акриламида. Раствор этого полимера устойчив в морской воде при температуре до 120°C . Среднее значение приращения коэффициента нефтеотдачи при заводнении с применением оторочки полимера на моделях слоистого неоднородного пласта составило 12 %.

Ключевые слова: радиационная полимеризация, полимерное заводнение, нефтеотдача

INTRODUCTION

Polymer flooding is a very mature method with more than 40 years of applications. It has been shown to be effective in recovering unswept oil by improving the mobility ratio. Many examples of technically successful polymer field projects are reported in some literature [1, 2]. Field practice has shown that polymer flooding can increase recovery of 5-30% of OOIP. The total cost of polymer flooding is actually less than for water flooding due to decreased water production and increased oil production. The efficiency of the process is in the range of 0.7 to 1.75 lb of polymer per bbl of incremental oil production [3].

The newly developed polymer was obtained by copolymerization of polyvinylpyrrolidone (PVP) and acrylamide (AM). Polyvinylpyrrolidone is soluble in seawater, but its solution has a low viscosity of 30-40 MPa.s at a very high polymer concentration such as 5% by weight. Polyacrylamide is perfectly soluble in fresh water and its solution has a high viscosity, though, it is easily hydrolyzed and precipitated in seawater due to the reaction with divalent metal ions such as Ca^{2+} and Mg^{2+} , which reduce the solution viscosity. Under the influence of high temperature, the polymer is fully precipitated and subsequently, the polymer solution viscosity will be completely lost. New polymer product (so call A-806) was synthesized by the chemical interaction of acrylamide with polyvinylpyrrolidone. This polymer has highly

water-soluble and does not decay in high salinity water and a high temperature of 120°C .

METHODS

Preparation of copolymer A-806 was performed in two stages. At the first stage, the polyvinylpyrrolidone was irradiated inside a chamber with source of γ -radiation. During irradiating polyvinylpyrrolidone, the reaction between the active radicals in polymer matrix forms peroxides due to the irradiation and the oxygen in the air. Peroxides are thermostable at room temperature and begin to decompose to forms free radicals at temperatures over 50°C . Next, the reaction was conducted by irradiated polyvinylpyrrolidone with acrylamide in the aquatic environment at temperature $T = 70^\circ\text{C}$.

Small-angle x-rays scattering (SAXS) and photoelectron spectroscopy methods (PESM) were used for the analysis of polymers [4,5]. SAXS is a small-angle scattering technique by which nanoscale density differences in a sample can be quantified. This means that it can determine nanoparticle size distributions, resolve the size and shape of (monodisperse) macromolecules, determine pore sizes, characteristic distances of partially ordered materials, and much more. SAXS has been used for the determination of the microscale or nanoscale structure of particle systems in terms of such parameters as averaged particle sizes, shapes, distribution, and surface-to-volume ratio. PESM of polymers were obtained by use of on AEI (Kratos) ES200B X-ray photoelectron

spectrometer, operated in the FRR mode, using unmonochromatized Mg K X-radiation. The data were collected with a computer, the latter being used for most of the data analysis.

RESULTS

Studies of thermal stability of copolymer A-806 solution and original polymer PVP solution with concentration of 2500 ppm in seawater at temperature of 120°C have shown that the viscosity of copolymer A-806 solution was increased from 5.78 to 7.3 MPa·s for the first 5 days, and then it was decreased from 7.3 to 6.52 MPa·s for the next 5 days. However, it was still higher than the initial value (up to temperature exposure). Subsequently, for a period of 10 - 30 days, the viscosity was slowly decreased and equaled to 4.7 MPa·s after 30 days of temperature exposure (changing rate of 81%). During this time, the viscosity of the original polymer PVP solution was drastically decreased, from 1.81 to 0.68 MPa·s (or 3 times) for the first 5 days, and then it was just slightly reduced (Fig. 1).

The increasing of system A-806 viscosity for the first 5 to 10 days with the temperature exposure at $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ is explained by the recombination of the residual active irradiated polymer in the centers, i.e. the process of cross-linking the polymer chains PVP with AM was continued after the irradiation.

It should be noted that the difference in obtained results from 3 parallel thermal tests (with exposure at $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$), an increase of viscosity during the first 5 days and a decrease of viscosity for the next period were minor in the range of 3 to 5%.

The dependence of polymer solution viscosity on temperature and concentration are shown in Fig. 2. The results showed that viscosity of polymer solution was increased with the increase of its concentration and was reduced with the increase of temperature. The viscosity was strongly reduced with the increase of temperature at low polymer concentrations (3.6 and 2.5 times at the temperature of 30 °C to 90°C with the concentration of 2000 and 3000 ppm, respectively) (Fig. 2).

Small-angle x-rays scattering and photoelectron spectroscopy methods show that in an aqueous medium the polymer exists in the form of helium particles with a hydrodynamic radius of 102 nm.

DISCUSSION

The hydrodynamic radius (RH) of polymer A-806 is a specific parameter, which reflects the possibility of obtaining a copolymer solution with low concentration. The results show that the system of polymer A-806 is a mixture of different size helium particles. There are two basic intervals: one part of the gel with the radius RH has a value of 10 - 102 nm. The gel with such size and at low concentrations is well distributed and stable in aqueous solutions. Another part of the gel with large size (macro) is characterized by RH in the range 103 - 104 nm - a hydrogel. At low concentrations, the hydrogel is unstable and difficult dissolving in aqueous solutions.

The modeling of polymer flooding was conducted on sandstone core samples of Lower Miocene of White Tiger field (offshore Eastern Sea, Southern Vietnam). Core samples have an average porosity of 17,7% (changing range of 13 - 33,5%) and average permeability of 239 mD (changing range of 0.5 - 2650 mD). Reservoirs temperature is 80 - 110°C. The average viscosity of oil formation is 1.531 MPa·s *in situ* (changing range of 1.074 - 1.989 MPa·s).

To simulate cross-flow that occurred between two layers with different permeability in polymer solution slug injection, the dual-layered reservoir model was built from two layers of sandstone core with different permeability $K_1 \neq K_2$. Besides, there was a thin rubber mesh with holes diameters of 2 mm layering between them. This rubber mesh aim is to support a hydrodynamic connection between the two core layers and also to prevent the fluid from moving along the contact between these two core layers (Fig.3). The main characteristics of dual-layered reservoir models were shown in table 1. The permeability ratios between two layers (layers K1 and K2) of dual-layered reservoir models K1/K2 are changed from 54/763 to 208/52.

The conditions and procedures for laboratory tests:

a) Working fluids

- Viscosity of simulated formation oil (a mixture of 80% of crude oil from well BH-27 and 20% kerosene) at a temperature of 120°C: 1.586 MPa·s;

- Viscosity of seawater at a temperature of 120°C: 0.238 MPa·s;

- Viscosity of A-806 polymer solution (concentration of 2500 ppm) at a temperature of 120°C: 1.12 MPa·s.

b) Test conditions

- Injecting polymer slug after the reservoir

model was flooded out;

- Injection rate (the same for water and polymer): 2 m/day;

- The volume of polymer slug (for all tests): 0.20 V_{pore};

- Testing temperature: 120°C;

- Pore pressure: 100 atm;

- Effective overburden pressure: 100 atm.

For laboratory study, 7 tests of water and polymer injection were performed on different dual-layered reservoir models at reservoir conditions [6-10]. For all experiments, the injection of the polymer into reservoir models had started after the reservoir models was flooded out (after injecting about 6 pore volume of water through the reservoir model), and then the polymer slug volume of 0.2 pore volume was used. After all, the water injection was renewed following the polymer slug.

Oil recovery results of polymer injection experiments are shown in table 2. The increase of oil recovery, in comparison with water injection, was obtained for all polymer injection tests and it was varied from 4.7 to 16.6% (average 12.0%). The average permeability recovery coefficient is 19% and change from 2.7 to 32.3%.

CONCLUSION

The copolymerization of PVP and AM is enabled to obtain a water-soluble polymer, which is stable in seawater at temperature up to 120°C. The results of polymer injection test on dual-layered reservoir model with A-806 polymer showed that the average increment of oil recovery was 12% in comparison with water injection.

The simulation of polymer slug injection using dual-layered reservoir model has shown that the viscosity ratios between polymer solution (low concentration of 2500 ppm) and injected water in range from 3 to 5 are the most appropriated in order to bring in the effectiveness for polymer injection in matured clastic reservoirs with high temperatures up to 120 °C and high salinity from 30 to 40 g/l.

REFERENCES

1. Abidin, A. Z., Puspasari, T., Nugroho, W. A. Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology. *Procedia Chemistry*, **2012**, no. 4, p.11.

2. Asgharik, K. and Nakutnyy, P. Experimental results of polymer flooding of heavy oil Reservoirs. Proceedings of Canadian International Petroleum Conference, 17–19 June **2008**, Calgary.

3. Pope G.A., Overview of Chemical EOR, Casper EOR Workshop, October 26th **2007**. The University of Texas, Austin. (2007).

4. Proctor, A., Sherwood, P. Data analysis technique in x-ray photoelectron spectroscopy. *Anal. Chem.*, **1982**, Vol. 54(1) – p. 13.

5. Li, T., Senesi, A. J., Lee, B. Small angle X-ray scattering for nanoparticle research. *Chem. Rev.*, **2016**, Vol.116(18).- p.11128.

6. Kadyrov, R.R., Patlay, D.A., Hasanova, D.K., Bayburdov, T.A., Stupenkova, L.L. Water shutoff job in porous-fractured carbonate reservoirs using water-swellabl. *Oil industry*, **2014**, no.4, p.70.

7. Karmakar, G. P., Chakraborty, C., Improved oil recovery using polymeric gelants: A review., *Indian J. Chem. Technol.*, **2006**, Vol.13.- p.162.

8. Levitt, D. B., Pope, G. A., Selection and Screening of Polymers for Enhanced Oil Recovery. SPE 113845, SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 20-23 April **2008**, Tulsa, Oklahoma.

9. Milovidov, L. N., Kolchanova, T. I. World application of EOR. *Neftegazpromyslovoe delo*, **2002**, no. 8, p.46.

10. Rogachev, M. K., Kondrashev, A. O., Kondrashev, F., *Water-shut-off polymeric composition for low-permeable reservoirs*. *Oil industry*, **2014**, no.4, p.63.

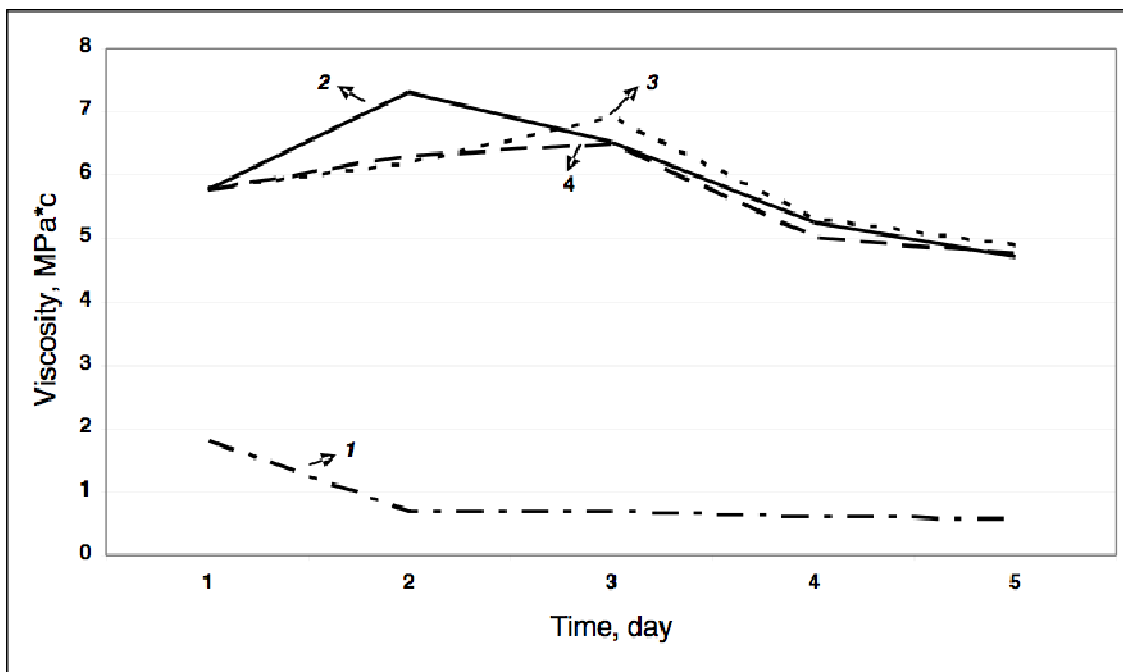


Figure 1. The change of viscosity of PVP and copolymer A-806 solutions with exposure time at $T=120^{\circ}\text{C}$ (concentration of 2500 ppm, in seawater). 1 – PVP, 2 - A-806-1, 3 - A-806-2, 3 - A-806-3

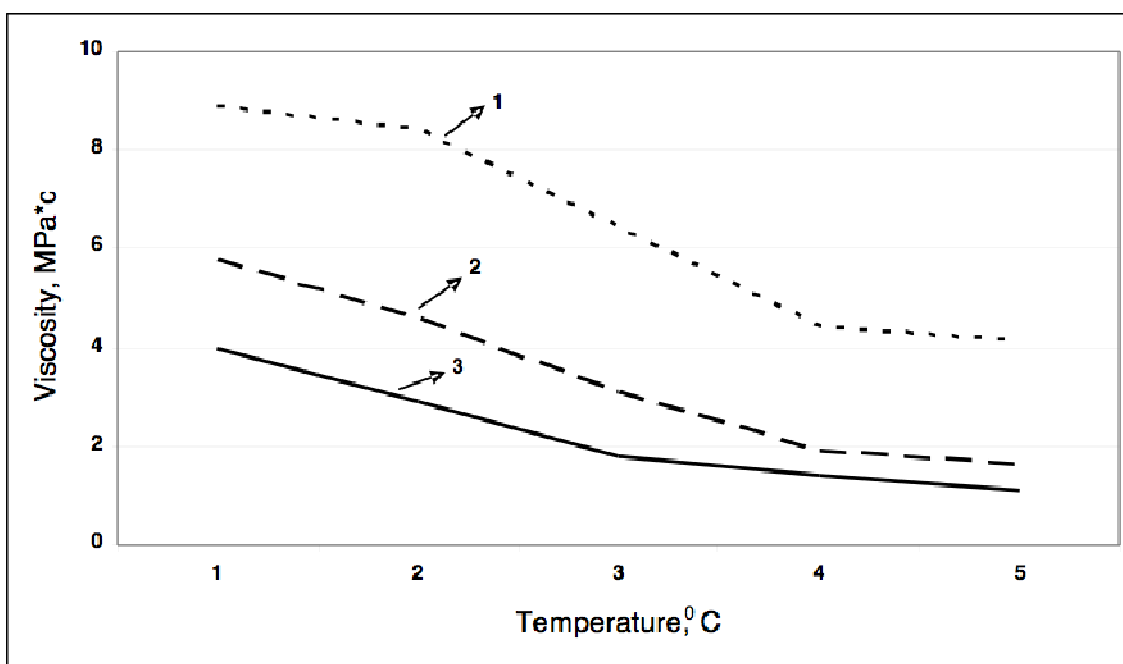


Figure 2. The dependence of polymer solution viscosity on temperature and concentration. The particle size of polymers in ppm: 1 – 3000, 2 – 2500, 3 - 2000

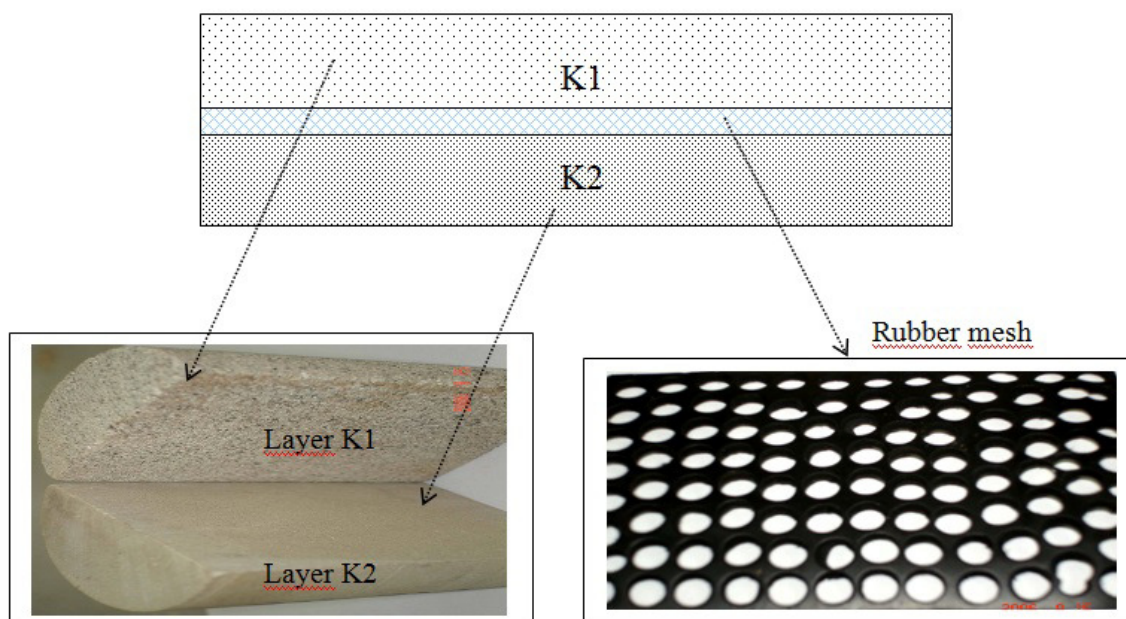


Figure 3. Scheme assembly of dual-layered reservoir model for polymer injection

Table 1. Main characteristics of the dual-layered reservoir model for polymer injection.

No.	Model number	Core sampling depth, m	Gas permeability ratio K1/K, frac.	Porosity, %	Residual water saturation, %
1	I-2	3168.8	54/763	19.5	23.5
2	II-1	3178.1	131/378	18.6	23.8
3	II-2	3185.5	208/521	19.7	22.8
4	III-1	3163.1	86/290	20.5	21.5
5	III-2	3184.8	131/586	19.7	21.3
6	IV-1	3185.8	280/895	19.3	22.8
7	IV-2	3186.9	162/870	20.2	29.1

Table2. Results of polymer injection on dual-layered reservoir model.

No.	Model number	Oil recovery by water injection, %	Oil recovery by polymer injection,%	Increment of oil recovery, %	Permeability recovery coefficient, frac.
1	I-2	41.1	56.5	15.4	0.027
2	II-1	39.7	51.2	11.5	0.211
3	II-2	50.7	66.3	15.6	0.071
4	III-1	47.5	52.2	4.7	0.323
5	III-2	47.3	60.2	12.9	0.272
6	IV-1	53.6	61.1	7.5	0.145
7	IV-2	52.6	69.2	16.6	0.278
Average		47.5	59.5	12.0	0.190



MINIMIZANDO O ERRO DE CONCEPÇÃO DA ENERGIA DE IONIZAÇÃO POR TESTE DE DIAGNÓSTICO DE TRÊS NÍVEIS



MINIMIZING MISCONCEPTION OF IONIZATION ENERGY THROUGH THREE-TIER DIAGNOSTIC TEST

SUPRAPTO, Nadi¹; ABIDAH, Azmil²; DWININGSIH, Kusumawati³; JAUHARIYAH, Mukhayyarotin N R¹; SAPUTRA; Andrian^{4,*}

¹ Department of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Negeri Surabaya, Surabaya, Indonesia

² Pharmacy Vocational High School of Sekesal, Surabaya, Indonesia

³ Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Negeri Surabaya, Surabaya, Indonesia

⁴ Department of Chemical Education, Faculty of Teacher Training and Education, Universitas Lampung, Lampung, Indonesia

* Corresponding author
e-mail: andriansaputra@fkip.unila.ac.id

Received 22 February 2018; received in revised form 05 April 2018; accepted 06 April 2018

RESUMO

Pesquisas sobre concepção e equívocos sobre tópicos específicos no ensino de ciências ainda são vistas entre os pesquisadores. A energia de ionização é um conceito que pode gerar compreensão (ou incompreensão) para os alunos. Portanto, este estudo teve como objetivo investigar a compreensão da energia de ionização entre estudantes do ensino médio. No total, 118 estudantes da East Java-Indonesia foram convidados para um teste online de Ionização de Diagnóstico Energético * Modificação (IEDI * M) através de um estudo de levantamento. O IEDI * M consistia em 12 opções de múltipla escolha com itens de três níveis. Os achados mapearam os principais equívocos sobre a energia de ionização, especialmente para o Grupo 1, Grupo 2, Período 2 e Período 3 estabelecidos no sistema periódico. Ao usar testes de três níveis, os percentuais de conceitos errados diminuíram de um nível para dois níveis e de dois para três.

Palavras-chave: teste de diagnóstico, energia de ionização, teste de três níveis.

ABSTRACT

Research about conception and misconception of specific topics in science education is still sightseen among researchers. Ionization energy is one concept that possible generate mis(understanding) for students. Therefore, this study aimed to investigate the understanding of ionization energy among high school students. Totally, 118 students from East Java-Indonesia were invited to an online-Ionization Energy Diagnostic*Modification (IEDI*M) test through survey study. IEDI*M consisted of 12 multiple choices with three-tier items. The findings mapped the main misconceptions of ionization energy, especially for Group 1, Group 2, Period 2, and Period 3 established on the periodic system. By using three-tier tests, the percentages of misconceptions decreased from one-tier to two-tier and from two-tier to three-tier levels.

Keywords: diagnostic test, ionization energy, three-tier test.

INTRODUCTION

Previous researchers have used various terms (i.e. alternative conceptions, children's ideas, mental models, misconceptions, etc.) in representing students' conception of scientific concepts (Suprpto, Syahrul, Agustihana, Pertiwi, & Ku, 2016). However, the terms 'alternative conceptions' and 'misconceptions' have used widely in the world. For special cases, the term 'misconceptions' is more appropriately used (i.e. students' problems about science conception and how to remediate the problem). Therefore, the term 'misconceptions' is used in this study. Study about conceptions of students about specific topic is useful for predicting their self-efficacy for learning (Suprpto, Chang, & Ku, 2017) and enhancing conceptual schemes (Toshev, 2012).

Some techniques can be used for diagnosing misconceptions in science education: tests (multiple-choice tests, two-tier tests, three-tier tests, four-tier tests, open-ended tests), concept maps, mind maps, analogy, interviews, and combination among those methods (Suprpto et al., 2016) and visualization-representation (Sunyono, Tania, & Saputra, 2016). Each method has the advantages and the limitations. In 1990s, multiple choice tests (MCT) was initially used (i.e. Force Concept Inventory and Mechanical Baseline Test) and promoted by Hestenes and his team (Hestenes & Wells, 1992; Hestenes, Wells, & Swackhamer, 1992). However, the main drawback of MCT is it doesn't convey deep enough investigation into students' ideas. Two-tier tests can minimize the problem of MCT, however, they can't determine the proportion of the misconceptions due to lack of knowledge. As a solution, three-tier multiple choice tests hold the strengths provided by two-tier and determine the answers given to the first two-tier are due to misconception (MSC), false positive (FP), false negative (FN), or a lack of knowledge (LK).

By providing three-tier tests, researchers enable to address the aforementioned limitation by adding an extra tier that necessitate students to state the level of confidence about their answers to the first two-tier (Caleon & Subramaniam, 2010; Peşman & Eryılmaz, 2010). In fact, there are only a few studies in science education on the development and implementation of three-tier tests, such as the wave diagnostic instrument-WADI (Peşman &

Eryılmaz, 2010) and three-tier circular motion test (Kızılcık & Güneş, 2011). Specifically in chemistry, the popular three-tier tests are three-tier acids and bases test (Cetin-Dindar & Geban, 2011) and states of matter diagnostic test (Kirbulut & Geban, 2014).

As a set for triggering three-tier test, there were some two-tier diagnostic tests, for instance: ionization energy diagnostic instrument-IEDI (Tan, Taber, Goh, & Chia, 2005), two-tier chemical concept tests (Chiu, 2007), etc. This study endeavors the IEDI with three-tier diagnostic test. The test is based on the work of Tan *et al* (2005). In other words, this study reviews and follows up Tan *et al* (2005)'s study. Ionization energy is one of the essential subjects in the 10th grade Indonesian chemistry curriculum. It includes in fundamental concept of physical atomic properties and relates to atomic radius, electron affinity, and electronegativity, which are conceptually helpful in understanding the characteristics of each atom. Research on this concept has attracted considerable research interest over the last decade (e.g., Lang & Smith, 2003; Taber, 2003; Tan, et al., 2005; Tan & Taber, 2011). In Tan *et al* (2005)'s study, the focus of investigation was A-level students in Singapore, they explored students' understanding of ionization energies trend across Period 3. However, no study investigated the understanding of ionization energy with three-tier test among high school students (HSSs). Therefore, this study pronounces the solicitation of a three-tier diagnostic test to measure high school students understanding of ionization energy concepts.

Investigating the conception of ionization energy among HSSs could explain the main sources of misconception. This study aimed to investigate the understanding of ionization energy among high school students. To make this research more focused, then, the research questions (RQs) that guided this study are:

1. What are the common misconceptions performed by HSSs about ionization energy?
2. To what extent the effectiveness of using three-tier test comparing to two-tier test and one-tier test in minimizing misconceptions of ionization energy?

MATERIALS AND METHODS

The modification of IEDI instrument and Participants

The study utilized an online survey study through three-tier test. The instrument was a mix of the right technical words and some specific logical analysis, enhance scientific thinking process and improve understanding of the true meaning of the terms used (Thimmappa, 2011), in this case of ionization energy. The development of the IEDI*M instrument based on the previous works (i.e. Taber & Tan, 2007; Tan et al., 2005; Tan & Taber, 2011). Originally, the instrument consisted of 10 two-tier items with the composition of each tier as shown as Table 1 and explored students' understanding of the trend of ionization energies across Period 3 only. After holding permission for research purpose, the Indonesian version was developed. The modification was accomplished due to specific reason: for achieving the whole picture of the conception of ionization energy across Group 1, Group 2, Period 2, and Period 3 on periodic system. Finally, 12 three-tier items were used in the study. The test was administered through an online test via Google Docs¹). Meanwhile, the distribution of participants is illustrated on Table 2.

Data Analysis

The IEDI*M responses were categories into six levels (see Table 3): i) Scientific Conception (SC), ii) False Positive (FP), iii) False Negative (FN), iv) Misconception (MSC), v) Lack of Knowledge–Guessing (LKg), and vi) Lack of Knowledge–Deficiency (LKd). This study follows the rule: “the percentage of student responses >20% for the non-scientific options be defined as typical alternative responses” (Peterson, Treagust, & Gannett, 1989).

RESULTS AND DISCUSSION:

Since Mendeleev's periodic table was released previously, analyzing to the classical view on the periodicity of the chemical elements: ionization energy, electronegativity, radioactivity, isotope, elements transmutation, quantum mechanical interpretation in the periodicity became priorities (Toshev, 2010). On the other hand, “the strengthening from the IUPAC recommendations related to the names and symbols of chemical elements, approved

collective names of like elements, the system for describing of ionic charges and oxidation numbers as well as some new definitions opened new challenge” (Zahariev, 2015). When a new element is discovered, then accepted by a joint IUPAC-IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics), the researchers are invited to propose a name and a symbol to the IUPAC Inorganic Chemistry Division (Atanassova, 2015). Then, the next discussion here is the main misconception of ionization energy, especially for Group 1, Group 2, Period 2, and Period 3 established on the periodic system, which is included some elements: Sodium (Na), Magnesium (Mg), Aluminum (Al), Silicon (Si), Phosphorus (P), Sulphur (S), Lithium (Li), Beryllium (Be), and Boron (B).

The distribution of understanding about ionization energy

Table 4 demonstrates the percentages of scientific conception, false positive, false negative, misconception, lack of knowledge-guessing, and lack of knowledge-deficiency among high school students. When the items were checked for scientific conceptions, it was found that the majority percentages indicated above 20%, except for item 6, item 9, and item 11. Item 6 is related to the comparison of the first ionization energy between magnesium (Group 2) and aluminum (Group 13). When the items were confronted to false positives, it was found that all participants performed the percentages above 20% for item 2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, and 11. In contrast, for false negatives, it was found that all the items, except for item 6, were below 20%.

Turning to the misconceptions, it was found that the performance of high school students to all items above 20%, except for item 2, 4, and 5. For example, item 9 assessed the comparison of the first ionization energy between phosphorus and sulphur (period 3). The correct answer for the first tier is “the first ionization energy of phosphorus is greater than that of sulphur”. The reasoning for the second tier is “the effect of an increase in nuclear charge in sulphur is less than the repulsion between its 3p electrons”. Considering this item, it was seen that most of the participants chose one of the wrong alternatives – “the first ionization energy of phosphorus is less than that of sulphur” for the first tier and “the effect of an increase in nuclear charge in sulphur is greater than the repulsion

between its 3p electrons” for the second tier. In addition, some participants chose either “more energy is required to overcome the attraction between the paired 3p electrons in sulphur” or “3p electrons of sulphur are further away from the nucleus compared to that of phosphorus” for their reasoning in the second tier.

Item 12 assessed the comparison of the first ionization energy between beryllium and boron (Period 2). The correct answer for the first tier is “the first ionization energy of beryllium is greater than that of boron”. The reasoning for the second tier is “the 2p electron of boron has a lower penetrating power than the 2s electrons therefore it outweighing the increase in nuclear charge”. It was grasped that the most participants chose one of the wrong alternative options—“the first ionization energy of beryllium is less than that of boron” for the first tier and “the 2s electron of beryllium has a lower penetrating power than the 1s electrons therefore it outweighing the increase in nuclear charge” for the second tier. In addition, some participants chose either “the 2p electrons of boron are further away from the nucleus compared to that of beryllium” or “the effect of an increase in nuclear charge in boron is less than the repulsion between its 2p electrons” for their reasoning in the second tier. Furthermore, the following section is discussed the explanation of some items as examples (item 6, 7, 11 and 12).

The comparison of the first ionization energy among sodium, magnesium, and aluminum (item 6 and item 7)

Item 6: *Bagaimana energi ionisasi pertama dari Magnesium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) dibanding dengan Aluminium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$)?*

- Energi ionisasi pertama Magnesium lebih besar dari Aluminium.*
- Energi ionisasi pertama Magnesium lebih kecil dari Aluminium.*

Alasan:

- Pelepasan sebuah elektron akan mengganggu kestabilan orbital 3s Magnesium yang terisi penuh.*
- Elektron pada orbital 3p Aluminium berada lebih jauh dari inti dibandingkan dengan jarak elektron pada orbital 3s Magnesium.*
- Pengaruh peningkatan muatan inti pada Aluminium lebih besar dari pada gaya tolak menolak antar elektron pada kulit terluarnya.*

(4) Pengaruh peningkatan muatan inti pada Aluminium lebih kecil dari gaya tolak menolak antar elektron pada kulit terluarnya.

Keyakinan:

- Yakin*
- Tidak Yakin*

In the context of item 6, students performed only 3.39% of scientific conception. The most misconception among them is the combination of phenomena: “The first ionization energy of magnesium is greater than that of aluminum” with the reasoning “the 3p electron of aluminum is further from the nucleus compared to the 3s electrons of magnesium” (22.03%). In addition, there was another combination (34.75%): “the first ionization energy of magnesium is less than that of aluminum”, with the reasoning “the effect of an increase in nuclear charge in aluminum is greater than the repulsion between the electrons in its outermost shell”.

Item 7: *Bagaimana kamu memperkirakan energi ionisasi pertama dari Natrium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) jika dibandingkan dengan Aluminium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$)?*

- Energi ionisasi pertama dari Natrium lebih besar dari pada Aluminium.*
- Energi ionisasi pertama dari Natrium lebih kecil dari pada Aluminium.*

Alasan:

- Aluminium akan mencapai keadaan penuh pada sub kulit 3s jika sebuah elektron dilepaskan.*
- Natrium akan mencapai kestabilan oktet pada konfigurasi bila sebuah elektron dilepaskan.*
- Elektron pada orbital 3p dari Aluminium lebih jauh dari inti dibandingkan dengan elektron pada orbital 3s dari Natrium.*
- Efek peningkatan muatan inti dalam Aluminium lebih besar dari pada melindungi elektron pada orbital 3p oleh elektron pada orbital 3s.*

Keyakinan:

- Yakin*
- Tidak Yakin*

In the context of item 7, HSSs showed above 20% of scientific conception. The correct answer for the first tier is “the first ionization energy of sodium is less than that of aluminum”. The reasoning for the second tier is “the effect of

an increase in nuclear charge in aluminum is greater than the shielding of the 3p electron by the 3s electrons". The most misconception among them are "the first ionization energy of sodium is less than that of aluminum" due to "the 3p electron of aluminum is further away from the nucleus compared to the 3s electron of sodium" – (28.81%). However, students also varied in their reasoning: aluminum will attain a fully-filled 3s sub-shell if an electron is removed (20.34%) and sodium will achieve a stable octet configuration if an electron is removed (22.03%). Some misconceptions aforementioned were called relation-based reasoning. This result corroborated the studies conducted by Tan et al. (2008) and Tan & Taber (2011).

The comparison of the first ionization energy between lithium and sodium (item 11)

For item 11, there were some conceptions among students either "the first ionization energy of lithium is greater than that of sodium due to more energy is required to overcome the attraction between the paired 2s electrons in lithium" or "the 3s electrons of sodium are further away from the nucleus compared to that 2s of lithium". In addition, some participants assumed that "the first ionization energy of lithium is less than that of sodium" due to "more energy is required to overcome the attraction between the paired 2s electrons in lithium".

Item 11: *Lithium dan Natrium berada pada Golongan 1. Bagaimana kamu memprediksikan energi ionisasi pertama dari Lithium ($1s^2 2s^1$) dibandingkan dengan Natrium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$)?*

- A. *Energi ionisasi pertama dari Lithium lebih besar dari Natrium.*
 B. *Energi ionisasi pertama dari Lithium lebih kecil dari Natrium.*

Alasan:

- (1) *Lebih banyak energi yang diperlukan untuk mengatasi gaya tarik menarik antar pasangan 2s elektron dalam Lithium.*
- (2) *Jarak subkulit 3s pada Natrium lebih besar dari pada subkulit 2s pada Lithium.*
- (3) *Efek peningkatan muatan inti Lithium lebih besar daripada gaya tolak di antara elektron- elektron pada orbital 2s tersebut.*
- (4) *Efek melindungi elektron pada subkulit yang lebih dalam pada Lithium yang lebih besar dari pada efek peningkatan pemuatan inti.*

Keyakinan:

- a *Yakin*
 b *Tidak Yakin*

❖ **Item 12:** *Bagaimana kamu memprediksikan energi ionisasi pertama dari Beryllium ($1s^2 2s^2$) dibandingkan dengan Boron ($1s^2 2s^2 2p^1$)?*

- A. *Energi ionisasi pertama dari Beryllium lebih besar dari Boron.*
 B. *Energi ionisasi pertama dari Beryllium lebih kecil dari Boron.*

Alasan:

- (1) *Elektron pada orbital 2p pada Boron memiliki kekuatan penetrasi yang lebih lemah dari pada elektron pada orbital 2s sehingga lebih berat dalam peningkatan pemuatan inti.*
- (2) *Elektron pada orbital 2s pada Beryllium memiliki kekuatan penetrasi yang lebih lemah dari pada elektron pada orbital 1s sehingga lebih berat dalam peningkatan pemuatan inti.*
- (3) *Elektron pada orbital 2p pada Boron lebih jauh dari inti dibandingkan dengan Beryllium.*
- (4) *Efek peningkatan muatan inti Boron lebih kecil dari pada gaya tolak di antara elektron- elektron pada orbital 2p tersebut.*
- (5)

Keyakinan:

- a *Yakin*
 b *Tidak Yakin*

This phenomenon is similar to the phenomenon 6. It is noted that beryllium and boron in period 2, meanwhile magnesium and aluminum in period 3. However, both of the phenomena represent the comparison of the first ionization energy between Group 2 and Group 13. The correct answer in this context is "the first ionization energy of beryllium is greater than that of boron" due to "the 2p electron of boron has a lower penetrating power than the 2s electrons therefore it outweighing the increase in nuclear charge". Students performed scientific conception about 22%. In addition, some students have different conceptions, such as: "the 2s electron of beryllium has a lower penetrating power than the 1s electrons therefore it outweighing the increase in nuclear charge".

The misconceptions probed by the IEDI*M among High School Students

Table 5 lists the misconceptions probed by the IEDI. By addressing to Gurel *et al* (2015) and Kirbulut and Geban (2014), the following information is the rubric was used to indicate the misconceptions probed by high school students:

“(a) Misconception of one-tier was created according to participants’ answers to the first tier of items. When a participant’s answer to the first tier was the misconceptions, it was coded as 1; otherwise, 0.

(b) Misconception of two-tier was based on participant’s answers to the first two-tier of items for each misconception. When a participant’s answer to both the first and second tiers were the misconceptions, it was coded as 1; otherwise, 0.

(c) Misconception of three-tier was produced by considering the participant’s answers to all tiers of items for each misconception. When a participant’s answer to the first two tiers was the misconceptions and when she/he selects ‘sure’ in the third tier, it was coded as 1; otherwise, 0”.

Table 6 presents the percentages of misconceptions for all tiers scores in this study. Accordingly, three-tier tests predict more accurately compared to two-tier and conventional multiple-choice tests about participants’ misconceptions since three-tier tests include two-tier and confidence tier scores. The percentages of misconceptions decrease significantly from one-tier to three-tier scores. This result corroborated the studies conducted by Peşman and Eryılmaz (2010) and Kirbulut and Geban (2014). Table 6 also shows the most misconception has experienced by students, except item 2. The following box summarizes significant common misconceptions are identified (see Figure 1).

CONCLUSIONS AND IMPLICATIONS

This study explores high school students’ understanding and confidence in answering questions about ionization energy. The findings indicated the part of misconceptions about ionization energy, especially for Group 1, 2, period 2, and period 3. For instance, many participants have problem about ionization energy of beryllium versus boron and magnesium versus aluminum as well as silicon versus phosphorus and phosphorus versus sulphur. It was noted that beryllium and boron in period 2, meanwhile magnesium and aluminum in period 3. This study revealed that, in general, a significant number of students did not adequately understand the trend of ionization energy across period 2 and period 3 and the factors influencing it.

Then, if we compare between three-tier test and two-tier test of ionization energy, the

percentages of misconceptions decrease from two-tier to three-tier scores as well as from one-tier to two-tier. This result supported the advantage of using three-tier tests rather than conventional multiple-choice tests. Kirbulut & Geban (2014) documented that “three-tier tests provide more accurate results for students’ misconceptions by differentiating misconceptions from lack of knowledge. In other words, through the conventional or two-tier tests, misconceptions are overestimated since false responses due to lack of knowledge are evaluated as misconceptions”. Thus, by using three-tier test is effective in minimizing misconceptions of ionization energy if compare to two-tier test and one-tier test.

Based on these findings, there are some implications. First, chemistry teachers should be aware that when students are successful on conventional multiple choice tests it does not necessarily reflect their conceptual understanding of chemistry. Therefore, teachers should consider using assessment tools that provide opportunities to probe students’ reasoning and perform confidently. Rationally, increasing students’ interest in chemistry would be also triggered by assessment (Peteva, Makedonski, & Stancheva, 2014). Three tier diagnostic assessments become alternative solutions. Second, the Indonesian government should aware about the chemistry textbook since the most misconception either from textbooks or the pathways from teacher candidate → novice teacher → senior teacher → student. Third, this effort is one of the educational reforms in Indonesia, especially in assessment of science education (Suprpto, 2016).

REFERENCES

1. Atanassova, M. *Chemistry*, **2015**, 24(1), 125-144.
2. Caleon, I. S. & Subramaniam, R. *Int. J. Sci. Educ.*, **2010**, 32(7), 939-961.
3. Cetin-Dindar, A. & Geban, Ö. *Proc. Soc. Behavioral Sci.*, **2011**, 15, 600-604.
4. Chiu, M.-H. *Int. J. Sci. Educ.*, **2007**, 29(4), 421-452.
5. Gurel, D. K., Eryılmaz, A., & McDermott, L. *C. Eur. J. Math. Sci. Tech. Educ.*, **2015**, 11(5), 989-1008.
6. Hestenes, D. & Wells, M. *Phys. Teacher*, **1992**, 30, 159 – 166.
7. Hestenes, D., Wells, M. & Swackhamer, G.

- Phys. Teacher*, 1992, 30, 141 – 158.
8. Kirbulut, Z. D. & Geban, O. *Eur. J. Math. Sci. Tech. Educ.*, 2014, 10(5), 509-521.
 9. Kızılcık, H. S. & Güneş, B. *Hacettepe Univ. J. Educ.*, 2011, 41, 278-292.
 10. Lang, P. F., & Smith, B. C. *J. Chem. Educ.*, 2003, 80(8), 938-946.
 11. Peşman, H., & Eryılmaz, A. *J. Educ. Res.*, 2010, 103, 208-222.
 12. Peterson, R. F., Treagust, D. F., & Garnett, P. J. *Res. Sci. Educ.*, 1986, 16, 40-48.
 13. Peteva, Z., Makedonski, L., & Stancheva, M. *Chemistry*, 2014, 23(1), 73-87.
 14. Sunyono, S., Tania, L., & Saputra, A. *J. Baltic Sci. Educ.*, 2016, 15(6), 452-463.
 15. Suprpto, N. *Asia-Pacific Forum Sci. Learn. Teaching*, 2016, 17(2), Article 8.
 16. Suprpto, N., Chang, T.-S., & Ku, C.-H. *J. Baltic Sci. Educ.*, 2017, 16(1), 7-19.
 17. Suprpto, N., Syahrul, D. A., Agustihana, S., Pertiwi, C. A., & Ku, C.-H. *Chemistry*, 2016, 25(5), 718-731.
 18. Taber, K. S. *Chem. Educ. Res. Practice.*, 2003, 4(2), 149-169.
 19. Taber, K. S., & Tan, K. C. D. *Int. J. Sci. Math. Educ.*, 2007, 5(3), 375-392.
 20. Tan, K-C. D., & Taber, K. S. *Int. J. Sci. Educ.*, 2011, 33(2), 259-297.
 21. Tan, K-C. D., Taber, K. S., Goh, N-G., & Chia, L-S. *Chem. Educ. Res. Practice*, 2005, 6(4), 180-197.
 22. Tan, K-C. D., Taber, K. S., Liu, X., Coll, R. K., Lorenzo, M., Li, J., Goh, N-G., & Chia, L-S. *Int. J. Sci. Educ.*, 2008, 30(2), 263-283.
 23. Thimmappa, B. H. S. *Chemistry*, 2011, 20(5), 39-57.
 24. Toshev, B. V. *Chemistry*, 2010, 19(4), 315-320.
 25. Toshev, B. V. *Chemistry*, 2012, 21(5), 669-683.
 26. Zahariev, A. *Chemistry*, 2015, 24(1), 58-63

Table 1. The main stages in the development of the instrument

Previous Study (Tan <i>et al.</i> , 2005; Taber & Tan, 2007; Tan & Taber, 2011)		This study	
Two-tier		Three-tier	
First-tier	MC (3 options): item 1-3; item 5-10 MC (4 options): item 4	First-tier	MC (2 options): item 1-12
Second-tier	MC (3 options): item 1 and item 2 MC (4 options): item 3, 4, 8, and 10 MC (5 options): item 5, 6, 7, and 9	Second-tier	MC (3 options): item 1 and 2 MC (4 options): item 3 – 12
-		Third-tier	Level of confidence (sure or unsure): all items

Table 2. Participants' demographic data

Demographics		% Senior High School Students (n=118)
Gender	Male	69.49
	Female	30.51
Grade	10	33.90
	11	31.36
	12	34.74

Table 3. Six Levels of Conception (Gurel, Eryilmaz, & McDermott, 2015)

Phenomena (P)	Reasoning (R)	Confidence	Category
First-tier	Second-tier	Third-tier	
True	True	Sure	Scientific conception (SC)
True	False	Sure	False Positive (FP)
False	True	Sure	False Negative (FN)
False	False	Sure	Misconception (MSC)
True	True	Unsure	Lack of Knowledge– Guessing (LKg)
True	False	Unsure	
False	True	Unsure	
False	False	Unsure	Lack of Knowledge– Deficiency (LKd)

Table 4. The percentages of conception of ionization energy among HSSs

Conception level	Item 1	Item 2	Item 3	Item 4	Item 5	Item 6
	Number of students (percentages)					
SC	48(40.68)	72(61.02)	69(58.47)	31(26.27)	50(42.37)	4(3.39)
FP	21(17.80)	28(23.73)	11(9.32)	49(41.52)	28(23.73)	22(18.64)
FN	9(7.63)	6(5.08)	4(3.39)	2(1.69)	8(6.78)	41(34.74)
MSC	35(29.66)	4(3.39)	28(23.73)	22(18.64)	19(16.10)	32(27.12)
LKg	4(3.39)	7(5.3)	4(3.39)	9(7.63)	10(8.47)	14(11.86)
LKd	1(0.85)	1(0.85)	2(1.69)	5(4.24)	3(2.54)	5(4.24)
Conception level	Item 7	Item 8	Item 9	Item 10	Item 11	Item 12
	Number of students (percentages)					
SC	25(21.19)	29(24.58)	14(11.86)	33(27.97)	10(8.47)	26(22.03)
FP	49(41.52)	34(28.81)	27(22.88)	24(20.34)	54(45.76)	20(16.95)
FN	0	2(1.69)	2(1.69)	5(4.24)	6(5.08)	5(4.24)
MSC	35(29.66)	32(27.12)	52(44.07)	30(25.42)	32(27.12)	45(38.47)
LKg	5(4.24)	15(12.71)	10(8.47)	20(16.95)	11(9.32)	12(10.17)
LKd	4(3.29)	6(5.08)	13(11.02)	6(5.08)	5(4.24)	10(8.47)

Note:

1. SC: Scientific Conception; FP: False Positive; FN: False Negative; MSC: Misconception; LKg= Lack of Knowledge-Guessing; LKd= Lack of Knowledge-Deficiency
2. The **bold- italics** means the percentage of this response > 20%, (typical response)

Table 5. The misconceptions probed by the IEDI*M

No	Misconception	Item Choices
1	"Once the outermost electron is removed from the sodium atom forming the sodium ion, the sodium ion will not combine with an electron to reform the sodium atom".	1A1, 1A2
2	"When an electron is removed from the sodium atom, the attraction of the nucleus for the 'lost' electron will not be redistributed among the remaining electrons in the sodium ion".	2B2, 2B3
3	"The sodium atom is a less stable system than the sodium ion and a free electron".	3B2, 3B3, 3B4
4	"After the sodium atom is ionized, less energy is required to remove a second electron from the sodium ion (i.e. the second ionization energy is greater than the first ionization energy)".	4B1, 4B2, 4B3
5	"The first ionization energy of sodium is greater than that of magnesium".	5A1, 5A2, 5A4
6	"The first ionization energy of magnesium is less than that of aluminum".	6B1, 6B2, 6B4
7	"The first ionization energy of sodium is greater than that of aluminum".	7A1, 7A2, 7A3
8	"The first ionization energy of silicon is greater than that of phosphorus".	8A1, 8A2, 8A3
9	"The first ionization energy of phosphorus is less than that of sulphur".	9B1, 9B2, 9B3
10	"The first ionization energy of silicon is greater than that of sulphur".	10A1, 10A2, 10A4
11	"The first ionization energy of lithium is less than that of sodium".	11B1, 11B2, 11B3
12	"The first ionization energy of beryllium is less than that of boron".	12B2, 12B3, 12B4

<i>Some misconceptions</i>	vs	<i>Scientific conceptions</i>
Na < Mg < Al	vs	Na < Mg, Mg > Al, and Na < Al
Be < B	vs	Be > B
Si < P < S	vs	Si < P, P > S, and Si < S

Figure 1. The summarize of significant common misconceptions designed by high school students

Table 6. The percentages of misconceptions for one-tier, two-tier, and three-tier scores

Misconceptions	Percentages of Misconceptions		
	one-tier	two-tier	three-tier
Misconception 1 ^{**)}	39.83*	30.51*	29.66*
Misconception 2	11.02	4.24	3.39
Misconception 3 ^{**)}	28.82*	25.42*	23.73*
Misconception 4	24.58*	22.88*	18.64
Misconception 5	26.27*	18.64	16.10
Misconception 6 ^{**)}	71.19*	31.36*	27.12*
Misconception 7 ^{**)}	33.05*	33.05*	29.66*
Misconception 8 ^{**)}	35.59*	32.20*	27.12*
Misconception 9 ^{**)}	56.78*	55.08*	44.07*
Misconception 10 ^{**)}	35.59*	30.51*	25.42*
Misconception 11 ^{**)}	38.98*	31.36*	27.12*
Misconception 12 ^{**)}	50.85*	46.61*	38.14*

Note * = the percentages of misconceptions > 20%

** = All tiers (one-tier, two-tier, and three-tier) have misconceptions



UTILIZANDO PLOTAGEM DE EQUAÇÃO BASEADA EM ANDROID COMO FERRAMENTAS PARA O ENSINO E APRENDIZAGEM DE ORBITAIS ATÔMICOS



USING ANDROID-BASED EQUATION PLOTTERS AS SUPPORTING TOOLS FOR TEACHING AND LEARNING ATOMIC ORBITALS

TANIA, Lisa; SAPUTRA, Andrian²

Department of Chemical Education, Faculty of Teacher Training and Education, University of Lampung, Bandar Lampung, 35145, Indonesia

**Corresponding author*

email: andriansaputra@fkip.unila.ac.id

Received 23 February 2018; received in revised form 05 April 2018; accepted 06 April 2018

RESUMO

Os estudantes de graduação em Química são obrigados a dominar a teoria da mecânica quântica como o requisito básico para estudar as propriedades da partícula submicroscópica. No entanto, muitos estudos mostraram as dificuldades dos alunos em trazer o conceito de mecânica quântica para o mundo macroscópico e vice-versa. O uso da ferramenta de visualização computacional será muito útil para ensinar e aprender o conceito quântico, especialmente o elétron e seus orbitais atômicos relacionados. Este artigo demonstra algumas das aplicações baseadas no Android como, por exemplo, a calculadora *FuncXY*, *TriPlot 3D Graphing* e *Graphing* para converter, de forma eficaz, rápida e precisa, as funções de onda em várias visualizações orbitais atômicas de hidrogênio. Ao selecionar a coordenada esférica e inserir a equação de onda, esses dispositivos gráficos do smartphone visualizam orbitais atômicos tridimensionais. Os usuários também são fáceis de girar, aplicar zoom e manipular o objeto. Finalmente, estes plotters de fácil utilização são muito recomendados para auxiliar os educadores de química no ensino da mecânica quântica.

Palavras-chave: *Aprendizado baseado em computador, Química quântica, Visualização orbital atômica*

ABSTRACT

Chemistry undergraduate students are required to master the theory of quantum mechanics as the basic requirement to study the properties of the submicroscopic particle. However, many studies showed the students' difficulties to bring the quantum mechanical concept to the macroscopic world and vice-versa. The use of computer visualization tool will very useful for teaching and learning the quantum concept, especially electron and its related atomic orbitals. This technological report paper demonstrates some of the Android-based applications i.e *FuncXY*, *TriPlot 3D Graphing*, and *Graphing calculator* to effectively, quickly, and accurately convert wave functions into various hydrogen atomic orbital visualizations. By selecting spherical coordinate and entering wave equation, these smartphone graphical devices visualize three-dimensional atomic orbitals. Users are also easy to rotate, zoom and manipulate the object. Finally, these user-friendly plotters are very recommended to assist chemistry educators in teaching quantum mechanics.

Keywords: *Computer-Based Learning, Quantum Chemistry, Atomic Orbital Visualization*

INTRODUCTION

The theory of quantum mechanics (QM) is a necessary topic in the chemistry curriculum at the University level. Generally, this topic provides the theoretical basis to study of electrons behaviors in atoms and molecules. Students are introduced to postulates, Schrödinger equations, quantum states, orbitals, symmetry, etc. (Atkins & Paula, 2010; Mortimer, 2008; McQuarrie, 1983). Eventually, the QM concept can be applied to explain various phenomena and core concepts in chemistry.

The problem is that learning this topic brings students to the dilemma of the mode of thinking and reasoning from macroscopic world to QM context and vice-versa (Kalkanis, Hadzidaki, & Stavrou, 2003). As also revealed by Singh, sources of major difficulties in learning QM are the abstractness, paradigms, and complex mathematical intuitions, as well as a far-reaching gap to our everyday life (Singh, 2005). Furthermore, guiding students to understand the physical meaning of equations becomes challenges for chemistry teachers. They are required to use various learning strategies and innovations that conform to the characteristics of subject matter.

Teaching QM using traditional methods lead to inconsistent learning and generally fail to configure a comprehensive understanding to the students (Hadzidaki, 2008). In particular, it has been proved that teachers' inappropriate ways of introducing subatomic phenomena lead to the mixing of concepts between classical physics and quantum mechanics (Millar, 1999). Consequently, instructors should avoid traditional method in teaching QM (Ozcan & Gercek, 2015; Müller & Wiesner, 2002). To improve students' understanding and overcome misconceptions associated with QM, Singh suggested that instructors combine computer-based visualization with research-based pedagogical strategies (Singh, Belloni, & Christian, 2006). Graphical visualization softwares can be very effective tools in bridging the theoretical aspects of QM and physical phenomena. They can be applied in the classroom as supplements to lectures or outside the class as homework or as self-study tool by students (Saputra et al., 2015; Singh, 2005).

Teaching QM in chemistry cannot be separated from visual representations of various

forms of orbital as an interpretation of the Schrödinger wave equation. An orbital itself is the square of a wave function that provides information about the probability finding of electrons in an atom. It will be hard to grasp the physical meaning of wave function without knowledge of the visual form of the orbital. However, physical chemistry teachers often have some difficulties in demonstrating the forms of hydrogen atomic orbitals from its corresponding wave function. Most teachers prefer to display only the implication of the orbital shapes on the chemical systems than the wave function and its relation to the orbitals character (Chung, 2013).

Based on the aforementioned theoretical background, this paper informs some Android-based graphical visualization softwares i.e *FuncXY* (Ammeraal, 2017), *TriPlot 3D Graphing* (Seriocoon, 2017), and *Graphing Calculator* (Stephens, 2017), as learning aids concerning to the 3D plotting of orbitals from its corresponding wave equation. Supported by the widespread use of Android smartphones among students, authors believe the use of these tools will support student learning performance inside and outside the classroom.

EXPERIMENTAL

Wave Equation

The complete wave function, in spherical polar coordinates, is composed of radial, $R(r)$, and angular, $Y(\theta, \phi)$, parts. The radial part determines the size of the orbital, whereas the angular part determines the shape and orientation of orbitals. Then, the square of the combination of each part represents the orbitals image correctly. However, using the complete wave equation is discouraged for educational purposes because a fairly complicated radial part will make it hard for students to plot orbital. Therefore, it would be easier for students to use only the angular equations without a significant difference to the resulted orbital image. Hence, the use of Android-based plotter in this paper focuses on the angular part by explaining some limitations on the image. The forms of wave functions for hydrogen atomic orbitals is not presented here and it can be found in many quantum chemistry books (Atkins & Paula, 2010; Mortimer, 2008; McQuarrie, 1983).

FuncXY

FuncXY is launched and a window with four coordinate options appeared. Select spherical, checklist on show axes option, and click ok to launch a new window for entering equations. Set the angle range $0 \leq \theta \leq 2\pi$ and $0 \leq \varphi \leq \pi$, then write the desired equation (see Supplementary Material). In some plotters, the range of θ and φ angle could be different depending on assumptions applied for this angle. The same angle range is found in FuncXY and TriPlot 3D Graphing, but not for Graphing calculator that used $0 \leq \theta \leq \pi$ and $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Finally, by a simple click on a green checklist icon, an orbital image appeared. Visualization of the d_z^2 orbital is shown in Figure 1(a).

TriPlot 3D Graphing

In the TriPlot 3D Graphing main window, click on the Function Type icon and choose polar coordinate. Fill the equation in TriPlot 3D Graphing code (See Supplementary Material), set the grid points to 200, and one click on the plot graph to visualize the orbital. Plotting d_{xz} orbital using TriPlot 3D Graphing is shown in Figure 1(b).

Graphing Calculator

Activate Graphing calculator and click on 3D Graph to work on three-dimensional visualization. Select the spherical according to the desired coordinates and fill the equations using Graphing Calculator code. Click ok and the program will spontaneously display the 3D image of the d_{yz} orbital as shown in Figure 1(c).

LIMITATION

Many researchers have shown the weaknesses of visualization software in presenting the orbital isosurface (Ogryzlo & Porter, 1963; Ramachandran & Kong, 1995; Rhile, 2015). Isosurfaces are the standard shape used for orbitals visualization that is surface of the wave function with a constant value of ψ or ψ^2 (or $\psi^*\psi$) (Rhile, 2015). Detailed description and visualization of accurate orbital isosurface have shown by Rhile (2015). Despite its drawbacks, these softwares provide many advantages to support the students' learning activities in the classroom such as: free distributed, user-friendly and real-time plotting.

Therefore, these Android-based equation plotters facilitate teachers and students especially those who do not have specific skills in coding or scripting to keep visualizing the orbital from its wave function.

CONCLUSION

This paper informed some plotters integrated with Android Smartphone, named FuncXY, TriPlot 3D Graphing, Graphing calculator, that applicable for quick and real-time visualization of hydrogen atomic orbital. All the softwares is user-friendly to perform in teaching and learning orbital in the classroom.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Material with detailed description of the square of the angular wave function, $|Y_{(\theta,\phi)}|^2$, for hydrogen atomic orbitals ($s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_z^2$) are available in a form ready for input to FuncXY, TriPlot 3D Graphing, and Graphing calculator.

ACKNOWLEDGEMENTS

Many thanks to Mr. Fajar Arrasyid, a Graduate Students of Chemical Education, the University of Lampung for his contribution in producing the high-quality pictures in this manuscript.

REFERENCES

1. Atkins, P. W. & Paula, J. D. (2010). *Physical Chemistry, 9th ed.* Madison Avenue, NY: W. H. Freeman.
2. Mortimer, R. G. (2008). *Physical Chemistry, 3rd ed.* Burlington, MA: Elsevier Academic Press.
3. McQuarrie, D. A. (1983). *Quantum Chemistry.* Sausalito, CA: University Science Books.
4. Kalkanis, G., Hadzidaki, P., & Stavrou, D. (2003). An Instructional Model for a Radical Conceptual Change Towards Quantum Mechanics Concepts. *Science Education.* 87, 257-280.
5. Singh, C. (2005). Transfer of Learning in Quantum Mechanics. *Physics Education Research Conference.* New York: AIP Publishing.
6. Hadzidaki, P. (2008). 'Quantum Mechanics' and 'Scientific Explanation' an Explanatory

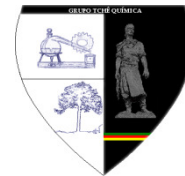
- Strategy Aiming at Providing 'Understanding'. *Science & Education*, 17, 49-73.
7. Millar, R. (1999). Proceedings of the 2nd International Conference of the ESERA: *Research in Science Education: Past, Present, and Future*. Leeds, England: ESERA.
 8. Ozcan, O. & Gercek, C. (2015). *Procedia - Social and Behavioral Sciences: 7th World Conference on Educational Sciences (WCES-2015)*. The Netherlands: Elsevier.
 9. Müller, R. & Wiesner, H. (2002). Teaching Quantum Mechanics on an Introductory Level. *American Journal of Physics*, 70, 200-209.
 10. Singh, C., Belloni, M., Christian, W. (2006). Improving Students' Understanding of Quantum Mechanics. *Physics Today*, 59(8), 43-49.
 11. Saputra, A., Canaval, L. R., Sunyono, Fadiawati, N., Diawati, C., Setyorini, M., Kadaritna, N., & Budi Kadaryanto, K. (2015). Visualizing Three-Dimensional Hybrid Atomic Orbitals Using Winplot: An Application for Student Self Instruction. *Journal of Chemical Education*, 92, 1557-1558.
 12. Chung, W. C. (2013). Three-Dimensional Atomic Orbital Plots in the Classroom Using Winplot. *Journal of Chemical Education*, 90, 1090-1092.
 13. Ammeraal, L. Android Apps Store Webpage. <https://play.google.com/store/apps/details?id=am.graphics.funcxy&hl=en> (accessed Mei 2017).
 14. Seriocon. Android Apps Store Webpage. <https://play.google.com/store/apps/details?id=com.seriocon.triplot&hl=en> (accessed Mei 2017).
 15. Stephens, P. Android Apps Store Webpage. <https://play.google.com/store/apps/details?id=stephenssoftware.graphiccalculator&hl=en> (accessed Mei 2017).
 16. Ogrzyzlo, E. A. & Porter, G. B. (1963). Contour Surfaces for Atomic and Molecular Orbitals. *Journal of Chemical Education*, 40, 256-261.
 17. Ramachandran, B. & Kong, P. C. (1995). Three-Dimensional Graphical Visualization of One-Electron Atomic Orbitals. *Journal of Chemical Education*, 72, 406-408.
 18. Rhile, I. J. (2015) Comment on "Visualizing Three-Dimensional Hybrid Atomic Orbitals Using Winplot: An Application for Student Self Instruction". *Journal of Chemical Education*, 92, 1973-1974.
 19. Rhile, I. J. (2014). Visualization of a Large Set of Hydrogen Atomic Orbital Contours Using New and Expanded Sets of Parametric Equations. *Journal of Chemical Education*, 91, 1739-1741.



Figure 1. Visualization of orbital (a) d_z^2 in FuncXY, (b) d_{xz} in TriPlot 3D Graphing, dan (c) d_{yz} in Graphing calculator



SEMENTES DE CHIA (*Salvia hispanica* L.) COMO UM AGENTE NA PREVENÇÃO, TRATAMENTO E CONTROLE DE ALGUMAS DOENÇAS CRÔNICAS: UMA REVISÃO



CHIA SEEDS (*Salvia hispanica* L.) AS AN AGENT IN THE PREVENTION, TREATMENT AND CONTROL OF SOME CHRONIC DISEASES: A REVIEW

NASCIMENTO, Sabrina Sampaio do¹; ANDRADE JÚNIOR, Francisco Patricio de^{1*}; ALVES, Thiago Willame Barbosa¹; MENEZES, Maria Emília da Silva¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, Departamento de Farmácia, Olho D'água da Bica S/N, cep 58175-000, Cuité – PB, Brasil
(fone: +55 84 8135-4272)

* Autor correspondente
e-mail: juniorfarmacia.ufcg@outlook.com

Received 02 December 2017; received in revised form 29 March 2018; accepted 06 April 2018

RESUMO

A semente de Chia (*Salvia hispanica* L.), originária do México, se enquadra no grupo dos cereais, sendo considerado um alimento funcional. Sua composição físico-química e propriedades nutricionais a transformam em uma significativa fonte de fibras, carboidratos, proteínas, minerais, aminoácidos essenciais, antioxidantes e é rica em ácidos graxos poliinsaturados (PUFA's). O estudo objetivou reunir informações que relacionem a composição de semente de Chia com a prevenção, tratamento e controle de algumas patologias, como obesidade, dislipidemia, doença cardiovascular e diabetes. Este estudo de revisão utilizou as bases de dados Medline/Pubmed, Lilacs, Scielo, acervo bibliográfico da Universidade Federal de Campina Grande e materiais dos comitês nacionais e internacionais de saúde, dos artigos publicados nos últimos 20 anos. Foram encontrados 60 referências, dos quais 43 foram incluídos neste estudo, excluindo apenas os que não tinham aspectos relevantes sobre o tema proposto. Portanto, ao adicionar sementes de Chia à dieta, é possível notar uma melhora em parâmetros como pressão arterial (PA), perfil lipídico, índice glicêmico (IG), aumento da sensação de saciedade e retardo do esvaziamento gástrico, que são indicadores diretos dessas doenças e consequentemente da qualidade de vida. Assim, a semente de Chia é apenas um auxiliar, sendo também necessários hábitos de vida saudáveis.

Palavras-chave: *Qualidade de vida, Alimento funcional, Doenças crônicas.*

ABSTRACT

The seed of Chia (*Salvia hispanica* L.), originating in Mexico, is included in the cereals group, is considered a functional food. Its physicochemical composition and nutritional properties make it a significant source of fiber, carbohydrates, proteins, minerals, essential amino acids, antioxidants and is rich in polyunsaturated fatty acids (PUFAs). The objective of this study was to gather information that relates Chia seed composition to the prevention, treatment and control of some pathologies, such as obesity, dyslipidemia, cardiovascular disease and diabetes. This review study used the databases Medline/Pubmed, Lilacs, Scielo, a bibliographic collection of the Federal University of Campina Grande and materials from the national and international health committees, from articles published in the last 20 years. Sixty references were found, of which 43 were included in this study, excluding only those that did not have relevant aspects of the proposed theme. Therefore, when adding Chia seeds to the diet, it is possible to notice an improvement in parameters such as blood pressure (BP), lipid profile, glycemic index (GI), increased satiety sensation and delayed gastric emptying, which are direct indicators of these diseases And consequently the quality of life. Thus, Chia seed is only an auxiliary, and healthy living habits are also necessary.

Keywords: *Quality of life, Functional Food, Chronic Diseases.*

INTRODUÇÃO

A Chia, *Salvia hispanica* L., planta nativa do sul do México, é conhecida como um "alimento funcional" por possuir em sua composição componentes que proporcionam benefícios a saúde contra doenças crônicas e degenerativas e foi usada pelos antigos astecas como remédio e suplemento alimentar para dar-lhes energia, resistência e força. Esta planta possui como semente a Chia que se caracteriza por ter sabor agradável que pode ser facilmente incorporado em uma variedade de produtos cozidos ou apenas polvilhado sobre iogurte, salada, sopa, etc, permitindo maior atratividade comercial (LEE, 2009; MONROY-TORRES *et al.*, 2008; VUKSAN *et al.*, 2007).

A semente pode ser comercializada integralmente, moída ou em forma de óleo. Ambos derivados, independente da forma, são tidos como ricas fontes de minerais, aminoácidos essenciais e ômega 3, sendo frequentemente enaltecido seu potencial em prevenir doenças cardiovasculares e diabetes, além de auxiliar na perda de peso, porém o óleo da Chia, propriamente dito, não possui as mesmas propriedades da semente, devido apresentar baixas concentrações de fibras, proteínas e demais componentes quando comparados as grandes quantidades encontradas na semente (GUEVARA-CRUZ *et al.*, 2011; IXTAINA *et al.*, 2011).

A semente de Chia detém composição nutricional de grande interesse por apresentar alto teor de antioxidantes, proteínas, fibras, vitaminas e minerais, destacando-se o cálcio, potássio, ferro, cobre, manganês e zinco. Além de ser a maior fonte natural dos ácidos graxos essenciais, ômega-3 e ômega-6, é livre de micotoxinas e não contém glúten (ALI *et al.*, 2012; BUENO *et al.*, 2010).

A presença destes ácidos graxos poliinsaturados na semente aumenta o interesse pelo estudo de sua composição e, ainda busca alternativas para sua utilização na alimentação, não apenas na forma *in natura*, mas para obtenção de produtos alimentícios enriquecidos (GANZAROLI; TANAMATI; SILVA, 2012).

Devido à presença de fibra solúvel em sua composição, a Chia em contato com água, forma uma espécie de gel conhecido como mucilagem. Este gel, quando ingerido, produz uma barreira física, que divide as enzimas

digestivas dos carboidratos, isto faz uma lenta conversão de carboidratos em açúcar. Assim, tende a fazer uma digestão lenta e a manter os níveis de açúcar no sangue, os quais podem ser úteis na prevenção e controle da diabetes e da obesidade (TOSCO, 2004).

O fato da Chia ser uma excelente fonte de fibra dietética, torna-a um alimento com características benéficas para o metabolismo humano, referindo-se à sua capacidade de redução do risco de doenças do trato gastrointestinal, de doenças cardiovasculares e dos níveis de colesterol no sangue (RAMOS, 2013).

Visto que, com as atuais altas taxas de obesidade e suas complicações, cada vez mais atenção tem sido dada ao controle da ingestão de alimentos como uma medida preventiva. Já que, componentes de Chia podem existir em proporções e quantidades favoráveis para aumentar a saciedade, por conter 34 % de fibra dietética. Tal nutriente implica em sensações de fome reduzidas e menor risco de obesidade. Inclusive, o tipo de gordura presente no grão foi avaliado como saciante. Além disso, este grão é excepcionalmente rico em cálcio, em que, o cálcio intracelular tem um papel regulador no metabolismo da gordura, influenciando processos que contribuem para a regulação do apetite. Por último, Chia contém uma proporção significativa de proteína, o macronutriente mais saciante (LEE, 2009).

Contudo, dados clínicos preliminares mostram que a Chia reduz a glicemia pós-prandial, suprime o apetite, reduz a circunferência da cintura e afeta fatores de risco cardiovasculares adicionais, sugerindo seu potencial como alimento funcional no controle do peso (CHOVELA, 2011).

Tem sido demonstrado uma relação entre uma dieta altamente nutritiva e boa saúde, com uma redução do risco de doenças crônicas (KANDALL *et al.*, 2008). Como resultado, o estudo de alimentos funcionais tem ganhado destaque para a promoção de efeitos benéficos para a saúde (SARGI *et al.*, 2013).

Diante das diversas propriedades benéficas apresentadas pelas semente de Chia, o presente estudo teve como objetivo realizar um levantamento bibliográfico acerca dos efeitos da semente de Chia como um agente na prevenção, tratamento e controle da obesidade, dislipidemia, doença cardiovascular e diabetes mellitus.

DESENVOLVIMENTO

2.1. Tipo de Pesquisa

Trata-se de uma pesquisa bibliográfica, onde foram empregadas informações oriundas de livros, artigos científicos, teses e dissertações. Nessa pesquisa foram desenvolvidos objetivos que proporcionarão uma visão geral acerca da relação do consumo de sementes de Chia (*Salvia hispanica* L.) como um agente na prevenção, tratamento e controle de algumas doenças crônicas.

2.2. Local da Pesquisa

O estudo foi realizado através de acesso disponível via internet e no acervo da biblioteca da Universidade Federal de Campina Grande, Campus de Cuité – PB (UFCG).

2.3. Procedimentos de Pesquisa

Foi realizada uma revisão da literatura de forma sistemática, nas bases de dados *Medline/Pubmed*, *Lilacs*, *Scielo* e dos comitês nacionais e internacionais de saúde, dos artigos publicados nos últimos 20 anos, abordando Sementes de Chia (*Salvia hispanica* L.) como um agente na prevenção, tratamento e controle de algumas doenças crônicas. Os seguintes termos de pesquisa (palavras-chaves e delimitadores) foram utilizados em várias combinações: 1) Chia; 2) *Salvia hispanica*; 3) Ácidos graxos poliinsaturados; 4) Obesidade; 5) Dislipidemia; 6) Doenças cardiovasculares; 7) Diabetes. A pesquisa bibliográfica incluiu artigos originais, artigos de revisão, dissertações, editoriais e diretrizes escritos nas línguas inglesa, espanhola e portuguesa, sendo selecionados de acordo com os critérios do Centro Oxford de Evidência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Chia, que costumava ser a principal cultura alimentar dos povos indígenas do México e Guatemala, é agora amplamente cultivada e comercializada pelo seu conteúdo de ômega-3 e propriedades antioxidantes, tendo o seu cultivo não limitado apenas para as Américas, mas também se estende a outras áreas, como Austrália e Sudeste da Ásia, já em relação ao seu cultivo no Brasil ainda é recente e é por esse

motivo que são poucas as informações contidas na literatura em relação às práticas, exigências nutricionais e manejo da cultura nos climas e solos brasileiros (MIGLIAVACCA *et al.*, 2014; ALI *et al.*, 2012).

Como representado na Tabela 1, a semente de Chia detém composição de elevado valor nutricional, contendo proteína vegetal, fibras (sendo 5,7% solúveis e 24,3% insolúveis), lipídeos (destacando-se os ácidos graxos poliinsaturados), e antioxidantes, entre outros nutrientes (RAMOS, 2013). No caso específico dos lipídeos, 64% dele, é composto de ácidos graxos essenciais, ômega-3 e ômega-6, ambos ajudam a melhorar o metabolismo humano, ao lado que controla os níveis de colesterol e triglicérides, promovendo um efeito cardioprotetor. Além disso, a semente de Chia é rica em vitaminas do complexo B, fósforo, cálcio, potássio, cobre, manganês e zinco, e contém muito pouco sódio (MANUEL, 2011).

Estes nutrientes naturais, que são abundantes em Chia, podem agir de forma aditiva ou sinérgica para promover a perda de peso e, conseqüentemente, agir como uma ferramenta para o controle do diabetes e proteção cardiovascular (CHOVELA, 2011).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) define sobrepeso e obesidade como o acúmulo de gordura anormal ou excessiva que podem prejudicar a saúde. Em 2014, 39% de adultos com 18 anos ou mais (cerca de 1,9 bilhões de pessoas), estavam acima do peso, sendo que cerca de 13% da população mundial adulta era considerada obesa (OMS, 2015).

Um levantamento realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), indicou que cerca de 82 milhões de pessoas apresentaram o Índice de Massa Corporal (IMC) igual ou maior do que 25 kg/m², ou seja, na faixa de sobrepeso e obesidade. Entre crianças, estaria em torno de 15%. Esses dados traduzem a urgência de se pensar em políticas públicas adequadas à prevenção, tratamento e controle do sobrepeso e obesidade (ABESO, 2015).

A obesidade é uma epidemia crescente em todo o mundo, para o diagnóstico, o parâmetro utilizado é o do IMC, calculado dividindo-se o peso (em quilogramas) pela altura (em metros), pois fornece a medida de nível de

população mais útil de sobrepeso e obesidade (CHOVELA,2011).

Além do IMC, é importante considerar a distribuição da gordura corporal. O acúmulo excessivo de gordura na região abdominal está relacionado à deposição de tecido adiposo nas vísceras, sendo que a obesidade visceral está mais fortemente ligada a fatores de risco cardiovasculares: hiperglicemia, elevação dos níveis séricos de Triglicérides (TG), apolipoproteína B e Lipoproteínas de Baixa Densidade (LDL) e diminuição dos níveis de Lipoproteínas de Alta Densidade (HDL) (LINHARES *et al.*,2012).

A obesidade é fator de risco para uma série de doenças. O obeso tem mais propensão a desenvolver problemas como hipertensão, doenças cardiovasculares (DCV), diabetes (DM) tipo 2, entre outras. São muitas as causas da obesidade. O excesso de peso pode estar ligado ao patrimônio genético do indivíduo, a maus hábitos alimentares ou, por exemplo, a disfunções endócrinas (ABESO,2015).

A prevalência da obesidade tem crescido rapidamente e representa um dos principais desafios de saúde pública (COUTINHO, 2005). Pois, está fortemente associada com o aumento da mortalidade e várias co-morbidades, incluindo as DCV e aumento do risco de DM tipo 2, além de estar associada a uma redução da qualidade de vida em geral (HOEHR *et al.*, 2014).

Nas sociedades de hábitos ocidentais, o consumo calórico tem derivado predominantemente de alimentos processados, de alta densidade energética, com elevados teores de lipídios e carboidratos. Em grande parte este aumento do consumo calórico parece dar-se devido ao crescimento progressivo das porções de alimentos ao longo das últimas décadas (COUTINHO, 2005). Assim, uma abordagem intervencionista pode influenciar vários mecanismos de controle envolvidos na regulação do apetite e da ingestão de alimentos, podendo oferecer um meio eficaz para ajudar com perda de peso (CHOVELA,2011).

Uma pequena perda de peso constante, cerca de 5 - 10 % do peso corporal inicial, pode melhorar substancialmente a obesidade e seus fatores de risco. A terapia para os indivíduos com sobrepeso e obesidade tem como objetivo reduzir a gordura corporal total, para atingir e manter um peso corporal saudável por um longo prazo (TUOMILEHTO *et al.*, 2001).

A terapia dietética, bem como aumento da atividade física, com o objetivo de alcançar o equilíbrio energético neutro ou negativo continua a ser uma intervenção fundamental no tratamento da obesidade (CHOVELA,2011). Seguindo a recomendação das diretrizes, uma dieta planejada para criar um déficit de 500 a 1.000 kcal/dia, é parte integrante de qualquer terapia destinada a alcançar uma perda de peso saudável de 0,5 – 1,0 kg/semana (LAU *et al.*,2007).

Como a Chia é uma das mais ricas fontes naturais de fibra dietética, que influencia a saciedade por vias metabólicas bem como, possivelmente por estimular a secreção de hormônios intestinais que sinalizam a saciedade, o consumo de fibra solúvel, também retarda o esvaziamento gástrico, criando uma sensação de saciedade durante um período mais longo de tempo (LEE, 2009), enquanto que a gordura poliinsaturada, o tipo de gordura mais abundante na Chia, mostrou um aumento de saciedade pós-refeição maior do que outros tipos de gordura. Isto pode ser atribuído para a teoria de que o grau de saturação da gordura parece afetar a saciedade.

Estudos observaram os efeitos sobre o apetite de três tipos de gordura – monoinsaturados, poliinsaturados (a mais abundante na Chia) e gorduras saturadas – incorporados em uma refeição foram examinados e resultaram em aumento ao máximo da saciedade pós-refeição. Além disso, Chia contém uma proporção significativa de proteína, o mais saciante dos macronutrientes, além de ser rico em cálcio, um mineral envolvido na perda de peso (LAWTON *et al.*,2000).

Por ter um alto teor de proteína, a Chia após ter sido consumida, é facilmente digerida e assimilada, o que garante ser facilmente absorvida pelo organismo, utilizando-se a sua proteína e outros nutrientes em diferentes tecidos e células do corpo (MEINERD; PEIRETTI, 2007).

Vários estudos sugeriram que as dietas que são ricas em proteínas podem aumentar a perda de peso total e, mais especificamente, aumentar a percentagem de perda de gordura. Assim, dietas ricas em proteínas também podem ser benéficas para a manutenção da perda de peso (PADDON-JONES *et al.*, 2008).

Uma vez que, a qualidade da proteína, expresso como um Índice de Eficiência de Proteínas (PER) depende da percentagem de

proteína que é susceptível de ser utilizado pelo corpo, a Chia demonstrou ter um PER de 91%, o que é mais elevada do que a da proteína de soja (CHOVELA,2011).

Um estudo demonstra uma melhoria insignificante na porcentagem de gordura corporal e circunferência da cintura após 12 semanas de suplementação com Chia. Porém, mostra uma tendência para a melhoria da HbA1c, glicemia de jejum e insulina, em pacientes com sobrepeso e obesos com DM tipo 2. Contudo, dada a sua composição única, *Salvia hispanica* L. (Chia) pode vir a ser um alimento funcional, podendo agir de forma aditiva ou sinérgica para promover efeitos positivos sobre o gasto de energia e saciedade, consequentemente a perda de peso (CHOVELA,2011).

Dislipidemia é definida como distúrbio que altera os níveis séricos dos lipídeos (gorduras). As alterações do perfil lipídico podem incluir colesterol total alto, triglicerídeos (TG) alto, colesterol de lipoproteína de alta densidade baixo (HDL-c) e níveis elevados de colesterol de lipoproteína de baixa densidade (LDL-c). Em consequência, a dislipidemia é considerada como um dos principais determinantes da ocorrência de doenças cardiovasculares (DCV) e cerebrovasculares, dentre elas aterosclerose (espessamento e perda da elasticidade das paredes das artérias), infarto agudo do miocárdio, doença isquêmica do coração (diminuição da irrigação sanguínea no coração) e AVC (derrame) (BRASIL,2011).

De acordo com o tipo de alteração dos níveis séricos de lipídeos, a dislipidemia é classificada como: hipercolesterolemia isolada, hipertrigliceridemia isolada, hiperlipidemia mista e HDL-c baixo, isolada ou associada com aumento do colesterol e/ou de triglicérides (XAVIER *et al.*, 2013).

As lipoproteínas plasmáticas são particularmente importantes na avaliação dos pacientes dislipidêmicos. Uma vez que, a lipoproteína A consiste em uma partícula rica em colesterol LDL, sendo um fator de risco para doença aterosclerótica prematura em adultos (PIRES *et al.*, 2015). A elevação dos níveis de triglicérides e a redução dos níveis de HDL-colesterol, são os padrões mais comumente observados na dislipidemia (PINHO *et al.*, 2015).

Contudo, os ácidos graxos ω -3 podem contribuir para uma redução dos níveis de

lipídeos séricos, pois diminuem a produção de Lipoproteínas de Muito Baixa Densidade (VLDL), reduzindo predominantemente os níveis de triglicerídeos, e também modificam o metabolismo das prostaglandinas, levando a formação de produtos com ação antiinflamatória e de menor potencial pró-trombótico. Além disso, melhoram a função endotelial e possuem ação antiarrítmica. Os ácidos graxos ω -3, obtidos a partir do óleo de peixe – Ácido Eicosapentaenóico (EPA) e Ácido Docosa-hexaenóico (DHA) – possuem efeito redutor de triglicerídeos, além de sugerir benefícios na prevenção secundária da doença arterial coronariana (IZAR *et al.*,2011).

Os ácidos graxos ω -3 (especialmente EPA e DHA) exibem efeitos hipolipidêmicos por suprimir a síntese e secreção de lipídeos hepáticos enquanto induz metabolismo hepático e a oxidação dos ácidos graxos do músculo esquelético. O ω -3, Ácido Alfa Linolênico (ALA), o principal ácido graxo presente na semente de Chia, pode ser convertido para cadeia longa de ω -3 (principalmente a EPA) no fígado. A eficácia dessa bioconversão pode determinar seu efeito sobre os lipídios plasmáticos (CHICCO *et al.*,2009; BURDGE;CALDER, 2005).

Além disso, o alto teor de fibra solúvel da semente de Chia também pode auxiliar na redução dos níveis de colesterol no plasma, tendo sido comprovado o efeito hipocolesterolêmico de fibra dietética através de experimento em ratos e em outros roedores. Assim, tanto a conversão de ALA em EPA bem como o teor de fibra solúvel das sementes de Chia poderia ser possíveis mecanismos envolvidos na redução da hipercolesterolemia (BURDGE;CALDER, 2005).

Tanto a quantidade absoluta de ALA como a razão de LA:ALA na dieta, influenciam na conversão de ALA em EPA como um resultado da competição entre os ácidos graxos ω -6 e ω -3 para a dessaturação, uma vez que reduz os níveis de LA dessaturase D6, ademais foi observado que os efeitos máximos hipotriacilglicerolêmicos e hipocolesterolêmicos foram observados em ratos, sugerindo que o efeito de ALA pode ser devido a um aumento de ácidos graxos de cadeia longa – como ω -3 – em lipídeos de membrana (CHICCO *et al.*,2009).

Contudo, foi observado que ratos alimentados com Chia mostraram uma diminuição significativa no teor de triglicerídeos, um aumento significativo no teor de colesterol

HDL e colesterol total significativamente menor quando comparada ao controle (AYERZA;COATES, 2005).

Portanto, benefícios com a suplementação de fibras e alimentos funcionais podem auxiliar na redução do colesterol plasmático (IZAR *et al.*,2011). Uma vez que, a semente de Chia é considerada uma das mais ricas fontes botânicas de ALA, além de ser um alimento funcional rico em fibras solúveis e insolúveis (CHICCO *et al.*,2009).

Doença cardiovascular é um termo genérico usado para descrever distúrbios que afetam o coração ou os vasos sanguíneos, e inclui a doença cardíaca coronária, Acidente Vascular Encefálico (AVE), hipertensão, entre outras (OMS, 2015).

A maioria destes problemas crônicos se dá em virtude da idade avançada, dietas ricas em gordura, tabagismo, obesidade, sedentarismo e fatores relacionados (BATTISTION; PEREIRA, 2013). Porém, algumas consequências de doenças cardiovasculares podem ser episódios agudos, como infartos do miocárdio ou AVE, que ocorrem com a obstrução súbita de um vaso que irriga o coração ou o cérebro (OMS, 2015).

Segundo a OMS (2015), DCV é a primeira causa de morte a nível mundial. Estima-se que em 2012 foram 17,5 milhões de mortes por DCV, sendo principal causa de mortes de doenças não transmissíveis (DNT), isso representa 31% de todas as mortes globais. Dessas mortes, estima-se que 7,4 milhões foram devido à doença cardíaca coronária e 6,7 milhões foram devido a acidente vascular encefálico.

Há um consenso crescente entre os cientistas, de que a redução de calorias a partir de fontes de lipídeos é importante no controle da doença coronariana. Além disso, há cada vez mais evidências de que ω - 3 PUFA's, tais como o ácido graxo α -linolênico, desempenha um papel na redução da doença coronária (BATTISTION; PEREIRA, 2013).

Segundo estudos, a presença destes ácidos na dieta dos indivíduos propicia uma diminuição na incidência de doenças cardiovasculares (GANZAROLI; TANAMATI; SILVA, 2012). Sendo estes, considerados estritamente essenciais, porque não podem ser sintetizados no organismo humano, por conseguinte, tem de ser obtida através da dieta (SARGI *et al.*, 2013). Como um exemplo, o aumento do consumo da ω - 3 PUFA foi

mostrado para reduzir a doença cardíaca coronária (AYERZA;COATES, 2006; AYERZA;COATES *et al.*, 1999).

De acordo com Ganzaroli, Tanamati e Silva (2012), as sementes de Chia são ricas em ácidos graxos poliinsaturados, particularmente os ácidos linolênico (54-67%) e linoléico (12-21%) que representam grandes benefícios para a saúde humana e animal.

Pesquisas, realizadas com animais e humanos, mostram que os ácidos graxos ω -3 (ALA, EPA e DHA) podem reduzir os fatores de riscos para desenvolvimento de doenças cardiovasculares (TRAMONTE *et al.*,2013). Em uma revisão sistemática, ALA diminui significativamente as concentrações de fibrinogênio, esta redução poderia conduzir a uma diminuição na doença cardíaca coronária (VUKSAN *et al.*, 2007). Assim sendo, o óleo de Chia se enquadra entre as melhores fontes de ALA, porém, é ainda pouco avaliado cientificamente (TRAMONTE *et al.*,2013).

Em um estudo de suplementação a longo prazo com Chia, houve uma redução da pressão arterial sistólica (PAS) de $6,3 \pm 4$ mmHg, apesar de 9 a 20 participantes continuarem com o tratamento farmacológico com anti-hipertensivos, os quais não foram alterados ao longo do estudo. Bem como, fatores de risco para DCV – proteína C-reativa de alta sensibilidade (hs-CRP) (mg/l) em $40 \pm 1,6\%$, e fator de Von Willebrand (FvW) por $21 \pm 0,3\%$, foram atenuadas além da terapia habitual (aspirina em baixas doses). Além disso, não houve efeitos adversos e as funções hepática e renal, coagulação e o tempo de hemorragia foram normais. Também não foram observados efeitos adversos sobre a glicemia de jejum, A1C, ou colesterol LDL, ao contrário de estudos anteriores, com altas doses de ω -3 PUFA's em indivíduos com diabetes (VUKSAN *et al.*, 2007).

Numerosos estudos epidemiológicos têm demonstrado uma associação entre o consumo de alimentos ricos em antioxidantes, com menor risco de mortalidade por eventos cardiovasculares (CHOVELA,2011). A Cambridge Heart Study Association, em um estudo de intervenção, relatou que o consumo de vitamina E, um antioxidante solúvel em gordura, reduziu o risco de eventos DCV relatados, incluindo infarto do miocárdio não-fatal (STEPHENS *et al.*, 1996).

O extrato da semente de Chia por água e

metanol, uma vez triturado mostrou uma forte atividade antioxidante. Dentre os antioxidantes extraídos está o flavonol que tem demonstrado in vitro atividade antioxidante, antiplaquetária, anti-inflamatório, antimutagênico e antiviral. Sendo que estudos epidemiológicos indicam que um alto nível de consumo de alimentos e bebidas ricos em flavonol podem proteger contra as enfermidades cardiovasculares, embolia, câncer de pulmão e de estômago. Assim, tendo em vista que a oxidação da Chia é mínima a nula, mantém um grande potencial, quando comparada com outras fontes de ácido graxo alfa-linolênico como a linhaça, que mostra uma decomposição rápida devido a ausência de antioxidantes (TOSCO, 2004).

Os antioxidantes têm sido descobertos recentemente por causa de seus benefícios para a saúde celular, sendo a Chia um grão rico em antioxidantes (SARGI *et al.*, 2013). Segundo Ferreira (2013), semente de Chia apresenta atividade antioxidante mensurada pelo EC50 do DPPH de 15,3, enquanto que o óleo apresenta um teor de 54,9.

Portanto, como mostrado na Tabela 2, as sementes de Chia são ricas em ácidos graxos poliinsaturados, particularmente ácidos linolênico ω -3 e linoléico ω -6 (GANZAROLI; TANAMATI; SILVA, 2012), proteína vegetal, fibra solúvel, antioxidantes, entre outros nutrientes, uma vez que representam grandes benefícios para a saúde humana e animal e sua combinação pode ajudar a melhorar o metabolismo, ao lado que controla colesterol e triglicérides no sangue, e dá um efeito cardioprotetor, resultando em redução das doenças cardíacas, (VUKSAN *et al.*, 2007) uma vez que, essas doenças estão relacionadas à dieta (AYERZA; COATES *et al.*, 1999), assim o consumo de três ou mais porções por dia de grãos inteiros, pode trazer benefícios cardioprotetores (VUKSAN *et al.*, 2007).

Diabetes é uma doença crônica que ocorre quando o pâncreas não produz insulina suficiente (tipo 1) ou quando o corpo não pode usar eficazmente a insulina que produz (tipo 2). Sendo a insulina um hormônio que regula o açúcar no sangue, a hiperglicemia, ou açúcar no sangue aumentado, é um efeito comum da diabetes não controlada e ao longo do tempo conduz a sérios danos para muitos dos sistemas do organismo, em particular os nervos e os

vasos sanguíneos (OMS, 2015).

Segundo dados da OMS, em 2014, a prevalência global de diabetes foi estimada em 9% entre adultos com 18 anos ou mais, sendo que em 2012 um número estimado de 1,5 milhões de mortes foi causado diretamente pelo diabetes. Além disso, a OMS estima que o diabetes seja a sétima principal causa de morte em 2030. Assim, dieta saudável, atividade física regular, manter um peso corporal normal e evitar o uso do tabaco pode prevenir ou retardar o aparecimento da diabetes tipo 2 (OMS, 2015).

Como é uma doença altamente prevalente e heterogênea, com implicações cardiometabólicas, deve ser melhorada por controle glicêmico rígido permitindo uma redução nos principais fatores de risco para doença cardiovascular (DCV), tais como a elevação da pressão arterial e dislipidemia, bem como fatores de risco emergentes, incluindo pró-inflamatória e marcadores pró-trombóticos (VUKSAN *et al.*, 2007).

Além disso, a ocorrência de diabetes Mellitus tipo 2, uma das cargas mais devastadoras de saúde que o mundo enfrenta, é 5 vezes maior em indivíduos obesos em comparação com os de um peso saudável, tornando o controle de peso nesta população particularmente relevante (CHOVELA, 2011).

Observa-se mundialmente o aumento da prevalência dessa doença, o que está possivelmente relacionado ao envelhecimento populacional e maus hábitos de vida (SCHMIDT *et al.*, 2006). O qual, cerca de 90% dos casos de diabetes são do tipo 2 (DM2) e resultam da incapacidade do organismo em responder adequadamente à insulina produzida pelo pâncreas e comprometimento do metabolismo dos carboidratos (PINHO *et al.*, 2015).

Há evidências que os grãos integrais desempenham um papel importante na prevenção de doenças crônicas, baseado em estudos epidemiológicos e prospectivos populacionais que sugerem uma forte relação inversa entre o aumento do consumo de alimentos de grãos integrais e redução do risco de diabetes e doenças cardiovasculares (VUKSAN *et al.*, 2007).

Assim, em um estudo canadense feito numa população com muito baixo consumo de fibra (1,2 g/cal), os aumentos da fibra por um desvio padrão foi associada com uma redução de 39 % no risco de ter diabetes Mellitus tipo 2 (CHOVELA, 2011).

Um estudo realizou acerca do consumo de pães integrais contendo Chia em sua

composição, demonstrou que houve uma redução na absorção da glicose no trato gastrointestinal (JUSTO *et al.*, 2007), enquanto que foi observado que o consumo diário de Chia permite o controle dos níveis glicêmicos (VUKSAN *et al.*, 2007).

A diminuição dos níveis glicêmicos ao consumir Chia pode ser justificado devido a grande quantidade de fibras que esta semente possui fazendo com que haja a formação de um gel que permite a produção de uma barreira física, separando as enzimas digestivas dos carboidratos, isso permite com que se tenha uma conversão mais lenta de carboidratos, promovendo uma digestão lenta, permanência dos níveis de glicose no sangue e conseqüentemente o controle do diabetes (COELHO, 2014).

CONCLUSÕES

É comprovado que a Chia é uma boa fonte de gordura poliinsaturada, de ômega-3 e de ômega-6, assim como de fibras, proteínas, aminoácidos, vitaminas, minerais e compostos fenólicos com atividade antioxidante.

O ômega-3 aliado ao alto teor de fibras da semente consegue diminuir as placas de gorduras nas artérias favorecendo a saúde cardiovascular e diminuindo os níveis de colesterol LDL na circulação. Auxilia ainda na regulação da pressão dos vasos sanguíneos, uma vez que aumenta a fluidez sanguínea, evitando o aumento da pressão arterial e reduzindo a carga de trabalho do coração para impulsionar sangue através de tais vasos, além de causar uma absorção mais lenta e controlada de glicose.

Apesar das evidências de que a Chia promove diversos benefícios ao consumidor, ainda são necessários maiores estudos, uma vez que se deve associar o consumo do grão a uma dieta balanceada, respeitando a individualidade bioquímica de cada um.

REFERÊNCIAS

1. Lee S. A. The Effects of *Salvia hispanica* L. (Salba) on Postprandial Glycemia and Subjective Appetite. [Tesis]. Toronto: Nutritional Sciences University of Toronto. **2009**.
2. Monroy-Torres, R., Mancilla-Escobar, M. L., Gallaga-Solórzano, J.C., Medina-Godoy, S., Santiago-Garcia, E.J. Protein Digestibility of Chia seed *Salvia hispanica* L. *Revista de Salud Pública y Nutrición*, **2008**, *9*, 1.
3. Vuksan V, Whitham D, Sievenpier J. L., Jenkins A. L., Rogovik A. L., Bazinet R. P., Vidgen E, Hanna A. Supplementation of Conventional Therapy With the Novel Grain Salba (*Salvia hispanica* L.) Improves Major and Emerging Cardiovascular Risk Factors in Type 2 Diabetes. *Diabetes Care, United States of America*, **2007**, *30*, 11.
4. Guevara-Cruz M., Tovar, A. R., Aguilar-Salinas, C. A., Medina-Vera, I., Gil-Zenteno, L., Hernández-Vivero, I., López-Romero, P., Ordaz-Nava, G., Canizales-Quinteros, S., Pineda, L. E. G., Torres, N. A Dietary Pattern Including Nopal, Chia Seed, Soy Protein, and Oat Reduces Serum Triglycerides and Glucose Intolerance in Patients with Metabolic Syndrome. *The Journal of Nutrition, United States of America*, **2011**, *142*, 1.
5. Ixtaina, V.Y., Martínez, M.L., Spotorno V., Mateo, C.M., Maestri, D.M., Diehl, B.W.K., Nolasco, S.M., Tomás, M.C. Characterization of Chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. *Journal of food composition and analysis*, **2011**, *24*, 2.
6. Ali, N.M., Yeap, S.K., Ho, W.Y., Beh, B.K., Tan, S.W., Tan, S.G. The Promising Future of Chia, *Salvia hispanica* L. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, **2012**, *2012*, 1.
7. Bueno, M., Di Sapio, O., Barolo, M., Busilacchi, H., Quiroga, M., Severin, C. Análisis de localidad de los frutos de *Salvia hispanica* L. (Lamiaceae) comercializados en la ciudad de Rosario (Santa Fe, Argentina). *Boletín latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas*, **2010**, *9*, 3.
8. Ganzaroli, J.F., Tanamati, A., Silva, M.V. Avaliação do teor de lipídios totais e da composição em ácidos graxos de sementes *Salvia hispanica* L. (Chia). In: XVII Seminário de Iniciação Científica e Tecnologia da UTFPR. 2012. Campo Mourão: Universidade Tecnológica Federal do Paraná; **2012**.
9. Tosco, G. Os benefícios da "Chia" em humanos e animais. *Atualidades*

- Ornitológicas*, **2004**, 119.
10. Ramos, S.C.F. Avaliação das propriedades gelificantes da farinha de Chia (*Salvia hispanica* L). [Dissertação]. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia: Universidade Nova de Lisboa. **2013**.
 11. Choleva, L. The Effect of *Salvia hispanica* L. (Salba) on Weight Loss in Overweight and Obese Individuals with Type 2 Diabetes Mellitus. [Tesis]. Toronto: NutritionalSciencesUniversityof Toronto. **2011**.
 12. Kendall, M., Batterham, M., Prenzler, P.D., Ryan, D., Robards, K. Nutritional methodologies and their use in interdisciplinary antioxidant research. *Food Chemistry*, **2008**, 108, 2.
 13. Sargi, S.C., Silva, B.C., Santos, H.M.C, Montanher, P.F., Boeing, J.S., Santos Júnior, O.O., Souza, N.E., Visentainer, J.V. Antioxidant capacity and chemical composition in seeds rich in omega-3: Chia, flax, and perilla. *Food Science and Technology*, **2013**, 33, 3.
 14. Migliavacca, R.A., Silva, T.R.B., Vasconcelos, A.L.S., Mourão-Filho, W., Baptistella, J.L.C. O Cultivo da Chia no Brasil: Futuro e Perspectivas. *JournalofAgronomicSciences*, **2014**.
 15. Manuel, G.A.J., Eulogio, D.L.C.T. LasChías de México. Contacto Nuclear, **2011**.
 16. OMS. Organização Mundial de Saúde, **2015**. Disponível em: <<http://www.who.int/>>. Acesso em: 10 fev. 2017.
 17. ABESO. Associação Brasileira para o Estudo da Obesidade e da Síndrome Metabólica, **2015**. Disponível em: <<http://www.abeso.org.br/atitude-saudavel/mapa-obesidade>>. Acesso em: 10 fev. 2017.
 18. Linhares, R.S., Horta, B.L., Gigante, D.P., Dias-da-Costa, J.S., Olinto, M.T.A. Distribuição de obesidade geral e abdominal em adultos de uma cidade no Sul do Brasil. *Caderno de Saúde Pública*, **2012**, 3, 28.
 19. Coutinho W. ABESO - Associação Brasileira para o Estudo da Obesidade e da SíndromeMetabolica. **2005**.
 20. Hoehr, C.F., Reuter, C.P., Tomquist, L., Nunes, H.M.B., Burgos, M.S. Prevalência de obesidade e hipertensão arterial em escolares: estudo comparativo entre escolas rurais do município de Santa Cruz do Sul/RS. *Revista deEpidemiologia e Controle de Infecção*, **2014**, 4, 2.
 21. Tuomilehto, J., Lindström, J., Eriksson, J. G., Valle, T. T., Hamalainen, H., Ilanne-Parikka, P., Keinanen-Kiukaanniemi, S., Laakso, M., Louheranta, A., Rastas, M., Salminen, V., Uusitupa, M. Prevention of type 2 diabetes mellitus by changes in lifestyle among subjects with impaired glucose tolerance. *The New England Journal of Medicine*, **2001**, 344, 18.
 22. Lau, D.C.W., Doukenis, J.D., Morrison, K.M., Hramiak, I.M., Sharma, A.M. 2006 Canadian clinical practice guidelines on the management and prevention of obesity in adults and children [summary]. *Canadian Medical AssociationJournal*, **2007**, 176, 8.
 23. Lawton, C.L., Delargy, H.J., Brockman, J., Smith, F.C., Blundell, J.E. The degree of saturation of fatty acids influences post-ingestive satiety. *British Journal of Nutrition*, **2000**, 83, 5.
 24. Meinerl, G., Peiretti, P.G. Apparent digestibility of mixed feed with increasing levels of Chia (*Salvia hispanica*L.) seeds in rabbit diets. *Italian Journal of Animal Science*, **2007**, 6, 1.
 25. Paddon-Jones, D., Westman, E., Mattes, R.D., Wolf, R.R., Astrup, A. Protein, weight management, and satiety. *The American JournalofClinicalNutrition*, **2008**.
 26. Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Dislipidemias. Saúde e economia. 6ª ed. Brasília (DF); **2011**.
 27. Xavier H. T., Izar M. C., Faria Neto J. R., Assad M. H., Rocha V. Z., Sposito A. C., Fonseca F. A., dos Santos J. E., Santos R. D., Bertolami M. C., Faludi A. A., Martinez T. L. R., Diament J., Guimarães A., Forti N. A., Moriguchi E., Chagas A. C. P., Coelho O. R., Ramires J. A. F. V Diretriz Brasileira de Dislipidemias e Prevenção da Aterosclerose. *Sociedade Brasileira de Cardiologia*, **2013**, 101, 4.
 28. Pires, A., Martins, P., Pereira, A.M., Silva, P.V., Marinho, J., Marques, M., Castela, E., Sena, C., Seça, R. Insulino-resistência, Dislipidemia e Alterações Cardiovasculares num Grupo de Crianças Obesas. *Arquivo Brasileiro de Cardiologia*, **2015**, 104, 4.
 29. Pinho, L., Aguiar, A.P.S., Oliveira, M.R., Barreto, N.A.P., Ferreira, C.M.M. Hipertensão e dislipidemia em pacientes

- diabetes mellitus tipo 2: uma revisão integrativa. *Revista Norte Mineira de Enfermagem*, **2015**, 4, 1.
30. Izar, C.O.M., Fonseca, M.I.H., Fonseca, F.A.H. Como diagnosticar e tratar Dislipidemias. *Revista Brasileira de Medicina*, **2011**, 68, 12.
 31. Chicco, A. G., D'Alessandro, M.E., Hein, G. J., Oliva, M.E., Lombardo, Y.B. Dietary Chia seed (*Salvia hispanica*L.) rich in a-linolenic acid improves adiposity and normalises hypertriglycerolaemia and insulin resistance in dyslipaemic rats. *British Journal of Nutrition*, **2009**, 101,1.
 32. Burdge, G.C., Calder, P.C. Conversion of alpha-linolenic acid to longer-chain polyunsaturated fatty acids in human adults. *Nutrition Development*, **2005**, 45, 1.
 33. Ayerza, R., Coates, W. Ground Chia seed and Chia oil effects on plasma lipids and fatty acids in the rat. *nutrition research*, **2005**, 25, 11.
 34. Battistion, F.G., Pereira, C. Efeitos do consumo de ômega 3 extraído de *Salvia hispanica* na redução dos níveis séricos de colesterol e triglicérides em ratos tratados com dieta hipercalórica. In: Seminário de Iniciação Científica, Seminário Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão e Mostra Científica. 2013. Xanxerê: Universidade do Oeste de Santa Catarina; **2013**.
 35. Ayerza, R., Coates, W. An omega-3 fatty acid enriched Chia diet: Influence on egg fatty acid composition, cholesterol and oil content. *Canadian Journal of Animal Science*, **1999**, 79, 1.
 36. Ayerza, R., Coates, W. Influence of Chia on Total Fat, Cholesterol, and Fatty Acid Profile of Holstein Cow's Milk. *Revista científica de UCES*, **2006**, 10, 2.
 37. Tramonte, V.L.C.G., Faccin, G.L., Faria, I.B.R., Avancini, S.R.P., Giustina, A.D. A ingestão de óleo de Chia (*Salvia hispanica* L.) por ratas realimentadas com frutose pode causar alteração nos triglicérides plasmáticos. In: 12. Congresso Nacional da SBAN. 2013. Foz do Iguaçu: Nutrire; **2013**.
 38. Stephens, N.G., Parsons, A., Schofield, P.M., Kelly, F., Cheeseman, K., Mitchinson, M.J. Randomised controlled trial of vitamin E in patients with coronary disease: Cambridge Heart Antioxidant Study (CHAOS). *The Lancet, United States of America*, **1996**, 347, 1.
 39. Ferreira, T.R.B. Caracterização nutricional e funcional da farinha de Chia (*Salvia hispanica* L.) e sua aplicação no desenvolvimento de pães. [Dissertação]. Piracicaba: Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". **2013**.
 40. Coelho, M.S., Salas-Mellado, M.I.M. Revisão: Composição química, propriedades funcionais e aplicações tecnológicas da semente de Chia (*Salvia hispanica* L.) em alimentos. *Brazilian Journal of Food Technology, Campinas*, **2014**, 17, 4.
 41. Schmidt, M.I., Duncan, B. B., Hoffmann, J.F., Moura, L., Malta, D.C., Carvalho, R.M.S.V. Prevalência de diabetes e hipertensão no Brasil baseada em inquérito de morbidade auto-referida, Brasil, 2006. *Revista de Saúde Pública*, **2009**.
 42. Justo, M.B., Alfaro, A. D. C., Aguilar, E.C., Wrobel, K., Wrobel, K., Guzmán, G.A., Sierra, Z.G., Zanella, V.M. Desarrollo de pan integral com soya, chía, linaza y ácido fólico como alimento funcional para lamujer. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, **2007**, 57, 1.
 43. Coelho, M.S. Pão enriquecido com chia (*Salvia hispanica* L.): Desenvolvimento de um produto funcional. [Dissertação]. Rio Grande: Escola de Química de Alimentos, UFRS. **2014**.

Tabela 1. Composição nutricional das sementes de Chia.

Sementes de Chia				
Tamanho da porção: 25 gramas				
Porção por recipiente: 4 (recipiente de 100 g) 10 (recipiente de 250 g)				
Calorias totais: 134		Calorias de gordura: 73,8		
	Quantidade por porção (25 g/dia)	DV g	DV %	Conteúdo
Colesterol	0	300 mg	Sim	Sim
Sódio	5 mg	2400 mg	Sim	Sim
Lipídeos totais	8,2 g	65 g	Sim	-
Ácidos graxos saturados	0,7 g	20 g	12,6	Baixa
Ácidos graxos trans	0	-	-	Sim
Ácidos graxos omega 3	5,2 g	1,3 g	400	Fonte ômega 3
Proteína	4,3 g	50 g	8,6	-
Carboidratos total	11,0 g	300 g	3,7	-
Fibra dietética	3,4 g	25 g	13,6	Boa fonte
Niacina	2,1 mg	16 mg	13,1	Boa fonte
Riboflavina (B12)	0,06 mg	1,3 mg	4,6	Baixa
Tiamina (B1)	0,36 mg	1,2 mg	30	Alto
Vitamina A	1035 U.I.	5000 U.I.	21,5	Alta
Cálcio	218 mg	1000 mg	21,8	Alto
Fósforo	231 mg	700 mg	33	Alto
Magnésio	117 mg	420 mg	27,9	Alto
Manganês	1,46 mg	2,3 mg	63,5	Alto
Zinco	1,85 mg	11 mg	12,3	Boa fonte
Cobre	0,61 mg	2,0 mg	30,5	Alto
Potássio	223 mg	3500 mg	6,4	-
Ferro	12,2 mg	18 mg	67,8	Alto
Molibdênio	0,05 mg	0,75 mg	66,7	Alto
Alumínio	11,1 mg	-	-	-
Boro	0,23 mg	-	-	-

Fonte: Adaptado de Tosco (2004).

Tabela 2. Conteúdo de lipídios e composição de ácidos graxos da semente de Chia (*Salvia hispanica* L.)*.

	g.100g¹
Lipídeos	34,39
Gorduras saturadas	9,74
Ácido mirístico (C14:0)	0,03
Ácido pentadecanoico (C15:0)	0,03
Ácido palmítico (C16:0)	6,69
Ácido margárico (C17:0)	0,06
Ácido esteárico (C18:0)	2,67
Ácido behênico (C22:0)	0,09
Ácido tricosanoico (C23:0)	0,03
Ácido lignocérico (C24:0)	0,14
Gorduras moinsaturadas	10,76
Ácido pentadecenoico (C15:1)	0,03
Ácido palmitoleico (C16:1)	0,09
Ácido oleico (C18:1-omega-9)	10,55
Ácido cis-eicosenoico (C20:2)	0,09
Gorduras poli-insaturadas	79,47
Ácido linoleico (C18:2-omega-6)	17,36
Ácido linolênico (C18: 3-omega-3)	62,02
Ácido cis-eicosadienoico (C20:2)	0,03
Ácido cis-eicosatrienoico (C20:3)	0,03
Gorduras trans	0,03
Ácido elaidico (C18:1)	0,03
Gordura insaturadas	90,26

*% do total de lipídios. Fonte: Adaptado de COELHO & SALAS-MELLADO (2014).



CRYSTAL STRUCTURE AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF A ONE-DIMENSIONAL COORDINATION ORGANIC/INORGANIC HYBRID [(MoO₃)(biim)]_n



ANÁLISE DE ESTRUTURA CRISTALINA E SUPERFÍCIE HIRSHFELD DE UMA COORDENAÇÃO UNI-DIMENSIONAL HÍBRIDA ORGÂNICA/INORGANICA [(MoO₃)(biim)]_n

MORALES Zaillmar¹; ATENCIO Reinaldo²; RAMOS Miguel Angel^{2†};
BRUNO-COLMENÁREZ, Julia^{2*}

¹ Universidad del Zulia (LUZ), Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química. Postal code 4005, Maracaibo, Estado Zulia-Venezuela. (phone: +58-0261-4124125)

² Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Centro de Investigación y Estructura de Materiales (CITEMA), Laboratorio de Materiales para Tecnologías Emergentes (LaMTE). Postal code 4005, Maracaibo, Estado Zulia-Venezuela. (phone: +58-0212-5041353)

^{2†} In Memoriam of our beloved friend and colleague Miguel Angel Ramos.

* Corresponding author

e-mail: julia.brunoc@gmail.com

01 December 2017; received in revised form 15 March 2018; accepted 06 April 2018

RESUMO

Um novo híbrido orgânico/inorgânico unidimensional [(MoO₃)(biim)]_n foi sintetizado por método hidrotérmico em um reator Parr. Sua estrutura foi caracterizada por estudos espectroscópicos FT-IR e difração de raios-X de um único cristal. Este composto cristaliza no sistema ortorrômbico com o grupo espacial Cmc2₁, Z = 4 e os parâmetros da célula unitária **a** = 6.9834(4) Å, **b** = 9.8771(6) Å, **c** = 13.6740(8) Å e β = 103.861(1)°, V = 1026,64(18) Å³. A estrutura molecular e a embalagem de cristal são estabilizadas principalmente por fortes ligações de hidrogênio intermoleculares com átomos N-H...O que podem ser descritos pelo símbolo de conjunto de grafos R²₂(9) e sua disposição de embalagem reforçada por empilhamento de π-π. Os intercontatos na estrutura do cristal são analisados usando o método computacional de superfícies de Hirshfeld.

Palavras-chave: Síntese hidrotermal; Híbrido inorgânico/orgânico; Análise da estrutura de cristal; Análise de superfície de Hirshfeld.

ABSTRACT

A new one-dimensional organic/inorganic hybrid [(MoO₃)(biim)]_n has been synthesized by a hydrothermal method in a reactor Parr. Its structure was characterized by FT-IR spectroscopic studies and single-crystal X-ray diffraction. This compound crystallize in the orthorhombic system with space group Cmc2₁, Z = 4, and unit cell parameters **a** = 6.9834(4) Å, **b** = 9.8771(6) Å, **c** = 13.6740(8) Å, and β = 103.861(1)°, V=1026.64(18) Å³. The molecular structure and crystal packing are stabilized mainly by a strong intermolecular hydrogen bonds with atoms N-H...O which can be described by graph set symbol R²₂(9) and its packing arrangement reinforced by π-π stacking. The intercontacts in the crystal structure are analyzed using Hirshfeld surfaces computational method.

Keywords: Hydrothermal synthesis; Inorganic/organic hybrid; Crystal Structure analysis; Hirshfeld surface analysis.

INTRODUCTION:

Within the most interesting nanostructured porous solid materials are organic metal structures (MOFs) which are composed of center metallic and, organic ligands. These last can act either as spacer or bridges inside the crystal structure, and its proper choice allows the design of new architectures with properties made to order like as applications in the area of catalysis, magnetism and particularly in gas storage (Pope, 1991; Cheetham, 1994).

For this reason, countless efforts have been invested in designing optimal strategies for the synthesis of this kind of materials. One of the strategies used in the synthesis of organic metal structures (MOFs) is to assemble together with organic species under hydrothermal conditions, in order to reduce the use of solvents and decrease the reaction time (Zhang *et al.*, 1997; Tong, 2000; Lu, 2002, Zapf, 1997). However, still under these conditions, it has been demonstrated that functionalization or modification of the metal topology is determined by the stereochemical characteristics of the organic component (Hagrman *et al.*, 1999).

Therefore, knowing that the hydrothermal synthesis offers a powerful synthetic route for the design of novel materials (Stupp, 1997; Hagrman *et al.*, 1999) we will explore the capabilities of 2,2-biimidazole as a potential building block for the synthesis of organic metal structures under these synthesis conditions. Here, we report the application of this technique to the cooperative assembly of molybdenum oxide / organic phases that have resulted in the formation of [(MoO₃)(biim)]_n (**1**) a new one-dimensional chain which was synthesized by hydrothermal methods structurally characterized by spectroscopic method (FT-IR), X-ray diffraction and analysis of intercontacts by Hirshfeld surfaces.

PARTE EXPERIMENTAL

All reagents for the synthesis were purchased as reagent grade and used without further purification. The FT-IR spectrum for the title compound was recorded on a Perkin Elmer Spectrum GX spectrometer employing a KBr disc, in the region from 400 to 4000 cm⁻¹. FT-IR (KBr), ν cm⁻¹: 3481,51 [N-H], 1670 [C=C], 1436,97 [C=N], 1217 [C-H], 887,26 [Mo=O], 744,52 [Mo-O].

Elemental analysis (C, H, N) were determined with TruSpec CHN Leco instrument and the analyses indicate the following stoichiometry C₆H₆MoN₄O₃: Calculated: C, 25.92; H, 2.16; N, 20.16%. Experimental: C, 25.71; H, 2.44; N, 19.78 %.

Synthesis of complex 1.

A mixture of Molibdeno oxide [MoO₃] (3 mmol) and 2,2 biimidazole (3 mmol) in water (8 ml) was placed in a Teflon vessel which was inserted into a stainless steel reactor and sealed, then heated to a temperature of 180 °C for 48 hours. The reaction mixture was cooled and filtered, washed with cold water and finally dried. The best suitable crystals were chosen for the single crystal X-ray diffraction characterization. Blue rectangular crystal (0.18, 0.11 and 0.022 mm) was used for data collection.

X-ray single-crystal crystallography

The single crystal X-ray diffraction analysis was carried out on a KAPPA APEX II DUO Diffractometer with a graphite monochromator and Mo-K α radiation ($\lambda=0.71069$ Å) operating at 50 kV and 30 mA. A total of 3528 frames were collected with ϕ and ω scans' every 0.30° for 10 s each (Bruker 2004). The structure was solved and refined using the SHELX Software Package (Sheldrick, 2015). In the resolution of the crystal structure the non-hydrogen atoms were refined anisotropically, while the hydrogen atoms bound to C-atoms were placed geometrically and refined using a riding model, with C-H = 0.93 Å, Uiso(H) = 1.2 Ueq(C) for aryl H; N-H = 0.86 Å and Uiso(H) = 1.2 Ueq(N) and O-H = 0.82 Å and Uiso(H) = 1.2 Ueq(O). The final refinement values converge to R1 = 0.0896, wR2 = 0.2455 and S = 1.172 respectively. Table 1 contains the crystal data and refinement, as well as, bond distances and angles for this compound in Table 2. All the figures (ORTEP, packing and hydrogen bonding) were plotted using Diamond program (Brandenburg, 2001). All geometrical calculations were done using the Platon program (Spek, 2003). X-ray crystallographic data for this structure has been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center under code CCDC 1527112. Copies of the data can be obtained free of charge on application to The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: þ44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Hirshfeld surface analyses were carried out and fingerprint plots were plotted using CRYSTAL EXPLORER program (Wolff *et al.*, 2007).

RESULTS AND DISCUSSION:

Compound (1) crystallizes in space group Cmc_2 , with cell parameters $a = 18.1535(18)$, $b = 3.8379(4)$, $c = 14.7354(15)$ Å, $V = 1026.64(18)$ Å³, $Z = 4$, $d_c = 1.489$ g cm⁻³. The molecular structure and its atom-labeling scheme are presented in figure 1. A search previous in the Cambridge Structural Database (CSD, version 5.37, Feb. 2016) (Allen, 2002) no produced any results of similar structures.

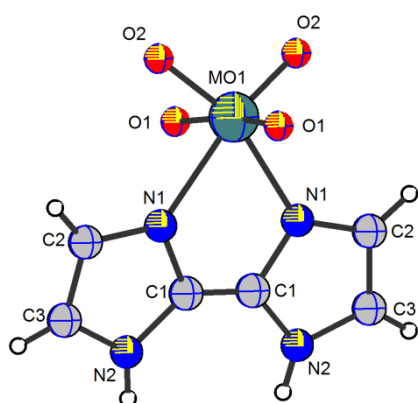


Figure 1. View of compound (1) with its atom-labeling scheme.

In the structure molecular of Compound (1), the Mo(1) atom center lies on a (0, 0, 0) inversion center and is coordinated by the two nitrogen atoms from bidentate ligand 2,2'-biimidazole and four oxygen atoms, two of them located in the equatorial plane (forming a polymer of coordination) and the other two in axial position, adopting a distorted octahedral geometry with a volume of 9.420 Å³. Two identical Mo-N distances are observed at 2.234 Å and the Mo-O distances are in the range between 1.66 (3) and 1.67 (2) Å. The rings from the structure of 2,2'-biimidazole show planar conformation, however, in the complex it is observed the formation of a 5-membered ring formed by the bond of the molybdenum atom with the 2,2'-biimidazole structure; this 5-membered ring exhibits a conformation envelope on Mo(1).

As shown in Table 3, compound (1) present one strong conventional hydrogen bond between the N-H group from 2,2'-biimidazole molecule and the oxygen atoms of the neighbor coordination complex, thereby this hydrogen

bond pattern N2-H2a...O2 [x,1-y,-1/2+z] bond each the polymer chains that grown along c-axis (Figure 2). These hydrogen bond patterns can be described by graph set symbol $R^2_2(9)$.

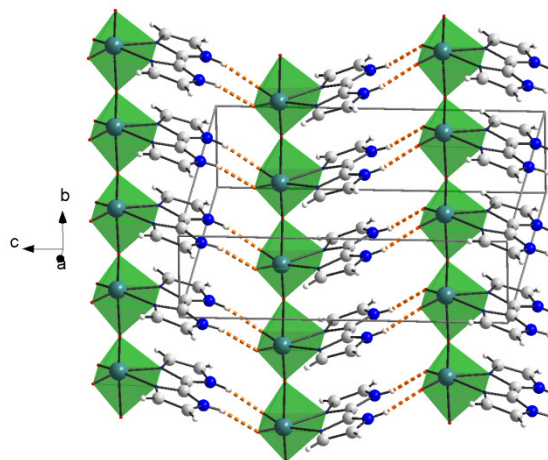


Figure 2. View of hydrogen bond pattern with graph $R^2_2(9)$ in the packing arrangement of compound (1). For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

On the other hand, these polymer chains are bonded between them by π -stacking interactions between each one of 2,2'-biimidazole molecule which presents a distance of the ring-centroids of 3.838(8) Å. These π -stacking interactions are hence crucial for the crystal packing stabilization and are largely responsible for the thermodynamic stability of the crystal system because keeping the 2,2'-biimidazole molecules in the polymer chain in *cis*-position.

The crystallographic unit does not show any coordinated solvent molecules, however, the packing arrangement of title compound present a potential solvent area with a volume of 184.9 Å³ corresponding to 18.0% of total unit cell volume.

All these intermolecular interactions are quantified using Hirshfeld surface analysis (Spackman *et al.*, 2002, 2008, 2009; McKinnon, 2007; Hirshfeld, 1977). The close-contact interactions, like hydrogen bond contacts, are represented in figure 3, by the large and deep red spots on the 3D Hirshfeld surfaces (Parkin, *et al.*, 2007; Rohl *et al.*, 2008). The small red spots on the surfaces of 2,2'-biimidazole molecule represent the C-H... π interactions. The 2-D fingerprint plots are shown in figure 5. With the help of these analysis results, different interactions can be separated from each other that would commonly overlap in full fingerprint

plots.

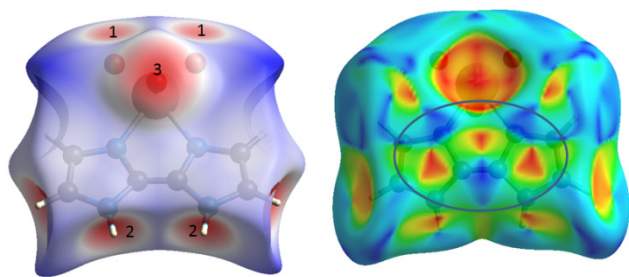


Figure 3. (a) Left: *dnorm* mapped on Hirshfeld surface for visualizing the intercontacts of the title compound. (b) Right: Shape index for the title compound (1).

Figure 4 indicates the contribution of intercontacts to the Hirshfeld surfaces, H-H (35,5%), O-H (30,8%), C-H (6,5%), C-N (4,9%), C-C (4,9%), O-O (4,7%), Mo-O (4,5%), N-O (4,2%), N-N(2,2%), N-H (1,6%), and C-O (0.2%). In compound (1) the H-H interactions, which are reflected in the middle of scattered points in the 2-D fingerprint plots, exhibit the most significant contribution (35,5%) to the total Hirshfeld surfaces. It is possible to observe two highly directional contributions demonstrated by the elongated and fine peaks observed in the fingerprint, corresponding to Mo-O interactions (4.5%) which are responsible for the formation of the chain polymeric; as well as the O-H interactions (30.8%), which are responsible for the formation of hydrogen bonds N-H...O with graph-set symbol $R^2_2(9)$ linking each polymer chain. These last ones are highlighted by conventional mapping of *dnorm* on molecular Hirshfeld surfaces are shown in Figure 3a (labels 1-2). The red spots on the surface indicate the intercontacts involved in the hydrogen bonds N-H...O described above.

In order to evaluate the presence of π -stacking interactions, a close examination with *Shape index* generally used to identify planar stacking arrangements was performed. These interactions are identified by the adjacent red and blue triangles on the shape index surfaces, as can be seen in figure 3b when is possible to observe the pattern of red and blue triangles on the same region of the shape index surface, demonstrating that the molecules overlap and make contact with each other. Blue triangles represent convex regions due to ring carbon atoms of the molecule inside the surface, while red triangles represent concave regions due to

carbon atoms of the π - π stacked molecule above it. Figure 4, that contains the percentages of contributions of intermolecular contacts, it can be seen that the C-C contacts, associated with π -stacking interactions which are minimal in the compound under study, representing only 4.9% of the total Hirshfeld surface area.

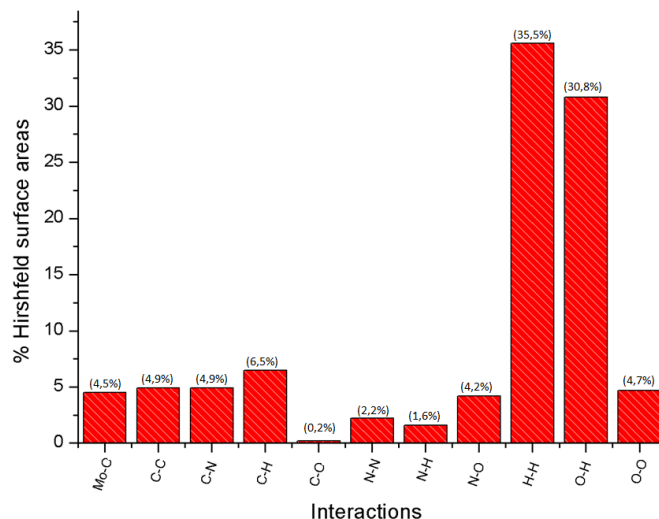


Figure 4. Percentage of various intermolecular contacts contributed to the Hirshfeld surface

CONCLUSIONS:

In conclusion, it demonstrates that the formation of the hydrogen bond pattern N-H...O, with graph-set symbol $R^2_2(9)$, are the majority responsible for the supramolecular assembly of compound (1) in comparison to the π -stacking interactions. These quantitatively authenticated observations display the effectiveness of Hirshfeld surface to gain insights into the intermolecular interactions in the context of crystal engineering as well as, it is evidenced that the hydrothermal synthesis is a method effective for the preparation of a new compound and a new branch for the application of polyoxometalates.

REFERENCES:

1. Pope, M and Muller, A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 34-48.
2. Cheetham, A. Advanced Inorganic Materials: An Open Horizon, *Science*, **1994**, *264*, 794-795.

3. Zhang, Y; Zapf, P; Meyer, L; Haushalter R and Zubieta, J. Polyoxoanion Coordination Chemistry: Synthesis and Characterization of the Heterometallic, Hexanuclear Clusters $[\{Zn(bipy)_2\}_2V_4O_{12}]$, $[\{Zn(phen)_2\}_2V_4O_{12}] \cdot H_2O$, and $[\{Ni(bipy)_2\}_2Mo_4O_{14}]$, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2159-2165.
4. Zhang, X; Tong, M, and Chen, X. Hydrothermal synthesis and crystal structures of two bimetallic chain-like and cluster complexes $[\{Co(phen)_2\}_2V_6O_{17}]_n$ and $[\{Cu(phen)_2\}_4V_{10}O_{29}] \cdot 6H_2O$, *Chem. Commun.* **2000**, 1817-1818.
5. Lu, Y; Wang, E.B; Yuan, M; Luan, G.Y; Li, Y.G; Zhang, H; Hu, C.W; Qin; Y.G and Chen, Y.B. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a layered vanadium phosphate with a directly coordinated organonitrogen ligand: $[V_4O_7(HPO_4)_2(2,2'-bipy)_2]$ *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3029-3031.
6. Zapf, P.J; Hammond, R.P; Haushalter, R.C and Zubieta, J. Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of a Series of One-Dimensional Organic/Inorganic Hybrid Materials of the $[(MoO_3)_n(2,2'-bipy)_m]$ Family: $[MoO_3(2,2'-bipy)]$, $[Mo_2O_6(2,2'-bipy)]$, and $[Mo_3O_9(2,2'-bipy)_2]$ *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2019-2024.
7. Hagrman, P.J; Hagrman, D and Zubieta, J. Organic-Inorganic Hybrid Materials: From "Simple" Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638-2684.
8. Stupp, S.I and Braun, P. Molecular Manipulation of Microstructures: Biomaterials, Ceramics, and Semiconductors, *Science.* **1997**, *272*, 1242-1248.
9. Hagrman, D; Hagrman, P.J. and Zubieta, J. Solid-State Coordination Chemistry: The Self-Assembly of Microporous Organic-Inorganic Hybrid Frameworks Constructed from Tetrapyrrolylporphyrin and Bimetallic Oxide Chains or Oxide Clusters, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3165-3168.
10. Bruker, "APEX2 and SAINT-Plus," Bruker AXS Inc., Madison, **2004**.
11. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3.
12. Brandenburg, K. Diamond. Crystal Impact GbR Bonn Germany, Version 2.1e. **2001**
13. Spek, A. L. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.
14. Wolff, S; Grimwood, D; McKinnon, J.J; Jayatilaka, D and Spackman, M. A. Crystal Explorer 3.0. University of Western Australia, Perth, **2007**.
15. Allen, F. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380-388.
16. Spackman, M.A. and McKinnon, J.J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals, *Cryst. Eng. Comm.* **2002**, *4*, 378-392.
17. McKinnon, J.J; Jayatilaka, D; Spackman, M.A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces, *Chem. Commun.* **2007**, 3814-3816
18. Spackman, M.A; McKinnon, J.J; Jayatilaka, D. Electrostatic potentials mapped on Hirshfeld surfaces provide direct insight into intermolecular interactions in crystals, *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, *10*, 377-388.
19. Spackman, M.A and Jayatilaka, D. Hirshfeld surface analysis, *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 19-32.
20. Hirshfeld, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities, *Theor. Chim. Acta*, **1977**, *44*, 129-138.
21. Parkin, A; Barr, G; Dong, W; Gilmore, C.J; Jayatilaka, D; McKinnon, J.J; Spackman, M.A and Wilson, C.C. Comparing entire crystal structures: structural genetic fingerprinting, *Cryst. Eng. Comm.* **2007**, *9*, 648-652.
22. Rohl, A.L; Moret, M; Kaminsky, W; Claborn, K; McKinnon, J.J and Kahr, B. Hirshfeld Surfaces Identify Inadequacies in Computations of Intermolecular Interactions in Crystals: Pentamorphic 1,8-Dihydroxyanthraquinone, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4517-4525.

Table 1. Crystal Data and Details of the Structure Determination for compound (1).

Crystal Data		Data Collection	
Formula	C ₆ H ₆ Mo N ₄ O ₃	Temperature (K)	296
Formula Weight	278.028	Radiation [Å] MoKα	0.71073
Crystal System	Orthorhombic	Θ range (°)	1.4, 26.4
Space group	Cmc2 ₁ (No. 36)	hkl range	-22: 21 ; -4: 3 ; -18: 18
a, b, c [Å]	18.1535 (18) 3.8379 (4) 14.7354 (15)	Tot., Uniq. Data, R(int)	6222, 1054, 0.039
V [Å ³]	1026.64 (18)	Observed Data [I > 0.0 sigma(I)]	995
Z	4	Refinement	
D(calc) [g/cm ³]	1.489	Nref, Npar	1054, 60
Mu(MoKa) [/mm]	0.681	R, wR2, S	0.0834, 0.2283, 1.16
F(000)	460	Flack x	0.07(3)
Crystal Size [mm]	0,18 x 0,11 x 0,022	Hooft y	0,27(0,05)
CCDC	1527112	Min /Max. Δρ [e/ Å ³]	-0.67, 0.84

Table 2. Bond distances and angles (Å, °) for compound (1).

Mo1-O1	1.66(3)	N2-C1	1.420(16)
Mo1-O2	1.67(2)	N2-C3	1.421(16)
Mo1-N1	2.234(11)	C1-C1_c	1.278(13)
Mo1-O1_b	2.18(3)	C2-C3	1.42(2)
Mo1-O2_c	1.67(2)	N2-H2A	0.8600
Mo1-N1_c	2.234(11)	C2-H2	0.9300
N1-C1	1.421(16)	C3-H3	0.9300
N1-C2	1.421(17)		
O1-Mo1-O2	97.9(17)	Mo1-N1-C1	115.8(8)
O1-Mo1-N1	95(2)	Mo1-N1-C2	135.3(9)
O1-Mo1-O1_b	175(3)	C1-N1-C2	108.0(10)
O1-Mo1-O2_c	97.9(17)	C1-N2-C3	108.0(11)
O1-Mo1-N1_c	95(2)	N1-C1-N2	108.0(9)
O2-Mo1-N1	91.3(8)	N1-C1-C1_c	117.8(11)
O1_b-Mo1-O2	85.0(14)	N2-C1-C1_c	134.2(12)
O2-Mo1-O2_c	103.2(11)	N1-C2-C3	108.0(10)
O2-Mo1-N1_c	159.3(8)	C1-N2-H2A	126.00
O1_b-Mo1-N1	81.6(16)	C3-N2-H2A	126.00
O2_d-Mo1-N1	159.3(8)	N2-C3-C2	108.1(10)
N1-Mo1-N1_d	71.3(4)	N1-C2-H2	126.00
O1_b-Mo1-O2_c	85.0(14)	C3-C2-H2	126.00
O1_b-Mo1-N1_c	81.6(16)	N2-C3-H3	126.00
O2_d-Mo1-N1_c	91.3(8)	C2-C3-H3	126.00
Mo1-O1-Mo1_a	175(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

a = x, -1+y, z b = x, 1+y, z c = 1-x, y, z

Table 3. Hydrogen bonds patterns for compound (1) (\AA , $^\circ$)

H-Bond	D-H	H-A	D-A	D-H-A	Symmetry	Motif
N2-H2...O2	0,8600	1.9100	2.75(2)	165,00	x, 1-y, -1/2+z	R ² ₂ (9)

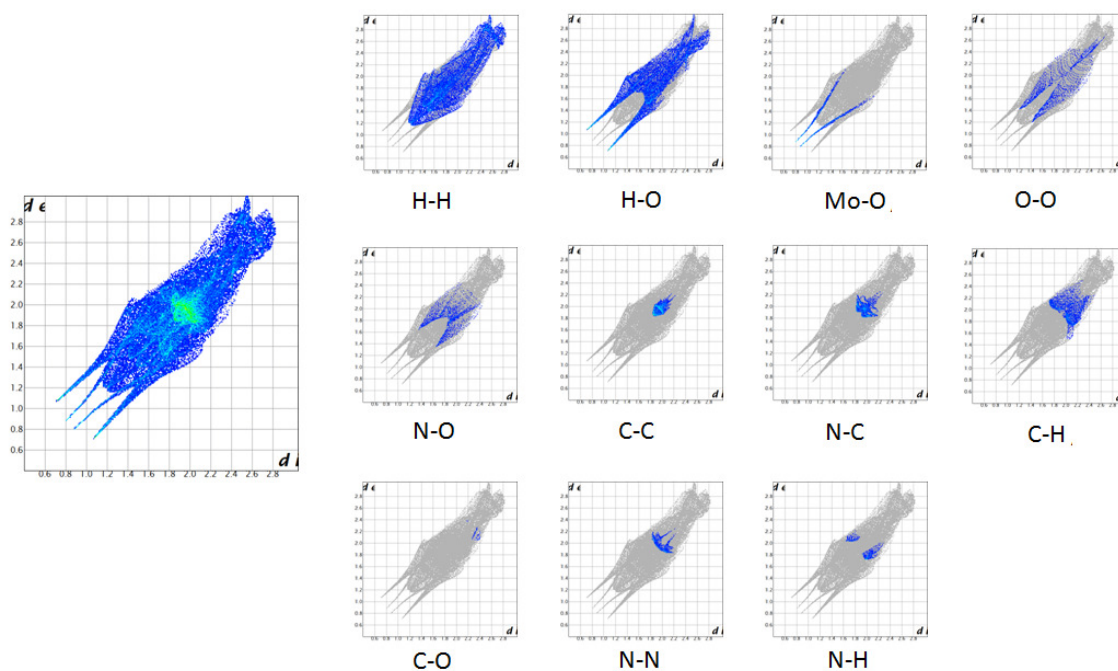


Figure 5. Detailed view of 2-D fingerprint plots with the main interactions showed inside the Hirshfeld surface for the title compound (1).



DEFORMAÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO SOB INFLUÊNCIA DA CARGA ADICIONAL



DEFORMATIONS OF ALUMINUM ALLOYS UNDER THE INFLUENCE OF AN ADDITIONAL LOAD

ДЕФОРМАЦИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ НАГРУЗКИ

SKVORTSOV, Arkady A.^{1*}; PSHONKIN, Danila E.¹; LUK'YANOV, Mikhail N.¹; RYBAKOVA, Margarita R.¹

¹Moscow Polytechnic University, Department of Dynamics, Durability of Machines and Resistance of Materials, 38 Bolshaya Semenovskaya Str., zip code 107023, Moscow – Russian Federation
(phone: +7 495 223-05-23)

* *Autor correspondente*
e-mail: skvortsovaa2009@yandex.ru

Received 12 February 2018; received in revised form 28 March 2018; accepted 28 March 2018

RESUMO

Sob a influência de um campo magnético constante, há uma deformação das partículas sólidas. Esses processos no futuro levam à destruição. Portanto, os autores investigaram esses processos em mais detalhes. Ao estudar a fluência das amostras, foi utilizada uma máquina do tipo alavanca. Durante as medições (em temperatura ambiente) simultaneamente com a aplicação da carga (realizada por etapas), um alongamento da amostra foi registrado com um micrômetro (escala de 10 μm), em cada estágio de carregamento. O equipamento de teste forneceu uma carga constante durante a medição, bem como carga e descarga suaves. Com base nos experimentos realizados, verifica-se que o rastejamento aumenta sob o campo magnético estável; os principais recursos aparecem no primeiro estágio de fluência. Assim, a exposição preliminar de amostras em um campo magnético constante (com indução $B = 0,7$ T por 30 minutos à temperatura ambiente) leva a um aumento na deformação absoluta da liga de alumínio para 35%. As constantes de deformação do material são também determinadas sob condições de "fluxo- β ". Um aumento na constante de deformação do material no primeiro estágio de fluência foi determinado 6 vezes maior. A investigação desses processos ajudará a prever a dependência do tempo da deformação por fluência e sua taxa, bem como a durabilidade e a plasticidade na destruição.

Palavras-chave: *Ligas de alumínio, ensaios mecânicos, ímãs de neodímio, força estatística, rede cristalina.*

ABSTRACT

Under the influence of a constant magnetic field, there is a deformation of solid particles. These processes in the future lead to destruction. Therefore, the authors investigated these processes in more detail. When studying the creep of the samples, a lever-type machine was used. During the measurements (at room temperature) simultaneously with the application of the load (carried out by steps), an elongation of the sample was recorded with a micrometer (division price 10 μm), at each loading stage. The test rig provided a constant load during the measurement, as well as smooth loading and unloading. Based on the performed experiments, it is found that creeping increases under stable magnetic field; the main features appear at the first creep stage. Thus, preliminary exposure of samples in a constant magnetic field (with induction $B = 0.7$ T for 30 minutes at room temperature) leads to an increase in the absolute deformation of the aluminum alloy to 35%. The material deformation constants are also determined under " β -flow" conditions. An increase in the material deformation constant at the first stage of creep was found to be more than 6 times. Investigation of these processes will help to predict time dependence of creep strain and its rate as well as durability and plasticity at destruction.

Keywords: *Aluminum alloys, mechanical tests, neodymium magnets, statistical force, crystal lattice.*

АННОТАЦИЯ

Под действием постоянного магнитного поля происходит деформация твердых частиц. Эти процессы в будущем приводят к разрушению. Поэтому авторами и были исследованы эти процессы. При изучении ползучести образцов использовалась рычажная машина. Во время измерений (при комнатной температуре) одновременно с применением нагрузки (выполняемой ступенями) удлинение образца регистрировалось микрометром (цена деления 10 мкм) на каждой стадии загрузки. Испытательная установка обеспечивала постоянную нагрузку во время измерения, а также плавную загрузку и разгрузку. На основании проведенных экспериментов установлено, что при стабильном магнитном поле увеличивается ползучесть; основные функции появляются на первой стадии ползучести. Таким образом, предварительная экспозиция образцов в постоянном магнитном поле (с индукцией $B = 0,7$ Т в течение 30 минут при комнатной температуре) приводит к увеличению абсолютной деформации алюминиевого сплава до 35%. Константы деформации материала также определяются в условиях « β -потока». Увеличение константы деформации материала на первой стадии ползучести было более чем в 6 раз. Исследование этих процессов поможет предсказать временную зависимость деформации ползучести и ее скорости, а также долговечность и пластичность при разрушении.

Ключевые слова: *алюминиевые сплавы, механические испытания, неодимовые магниты, статистическая сила, кристаллическая решетка.*

INTRODUCTION

Recently, active studies of the behavior of a solid in a magnetic field have been carried out. The paper describes the effect of magnetic fields on a solid body, which leads to its deformations (Smirnov *et al.*, 2001; Velikhanov, 2014). Magnetoplastic effects (MBE) are dynamic effects, and the magnetic field affects the motion of dislocations. In many cases, parts and components of machines and structures of modern power plants, electromagnetic devices, vehicles, recording and reproduction devices, measuring and scientific instruments, etc. work under the conditions of imposing permanent or alternating magnetic fields (MP) of varying intensity. In connection with this knowledge of the behavior of the mechanical characteristics of magnetic and non-magnetic materials in the presence of such fields is of great practical importance (Tyapunina *et al.*, 2003). Knowledge of the physical regularities of the manifestation of MPE allows to create also new technological methods for controlling the mechanical characteristics of solid materials (Makara *et al.*, 2001).

The effects related to the residual changes initiated by static MF are of considerable practical interest. At present the effect of pre-exposure to MF on metal plasticity is known (Li *et al.*, 2014). A change of retardation of dislocations by magnetic-sensitive stoppers as a cause of metal softening after their pre-exposure to MF

was considered in (Alshits *et al.*, 2003; Morgunov, 2004; Skvortsov *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2014). There are also a lot of works connected with magnetically stimulated processes in the crystallization of aluminum alloys (Ran *et al.*, 2005; Kang *et al.*, 2017), as well as the influence of permanent magnetic fields on the mechanical properties of other metals (Morgunov, 2004; Alshits *et al.*, 1994; Kang *et al.*, 2017).

However, the performed experimental studies did not cover a wide range of the mentioned effects concerning aluminum and its alloys. There are no experimental results on the effect of static MF on creep of aluminum and its alloys Al-Mg-Si.

Therefore the objective of the present work is experimental investigation of the influence of pre-exposure to MF of aluminum alloys on the processes of their creep.

MATERIALS AND METHODS

The experiments were carried out using various loads on aluminum alloys under the influence of constant magnetic fields. At the same time, the authors justified the absolute deformation.

A magnetic field was created between poles of neodymium magnets. The exposure time ranged from 5 min to 120 min. Creep analysis was carried out on a test rig with a lever load

system under conditions of normalized force during mechanical testing at room temperature.

For the experiments, we used standard flat aluminum samples with a width of 3.0 mm in working section and a length of $l_0 = 80$ mm, which were cut from an aluminum strip 2 mm thick.

When studying the creep of the samples, a lever-type machine was used. During the measurements (at room temperature) simultaneously with the application of the load (carried out by steps), an extension of the sample was recorded with a micrometer (division price 10 μm), at each loading stage. The test rig provided a constant load during the measurement, as well as smooth loading and unloading.

Special studies have shown that the main changes occur during the first 10 minutes of exposure in the MF. Further, the observed changes are practically independent of the exposure time. That is why in the work the time of the samples' exposure to a magnetic field was 30 minutes and always happened at room temperature (Zhan *et al.*, 2016).

RESULTS AND DISCUSSION:

When a statistical force acts on a solid body, it soon leads to its destruction (Batalha *et al.*, 2014). It is known (Batalha *et al.*, 2014) that if static stretching force acts on a solid, then its crystal lattice will counteract to the applied force. Macroscopically this will be observed as deformation (and subsequently destruction) (Skvortsov *et al.*, 2001).

Metal creep can be described with a creep curve $\Delta l(t)$ (Figure 1, inset). A deformation Δl_0 appears at loading and involves both plastic and elastic components (Garofalo, 1968). At the deformation curve piece $\Delta l_1 \dots \Delta l_2$ (Figure 1, inset) creep rate is insignificantly changed. A practically steady state is observed here. This curve piece is referred to as the second creep stage.

After deformation Δl_2 , the third creep stage comes. The creep rate is gradually increasing until destruction occurs (at deformation Δl_3 and in the corresponding time t_3). Therefore the creep curves of aluminum alloy were registered only at the first and second creep stages.

Flat samples (length $l_0 = 80$ mm, width of 3.0 mm) cut from a band (thickness of 2 mm) were used in experiments. The band material

was an alloy of aluminum with magnesium and silicon: $C_{\text{Al}} \leq 97.9\%$; $C_{\text{Mg}} \leq 0.9\%$; $C_{\text{Si}} \leq 0.6\%$, $C_{\text{Fe}} \leq 0.4\%$, other (Cu, Ti, Zn) $\leq 0.2\%$. MF was between the poles of neodymium magnets. MF induction B in the gap was of 0.7 T. At exposure, the MF induction lines were perpendicular to the sample plane. The exposure time was varied from 5 min to 120 min. Special studies showed that the main changes occurred in the first 10 min of exposure. Further observed changes practically did not depend on the exposure time. That is why the time of sample exposure to MF at room temperature always was 30 min.

Here ϵ_0 is relative deformation immediately after start of loading; the constants β and $m = 1/3$ are independent of loading time (Garofalo, 1968); k is creep rate at the second creep stage; Δl , Δl_0 and l_0 are absolute deformation, that immediately after start of loading and deformation for relative deformation ϵ , respectively.

It is more conveniently to deal with absolute deformation since just it is registered experimentally:

Then we determine the constants in Eq. (1) (both before action of static MF and after it) using the experimental results on samples creep at different stretching loads ($P = 150$ N...190 N).

The typical experimental results obtained at stretching loads of 170 N and 180 N are presented in Figure 1 and Figure 2 (those obtained at the rest of loads do not differ principally from the above ones.) The results of creep curves approximation according to Eq. 2 are given in Table 1.

One can see that sample pre-exposure to static MF (induction $B = 0.7$ T) for 30 min at room temperature promotes increasing of aluminum alloy deformation practically in the whole range of applied stretching loads: immediately after start of loading $\Delta l_{0B} - \Delta l_0 = 40$ μm at $P = 150$ N and $\Delta l_{0B} - \Delta l_0 = 401$ μm at $P = 180$ N. One should also note an appreciable effect of MF on the constant β : after "magnetic" exposure it is practically doubled 6 times at $P = 180$ N. At the same time, action of MF at the second creep stage practically does not change the creep rate constant k . This makes it possible to conclude that the results of samples pre-exposure to static MF manifest themselves most efficiently at the first creep stage.

The additional experimental arguments for

the effect of static MF on the creep processes are presented in Figure 2, inset. It is not difficult to see that the difference in deformations of the check test samples and the samples aged in MF increases with an external load. This is in agreement with the data given in Table 1 as well as those presented by other authors (Alshits *et al.*, 2003; Morgunov, 2004; Soika *et al.*, 2015).

When discussing the assumed mechanisms of MF effect on plastic properties of magnesium-containing alloy, it is necessary to take into account one more factor related to presence of iron (up to 0.4%) in the aluminum alloy. Iron interacts with aluminum forming intermetallic phases (Gottstein, 2004). Without silicon, the refractive phases Al_3Fe and Al_5Fe_2 are predominant (Li *et al.*, 2016). However, the situation changes if silicon is present: the brittle α -phases Al_8Fe_2Si and Al_5FeSi become predominant. If (just as in our case) magnesium is present ($C_{Mg} \sim 0.9\%$), then π -phases $Al_8Fe_3Mg_3Si_6$ may appear in the aluminum alloy. The iron-containing intermetallic phases may be formed as plates (α -phase) and have ferromagnetic properties.

The intermetallic particles of that form per se adversely affect the mechanical properties of aluminum alloys by reducing their plasticity and increasing their porosity. Therefore the aim of the further part of our work was experimental investigation of the effect of static MF on mechanical properties of aluminum alloy with C_{Al} no less than 99.9%. In such crystals, iron concentration does not exceed 0.001%. This is over two orders of magnitude less than was in the previous experiments.

The mechanical tests were performed using a tensile-testing machine (20 kN). Specific elongation, true rupture strength, ultimate stress and proportionality limit were registered. The yield strength was examined because of absence of yield plateau (Figure 3). One can see from the obtained stress-strain diagrams (Figure 3) that their behavior is the same until the stretching corresponding to the ultimate stress. However, the curves begin considerably diverge as the neck appears. As a result, we obtained that after exposure to MF (2, Figure 3) the samples are more plastic as compared to the check-test ones (1, Figure 3). This result also is in a qualitative agreement with the data given in (Alshits *et al.*, 2003; Morgunov, 2004; Soika *et al.*, 2015) where softening of Al single crystals subject to action of static MF was discovered. Thus, despite the

absence of iron atoms in the alloy, the effect of magnetic pre-exposure still is observed. This means that one should consider not only the magnetic-plastic effect (Molotskii and Fleurov, 2000) but the influence of iron-containing intermetallic phases as well when analyzing magnetic-stimulated changes in aluminum alloys.

CONCLUSION

In the work, experiments were used that made it possible to determine the degree of deformation of aluminum alloys under the influence of constant magnetic fields. After the second deformation, a third stage of creep begins, at which the creep rate gradually increases until destruction occurs. Therefore, the creep processes in this paper were considered exclusively in the first and second stages. The authors established that the preliminary exposure of samples in a constant magnetic field (with induction $B = 0.7$ Tl for 30 minutes at room temperature) contributes to an increase in the deformation of the aluminum alloy. The observed softening of the aluminum alloy after exposure to MF can serve as an additional method to regulate the structurally sensitive properties of such materials.

ACKNOWLEDGMENT

This work was performed according to the project of the Ministry of Education and Science of Russian Federation (order № 9. 8392.2017).

REFERÊNCIAS:

1. Alshits, V.I., Darinskaya, E.V., Kazakova, O.L. and Petrzhik, E.A. *Crystallography Reports*, **2003**, 48(5): 768-795 DOI: 10.1134/1.1612598
2. Alshits, V.I., Darinskaya, E.V., Kazakova, O.L., Mikhina, E.Yu. and Petrzhik, E.A. *Journal of Alloys and Compounds*, **1994**, 211-212: 548-553. DOI: 10.1016/0925-8388(94)90563-0.
3. Batalha, G.F., Prados, E.F., Ribeiro, F.C., Scarpin, B.T., Inforzato, D.J., Costa, P.R. and Travessa, D.N. *Comprehensive Materials Processing*, **2014**, 2: 149-159 DOI: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00213-2
4. Garofalo, F. *Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals*, New York: The Macmillan Company, 1968.

5. Gottstein, G. *Physical Foundations of Material Science*, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.
6. Kang, N., Coddet, P., Wang, J., Yuan, H., Ren, Z., Liao, H. and Coddet, C. *Composite Structures*, **2017**, 172: 251-258.
7. Kang, N., Yuan, H., Coddet, P., Ren, Z., Bernage, C., Liao, H. and Coddet, C. *Materials Science and Engineering*, 2017, 70: 405-407.
8. Li, X., Scherf, A., Heilmaier, M. and Stein, F. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **2016**, 37(2): 162-173 DOI: 10.1007/s11669-015-0446-7
9. Li, Y., Luo, Z., Yan, F., Duan, R. and Yao, Q. *Materials and Design*, **2014**, 56: 1025-1033 DOI:10.1016/j.matdes.2013.12.005
10. Makara, V. A., Steblenko, L.P., Gorid'ko, N. Ya., Kravchenko, V. M. and Kolomiets, A. N. *Physics of the Solid State*, **2001**, 43(3): 480-483 DOI:10.1134/1.1356123
11. Molotskii, M., Fleurov, V. *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104(16): 3812-3816
12. Morgunov, R. B. *Physics-Uspexhi*, **2004**, 47(2): 125-147. DOI:10.1070/PU2004v047n02ABEH001683
13. Ran, X.-T., Ren, Z.-M., Deng, K., Li, X. and Li, W.-X. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **2005**, 15(1): 72-78
14. Skvortsov, A. A., Karizin, A. V., Volkova, L. V. and Koryachko, M.V. *Physics of the Solid State*, **2015**, 57(5): 914-918 DOI:10.1134/S1063783415050273
15. Skvortsov, A. A., Orlov, A. M., Frolov, V. A., Gonchar, L. I. and Litvinenko, O. V. *Physics of the Solid State*, **2001**, 43(4): 640-643.
16. Smirnov, B. I., Peschanskaya, N. N., Nikolaev, V. I. *Physics of the Solid State*, **2001**, 43(12): 2250-2252 DOI: 10.1134/1.1427951
17. Soika, A. K., Sologub, I. O., Shepelevich, V. G., Sivtsova, P.A. *Physics of the Solid State*, **2015**, 57(10): 1997-1999 DOI: 10.1134/S1063783415100297
18. Tyapunina, N. A., Krasnikov, V. L., Belozerova, E. P., Vinogradov, V. N. *Physics of the Solid State*, **2003**, 45(1): 98-103 DOI: 10.1134/1.1537418
19. Velikhanov, A.R. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2014, 78(2): 108-110 DOI:10.3103/S1062873814020269
20. Zhan, L., Li, W., Ma, Q. and Liu, L. *Metals*, **2016**, 6(9): 201. DOI: 10.3390/met6090201

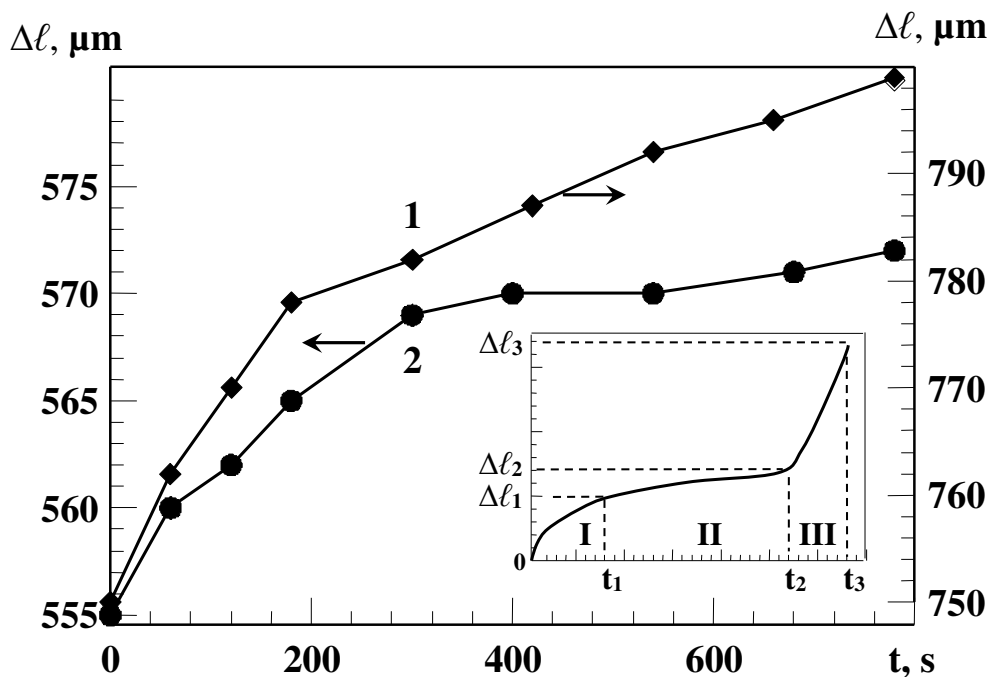


Figure 1. Aluminum alloy creep curves taken at a load $P = 170$ N at room temperature: 1 — sample pre-exposure to static MF $B = 0.7$ T for 30 min; 2 — unexposed sample. Inset: a schematic of deformation time dependence (creep curve) conventionally divided into three creep stages

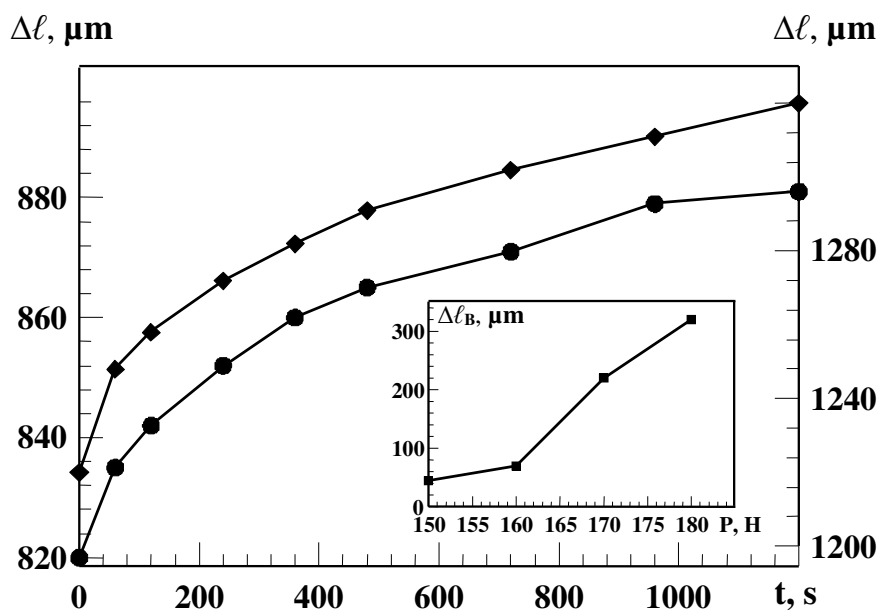


Figure 2. Aluminum alloy creep curves taken at a load $P = 180$ N at room temperature: 1 — sample pre-exposure to static MF $B = 0.7$ T for 30 min; 2 — unexposed sample. Inset: a schematic of magnetic-stimulated deformation Δl_B on the applied stretching load P

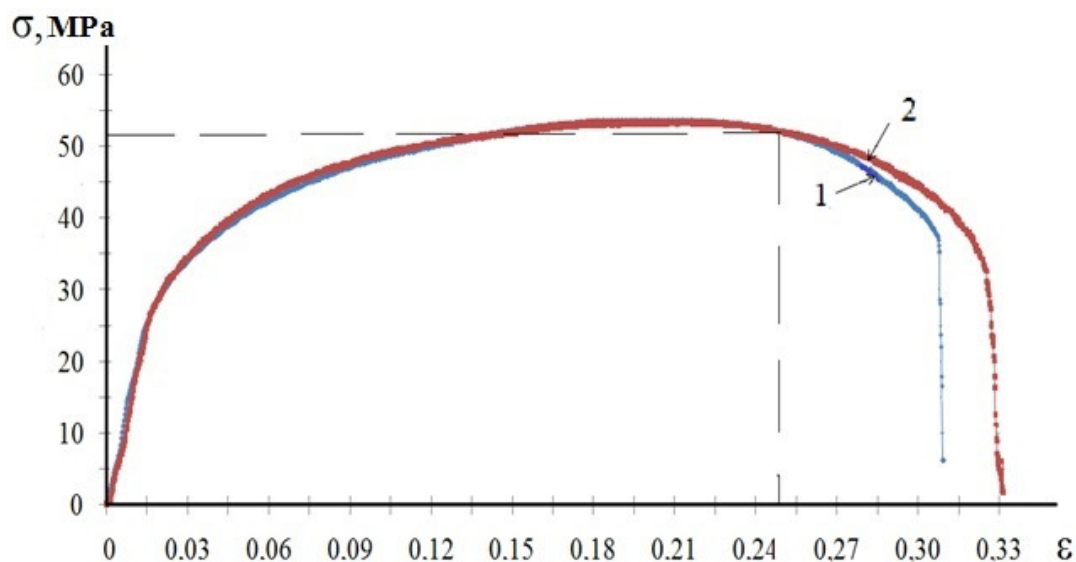


Figure 3. Diagram of aluminum alloy stretching ($C_{Al} > 99.9\%$): 1 — a check-test sample; 2 — sample after 0.5-hour exposure to static MF (induction of 0.7 T) at room temperature.

$$\Delta l(t) = \Delta l_0 + \beta \cdot l_0 \cdot t^m + k \cdot l_0 \cdot t. \quad (1)$$

Table 1. The constants of aluminum alloy creep (r^2 is the pair correlation coefficient)

Parameter	Stretching load							
	150 N		160 N		170 N		180 N	
B, T	0	0.7	0	0.7	0	0.7	0	0.7
$\Delta l_0, \mu m$	428	469	490	529	554	748	818	1205
$\beta, 10^{-5}, s^{-\frac{1}{3}}$	0.59	1.75	1.5	1.8	2.28	5.1	2.13	12.1
$K, 10^{-7}, s^{-1}$	1.25	1.25	1.38	2.01	0.25	2.30	0.60	1.00
r^2	0.975	0.978	0.896	0.897	0.956	0.986	0.987	0.999



EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E PONTENCIAL ANTIMICROBIANO DO ÓLEO ESSENCIAL DE LIMÃO TAHITI (*Citrus latifolia* Tanaka).



EXTRACTION, CHEMICAL CHARACTERIZATION AND ANTIMICROBIAL POTENCY OF ESSENTIAL OIL OF TAHITI LEMON (*Citrus latifolia* Tanaka).

EVERTON, Gustavo Oliveira^{1*}; TELES, Amanda Mara²; MOUCHREK, Adenilde Nascimento³; MOUCHREK FILHO, Victor Elias⁴.

^{1,2,3,4,5} Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Tecnologia Química, Laboratório de Microbiologia de Alimentos e Água e Laboratório de Pesquisa e Aplicação de Óleos Essenciais, Pavilhão Tecnológico (PCQA), Av. dos Portugueses, 1966, cep 65065-545, São Luís – MA, Brasil (fone: +55 98 982736148)

* Autor correspondente
e-mail: gustavooliveiraeverton@gmail.com

Received 21 February 2018; received in revised form 8 April 2018; accepted 9 April 2018

RESUMO

O aumento da resistência bacteriana aos antibióticos induz ao aparecimento de estirpes mais virulentas, com capacidade de atravessar barreiras naturais de defesa do organismo e de se tornarem patogênicos, mesmo quando presentes em baixo número. Por isso, o uso de compostos naturais como os óleos essenciais, que possuem forte propriedade bactericida contra patógenos alimentares, vem sendo amplamente explorado. Dessa forma, o estudo em foco teve como objetivo extrair, caracterizar quimicamente e avaliar o potencial antimicrobiano do óleo essencial de *Citrus latifolia* Tanaka (limão tahiti) frente às cepas de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Para extração do óleo essencial, utilizou-se a técnica de hidrodestilação, a caracterização química por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectroscopia de Massas (CG-EM) e o potencial antimicrobiano foi avaliado pelo Método de Difusão de Disco (MDD). Observou-se para esse óleo o rendimento de (1,64%), a CG-EM quantificou o *limonene dioxide* (25,93%) como componente majoritário e todas as bactérias se mostraram sensíveis frente ao óleo em estudo. Portanto, constatou-se o potencial antimicrobiano do óleo essencial de *Citrus latifolia* Tanaka (Limão Tahiti) apontando-se o mesmo como aliado em aplicações cuja finalidade dependa da inibição dos microrganismos testados neste estudo.

Palavras-chave: *resistência bacteriana, propriedade bactericida, hidrodestilação, inibição, MDD.*

ABSTRACT

The increase in bacterial resistance to antibiotics induce the emergence of more virulent strains, with ability to cross natural barriers of defense of the organism and of becoming pathogenic, even when present in low numbers. Therefore, the use of natural compounds such as essential oils, which have a strong bactericidal property against food pathogens has been widely explored. In this way, the focus study aimed to extract, chemically characterize and evaluate the antimicrobial potential of essential oil from *Citrus latifolia* Tanaka (tahiti lemon) against the strains of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. For extraction of essential oil, we used the hydrodistillation technique, chemical characterisation by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC/MS) and the antimicrobial potential was evaluated by the Disk Diffusion Method (DDM). It was observed for this oil yield (1,64%), the CG-MS quantified the limonene dioxide (25,93%) as major component and all bacteria were sensitive front of the oil. Therefore, it has the potential of antimicrobial essential oil from *Citrus latifolia* Tanaka (Tahiti lemon) pointing the same as an ally in applications which depend on the inhibition of microorganisms tested in this study.

Keywords: *bacteria resistance, bactericidal property, hydrodistillation, inhibition, DDM.*

INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais são utilizados desde épocas anteriores ao antigo Egito, passando pela Idade Média e chegando ao início do século XX através de tratados de Aromaterapia (Cunha *et al.*, 2007), também conhecidos como óleos voláteis ou etéreos, provenientes do metabolismo secundário de plantas aromáticas. Os seus componentes pertencem a duas classes quimicamente distintas, terpenóides e fenilpropanóides. Estes são sintetizados a partir de diferentes precursores metabólicos primários e são produzidos a partir de rotas biossintéticas diferentes. (Souza Júnior *et al.*, 2009).

Terpenos ou isoprenos são moléculas cuja unidade básica possui um número de átomos de carbono múltiplo de cinco. Entre esses constituintes dos óleos podem ser citados: monoterpenos (C₁₀), sesquiterpenos (C₁₅) e diterpenos (C₂₀). Estes podem ser acíclicos, mono e bicíclicos, e seus produtos oxigenados são os álcoois, aldeídos, cetonas e compostos aromáticos (fenilpropanóides), principalmente fenóis e éteres. Também são encontrados ácidos orgânicos de baixo peso molecular e cumarinas (Araújo, 2010).

Nas plantas, os óleos desenvolvem funções que estão relacionadas à sua volatilidade, agindo na proteção contra predadores e patógenos, na atração de polinizadores, perda de água e inibidores de germinação de sementes. Além disso, recebem atenção especial, pelas diferentes atividades como alternativas ao uso de fungicidas, de herbicidas, de inseticidas e de nematicidas (Sodaeizadeh; Rafieiolhossain; Van Damm, 2010). A extração destes teve origem há milhares de anos, mas no início do século XIX ocorreu um aumento acentuado no rendimento de extração com o uso de prensas hidráulicas” (Cunha *et al.*, 2007).

Existem várias técnicas de obtenção dos óleos essenciais, em certos casos sua extração se torna um pouco fácil, como destilação por arraste a vapor, hidrodestilação, extração com CO₂ supercrítico, expressão a frio, entre outros. Essas variam conforme a localização, como em pétalas de flores, cascas de frutos, rizomas, raízes, folhas, galhos e pequenos frutos, casca da árvore, lenho, resinas da casca, goma, sementes, em quantidades e composições diferentes (Wolffenbüttel, 2011) e sua utilização (Pereira, 2010).

A exploração da atividade biológica dos metabólitos secundários dos óleos essenciais de plantas aparece como potencial de controle alternativo de fitopatógenos. Vários extratos brutos e óleos essenciais de plantas já foram testados sobre agentes causais de doenças em diversos trabalhos, tais como os realizados por Balbi-Peña *et al.* (2006) e Souza Júnior *et al.* (2009).

Os componentes essenciais bioativos desses óleos, apresentam-se promissores na terapêutica de doenças infecciosas (Ogunwande *et al.*, 2005). Tais substâncias, geralmente, são agentes que apresentam atividade antimicrobiana contra um grande número de microrganismos, incluindo espécies resistentes a antibióticos e antifúngicos. Diversos estudos mostram a ação antibacteriana exercida por vários óleos essenciais ensaiados sobre cepas bacterianas (Ferronato *et al.*, 2007; Rosato *et al.*, 2007; Albertson *et al.*, 2010; Santos *et al.*, 2011).

As caracterizações químicas de óleos essenciais remetem a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa. A identificação pode ser feita através da utilização de uma biblioteca de compostos ou através de índices específicos como o índice de retenção (Czepak & Bandoni, 2008). É uma das técnicas mais empregadas em análises quantitativas e qualitativas. Nela, os componentes da amostra são vaporizados no injetor e, então, é injetada na cabeça da coluna cromatográfica. A eluição é feita por um fluxo constante da fase móvel gasosa. No trajeto da amostra pela coluna, a amostra é separada em consequência de sua partição e interação das moléculas entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida (Skoog, 2008).

Entre as plantas da flora Brasileira que produzem óleo essencial com potencial antimicrobiano promissor está o *Citrus latifolia* Tanaka (Limão Tahiti). Estudos realizados por Santos *et al.* (2011), Kotzekidou *et al.* (2008), Kunicka-Styczyn *et al.* (2009), Soares *et al.* (2008) e Silva (2014) comprovam. Este potencial justifica-se pela sua composição que integra compostos como limoneno, p-cimeno, terpenol e citral (Kunicka-Styczyn *et al.*, 2009), e principalmente ao seu elevado teor de ácido cítrico que é de cerca de 5 a 7%, independentemente da variedade de limão (Trucom, 2016).

Porém, os microrganismos apresentam

enorme facilidade de evoluir por mutação e recombinação genética, conduzindo ao aparecimento de espécies ou linhagens com maior virulência e com grande capacidade de sobrevivência perante antimicrobianos e fatores ambientais adversos (Brandl, 2006; O'Brien, 2002). As doenças alimentares de origem microbiológica constituem problema crescente em saúde pública e causa importante na redução da produtividade econômica, tanto em países desenvolvidos como em vias de desenvolvimento.

Dessa forma, observa-se que a maioria dos queijos se destaca pelo teor relevante de nutrientes, porém este é um alimento muito suscetível à contaminação microbiológica. Sabe-se que o uso de óleos essenciais é caracterizado por uma notável atividade antimicrobiana, por esta razão, seus produtos derivados podem ser usados para retardar ou inibir o desenvolvimento de microrganismos patogênicos e/ou deteriorantes. O óleo essencial de limão tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka) possui atividade antibacteriana sobre as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* constatada por Kunicka-Styczyn *et al.* (2009).

O aumento da resistência bacteriana aos antibióticos induz ao aparecimento de estirpes mais virulentas, com capacidade de atravessar barreiras naturais de defesa do organismo e de se tornarem patogênicos, mesmo quando presentes em baixo número (Santos & Cunha, 2007).

Por isso, o uso de compostos naturais como os óleos essenciais, que possuem forte propriedade bactericida contra patógenos alimentares, vem sendo amplamente explorado (Bodini, 2011). Assim, os óleos essenciais geralmente são utilizados como um método de controle eficaz, pois visa à redução dos custos, menor risco de contaminação do ambiente e dos alimentos causados pelos produtos químicos (Xavier *et al.*, 2012).

Dessa forma, o estudo em foco teve como objetivo extrair, caracterizar quimicamente e avaliar a atividade antimicrobiana do óleo essencial da casca de *Citrus latifolia* Tanaka (limão tahiti) frente às cepas de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* isoladas de queijo coalho comercializado em feiras livres de São Luís -MA.

PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi desenvolvido nos Laboratórios de Microbiologia de Alimentos e Água e Físico-Química de Alimentos e Água do Programa Controle de Qualidade de Alimentos e Água do Pavilhão Tecnológico da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e pela Central Analítica da Universidade de Campinas.

2.1. Extração do Óleo Essencial de Limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka)

As cascas de *Citrus latifolia* Tanaka, apresentadas na Figura 1 abaixo, foram coletadas, no município de São Luís-MA, Brasil, em julho de 2017 e transportadas para o Laboratório de Físico-Química de Alimentos do Pavilhão Tecnológico da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), onde foram secas em temperatura ambiente, trituradas (em pó) e armazenadas para extração do óleo essencial.



Figura 1. Cascas de *Citrus latifolia* Tanaka.

Para extração do óleo essencial de *Citrus latifolia* Tanaka, utilizou-se a técnica de hidrodestilação, com um extrator de Clevenger, de vidro acoplado a um balão de fundo redondo de 1000 mL acondicionado em manta elétrica como fonte geradora de calor. A cada rotina de extração do óleo essencial foram pesadas 400 g das cascas e adicionou-se água destilada na proporção de 1:10 e colocadas em um balão de fundo redondo acoplado ao sistema extrator. A hidrodestilação foi conduzida a 100°C por 5h recolhendo-se o óleo essencial extraído. O óleo foi seco por meio de percloração com Na₂SO₄. Essas operações foram realizadas em triplicatas e as amostras armazenadas em ampolas de vidro âmbar sob refrigeração de 4°C para evitar possíveis perdas de constituintes voláteis. O procedimento experimental é apresentado na

Figura 2 abaixo. Posteriormente o óleo essencial obtido foi submetido as análises.

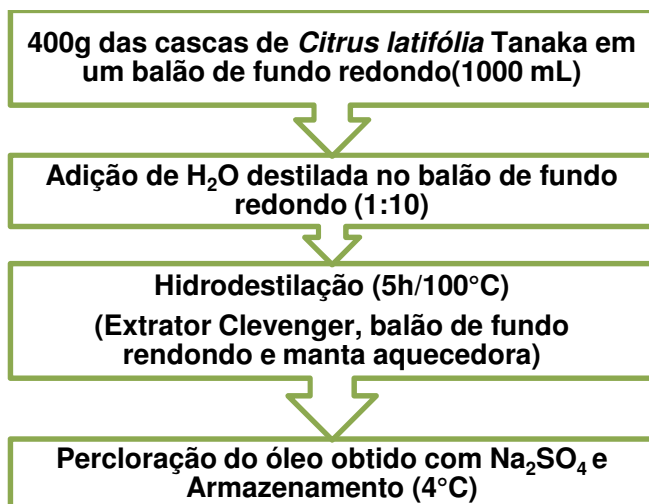


Figura 2. Procedimentos para extração do óleo essencial das cascas de *Citrus latifolia* Tanaka.

O rendimento do óleo essencial foi expresso em porcentagem na relação massa/volume pela medida de densidade. Para realização dessa medida, foi utilizado um picnômetro de 1,0 mL, previamente seco, tarado e aferido, onde se adicionaram as amostras a 25°C, pesando-as em seguida. Após essa etapa, observou-se o volume (mL) de óleo essencial obtido após a extração do óleo por massa (g) de material vegetal, conforme a fórmula descrita pela quarta edição da Farmacopeia Brasileira (1996) e por Fabrowski (2002).

2.2 Caracterização e Quantificação Química do Óleo Essencial de Limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka) por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectroscopia de Massas (CG-EM)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no equipamento modelo IR PRESTIGE-21 e foram registrados na região 4000-400 cm^{-1} . Todas as pastilhas foram preparadas usando brometo de potássio (KBr) anidro.

Os constituintes do óleo essencial foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Foi dissolvido 1,0 mg da amostra em 1000 μL de diclorometano (pureza 99,9%). As condições de análise foram as seguintes: Método : Adams.M; Volume injetado: 0,3 μL ; Coluna : Capilar HP-5MS (5% difenil, 95% dimetil polisiloxano) (Equivalente DB-5MS ou CP-Sil 8CB LB/MS), nas dimensões (30 m x

0,25 mm x 0,25 μm); Gás de arraste : He (99,9995); 1,0 mL/min; Injetor : 280 °C, modo Split (1:10); Forno : 40 °C (5,0 min.) até 240 °C numa taxa de 4 °C .min⁻¹, de 240 °C até 300 °C (7,5 min) numa taxa de 8 °C.min⁻¹); $t_{\text{r}} = 60,0$ min; Detector : EM¹; EI (70 eV); Modo varredura (0,5 seg/scan); Faixa de massas: 40 – 500 daltons (uma); Linha transferência: 280 °C.; Filamento: desligado 0,0 a 4,0 min; Espectrômetro de massas tipo quadrupolo linear. Para a identificação dos compostos na amostra utilizou-se o programa AMDIS (*Automated Mass spectral Deconvolution Mass & Identification System*).

2.3 Avaliação do Potencial Antimicrobiano do Óleo Essencial de Limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka)

Para determinação do potencial antimicrobiano foi aplicada o “Método de Difusão de Disco (MDD) descrito por Bauer (1966), adaptada por *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI, 2003), que padroniza o método dispensando os discos impregnados com óleo essencial sobre o centro da placa de Ágar Mueller Hinton, após a semeadura do inóculo bacteriano.

2.3.1. Cepas utilizadas

Foram utilizadas duas cepas de bactérias provenientes do isolamento de Queijo Coalho comercializado em feiras livres de São Luís-MA, considerando estudos relacionados com atividade antimicrobiana frente a cepas isoladas de alimentos e padrões *American Type Culture Collection* (ATCC), em estudos prévios da literatura. Essas foram doadas pelo Laboratório de Microbiologia do Controle de Qualidade de Alimentos e Água da Universidade Federal do Maranhão (PCQA-UFMA), sendo uma Gram-negativas: *Escherichia coli* (*E. coli*) e uma Gram-positiva: *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). A identificação das cepas foi confirmada pelo uso de ensaios bioquímicos, seguindo as recomendações do manual de microbiologia clínica (Murray, 2003).

2.3.2. Padronização do inóculo

Culturas microbianas puras mantidas em Ágar TSA foram repicadas para Caldo de Infusão de Cérebro e Coração (BHI) e incubadas a 35°C até atingirem fase exponencial de crescimento (4-6h). Após esse período, as culturas tiveram sua densidade celular ajustada em solução

salina 0,85% estéril, de modo a se obter uma turbidez comparável à da solução padrão de McFarland 0,5, o que resulta em uma suspensão microbiana contendo aproximadamente $1,5 \times 10^8$ UFC/mL.

2.3.3. Método de Difusão de Disco (MDD)

A técnica de Difusão de Disco padroniza os testes de sensibilidade de antimicrobianos por disco-difusão. Primeiro foram preparadas as placas com o meio de cultura Ágar Mueller Hinton após sua solidificação foi distribuído à suspensão microbiana na superfície do ágar com auxílio de *swab* estéril e deixado em repouso à temperatura ambiente por 30 min. Logo após são preparados os discos impregnados com óleo essencial respectivo. Utilizando-se pinça esterilizada, os discos foram aderidos ao centro das placas sobre a superfície do ágar. As placas foram incubadas em estufa bacteriológica a 35°C por 24 horas. Após 24 horas faz-se a leitura do diâmetro do halo de inibição, incluindo o diâmetro do disco. Ensaio estes realizados em triplicata para obtenção dos resultados médios de cada medida. O procedimento experimental descrito é apresentado nas Figuras 3-5.

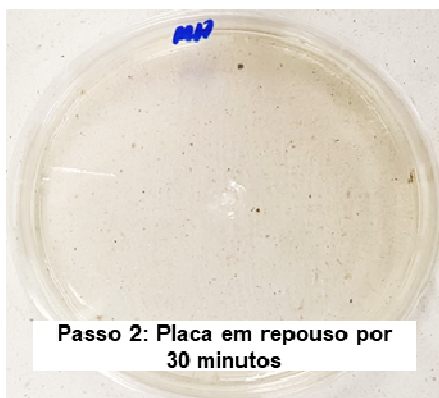
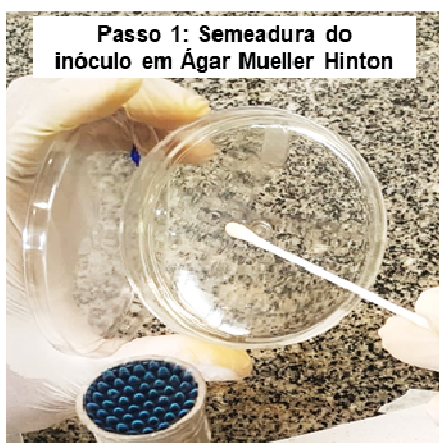


Figura 3. Semeadura do inóculo - Método de Difusão de disco.

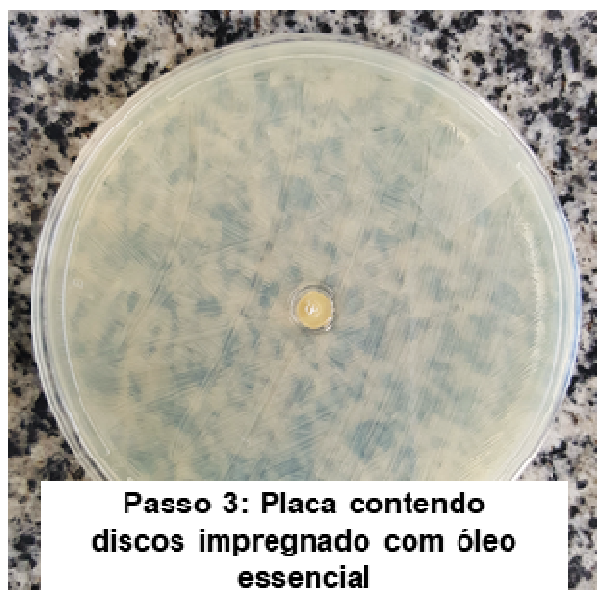
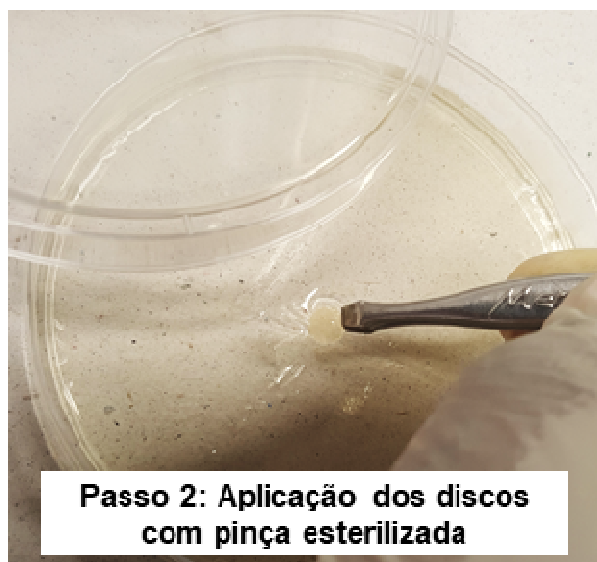
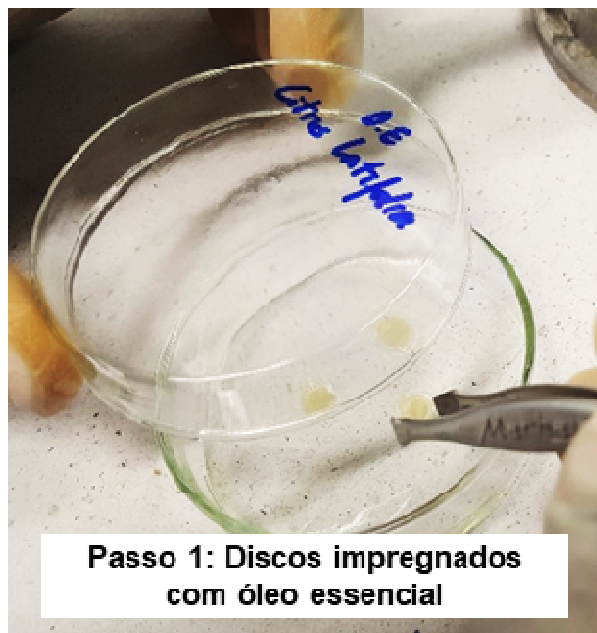


Figura 4. Aplicação dos discos impregnados com óleo essencial - Método de Difusão de Disco.

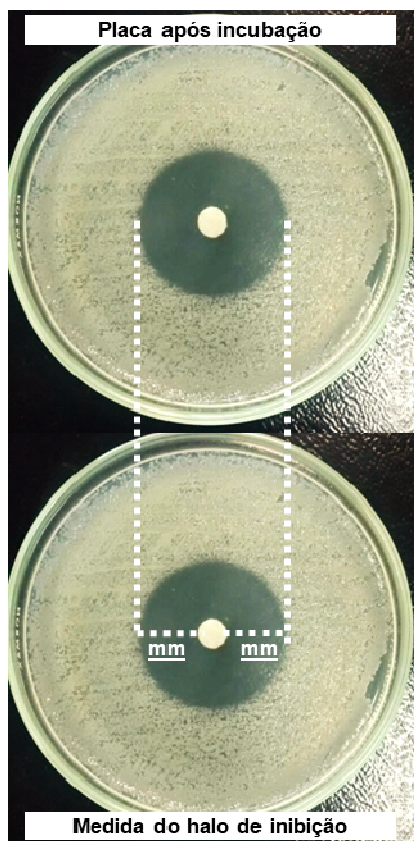


Figura 5. Mensurando os halos de inibição – Método de Difusão de Disco.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1. Avaliação da Cinética de Extração

A extração do óleo essencial foi realizada num tempo máximo de 05 horas, para uma massa de 400g de amostra, com uma temperatura de 100°C. Na Figura 6 pode ser observado o tempo máximo.

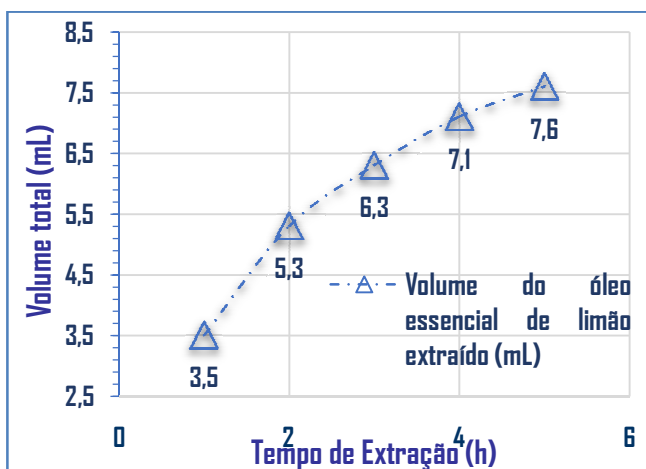


Figura 6. Cinética referente ao rendimento de extração do óleo em função do tempo, com massa de 400g e temperatura de 100°C.

De acordo com os resultados obtidos na extração, o tempo máximo e o volume para óleo extraído das cascas de *Citrus latifolia* Tanaka foi de 5,0 horas e 7,6 mL, observando-se ainda aumento do rendimento até a última hora.

Atti-Santos *et al.* (2005) trabalharam com óleo essencial das cascas do limão Tahiti, em seu estudo da avaliação da cinética de extração, observaram o crescimento do rendimento até a quinta hora de extração.

Segundo Mouchrek Filho (2000), o tempo de extração do óleo essencial é um dos principais parâmetros físico-químicos da indústria de essências, no que se refere à qualidade e à natureza econômica. Por isso, uma destilação rápida pode conduzir a um produto contendo predominantemente constituintes mais voláteis, porém destituído das melhores características; ao contrário, uma extração prolongada encarece o produto e também pode sobrecarregá-lo de compostos de aromas indesejáveis (Chaar, 2000).

O rendimento foi calculado mediante a quantidade de óleo extraído, da massa e da densidade, para a casca de *Citrus latifolia* Tanaka foi de 1,64%. Estevam *et al.* (2017), ao extraírem o óleo essencial do óleo de *Citrus latifolia* Tanaka, obtiveram rendimento semelhante de 0,80%.

3.2. Avaliação das Características Químicas do Óleo Essencial de Limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka) por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectroscopia De Massas (CG-EM)

O resultado desse estudo nos mostra a presença do constituinte majoritário. O constituinte majoritário do óleo foi o *limonene dioxide* com 25,92%. Além deste, foram identificados e quantificados outros 16 constituintes, conforme a Figura 7. Foram estes o *cis-carveol* com 11,59%, *p-cymene* (10,86%), *d-limonene* (8,85%), *1-hydroxylinalool* (8,10%), *myrtenol* (6,31%), *myrtenal* (5,34%), *carvone oxide* (3,69%), *bicyclo [5.2.1] decan-10-one* (3,23%), *p-cymen-8-ol* (3,02%), *caryophyllene oxide* (2,56%), *p-mentha-2,8-dien-1-ol* (2,47%), *pinocarvone* (2,02%), *carvone* (1,68%), *trans-carveol* (1,58%), *cyclooctanone* (1,54%) e *8-hydroxylinalool* (1,24%).

Resultados semelhantes ao desta pesquisa quanto à composição do óleo essencial de limão tahiti foram encontrados por Estevam *et*

al. (2016) que ao analisarem a composição do óleo essencial do *Citrus limonia* Osbeck e *Citrus latifolia* Tanaka, constataram 17 constituintes e o limoneno como componente majoritário com 46,3% do total do óleo.

Gragano (2007) ao analisar por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa a composição do óleo essencial das cascas de *Citrus latifolia* Tanaka também obteve o limoneno como constituinte majoritário deste óleo com 58,43%.

3.3. Determinação do Potencial Antimicrobiano do Óleo Essencial de Limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka) através do Método de Difusão de Disco (MDD).

Através do Método de Difusão de Disco, observou-se que o óleo essencial de *Citrus latifolia* Tanaka (Limão Tahiti) apresentou atividade antimicrobiana frente a todas as bactérias testadas, conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Diâmetro dos halos de inibição, resultado do MDD aplicando o óleo essencial de *Citrus latifolia* Tanaka

Óleo Essencial de <i>Citrus latifolia</i> Tanaka	
Bactéria	Diâmetro do halo de inibição
<i>E. coli</i>	21 mm
<i>S. aureus</i>	10 mm

Moreira (2005) propôs uma classificação do diâmetro do halo de inibição formado para a sensibilidade de microrganismos frente a ação de óleos essenciais, sendo considerados resistentes quando os halos de inibição apresentarem diâmetro inferior a 8 mm e sensíveis para halos de 9 a 14 mm. Observou-se que a *Escherichia coli* apresentou halo de inibição de diâmetro de 21 mm, e *Staphylococcus aureus* 10 mm, sendo ambas classificadas como perfil antimicrobiano sensível frente a esse óleo.

O potencial antimicrobiano encontrado do óleo essencial de limão, foi relatada por Kotzekidou *et al.* (2008) estudaram a eficácia do óleo de limão comerciais em cepas de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* em amostras de chocolate e constataram que estas cepas foram inibidas pela presença do óleo, sugerindo o uso deste como uma barreira para aumentar a vida de prateleira ao produto.

A utilização desse óleo como agente

antimicrobiano frente a microrganismos patogênicos em alimentos é pouco explorada, no entanto, e possível encontrar estudos, como Soares *et al.* (2008) que avaliaram a atividade antibacteriana in vitro da casca do limão sobre *Staphylococcus aureus* e observaram o limão apresentando resultados muito satisfatórios.

Kunicka-Styczyn *et al.* (2009) estudaram a atividade antimicrobiana dos óleos essenciais de lavanda e limão para uso como cosméticos e constataram a eficácia do óleo essencial de limão em cepas de *S. aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida* sp. e *Aspergillus niger*. Essa ação é devida sua composição que integra compostos como limoneno, p-cimeno, terpenol e citral (Kunicka-Styczyn *et al.*, 2009), e principalmente ao seu elevado teor de ácido cítrico que é de cerca de 5 a 7%, independentemente da variedade de limão (Trucom, 2016).

Santos *et al.* (2011) ao analisarem a atividade antimicrobiana in vitro dos óleos essenciais de orégano, alho, cravo e limão sobre bactérias patogênicas isoladas de vôngole, não obtiveram ação antimicrobiana para o óleo essencial de limão. Os dados apresentados neste trabalho apresentam resultados satisfatórios, visto que obteve uma classificação para ambas bactérias testadas como perfil sensível para o potencial antimicrobiano do óleo essencial de limão.

Silva (2014) realizou uma avaliação da atividade antimicrobiana do óleo essencial de limão-cravo e limão-siciliano, frente a bactérias patogênicas, incluindo a *Escherichia coli*, pela técnica de Difusão de Disco e observou os halos de inibição, respectivamente, de 11,40 e 14,40. Essa diferença, está intimamente relacionada com os componentes químicos do óleo, conforme descreveram anteriormente Kunicka-Styczyn *et al.*, (2009). Além disso, composição química de um óleo essencial extraído de uma mesma espécie vegetal pode variar significativamente, de acordo com, por exemplo, a época de coleta, condições climáticas, tipo de solo, quimiotipos e ciclo vegetativo (Simões & Spitzer, 2003). Sendo que fatores extrínsecos como a influência do clima e solo dos locais de cultivo podem ocasionar variações nos teores e nas composições químicas dos óleos essenciais (Mouchrek Filho, 2000).

CONCLUSÕES:

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que o tempo de extração máxima para o óleo essencial de limão é de 5h, apresentando um rendimento de 1,64%. A técnica CG-EM comprovou que o *limonene dioxide* (25,93%) é o componente majoritário do óleo em estudo, conforme os estudos prévios da literatura. O MDD classificou o óleo como agente antimicrobiano frente à *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, ambas foram classificadas como perfil antimicrobiano sensível frente a esse óleo com halos de inibição, respectivamente, de 21 e 10 mm. Apontando-se ainda o óleo de limão como aliado nas aplicações cuja finalidade dependa da inibição dos microrganismos testados neste estudo.

AGRADECIMENTOS:

Ao Programa Controle de Qualidade de Alimentos e Água (PCQA) e a Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

REFERÊNCIAS:

1. Albertsson, K. W.; Persson, A.; Lingström, P.; Van Dijken, J. W.; *Clin. Oral Invest.*, **2010**, 107, 112.
2. Araújo, R.C.; *Tese de Doutorado*, Escola Superior de Agricultura de Piracicaba, Brasil, **2010**.
3. Atti-Santos, A.; Rossato, M.; Serafini, L.; Cassel, E.; Moyna, P.; *Braz. Arch. Biol. Technol.*, **2005**, 155, 160.
4. Balbi-Peña, M. I.; Becker, A.; Stangarlin, J. R.; Franzener, G.; Lopes, M. C.; Schwan-Estrada, K. R. F.; *Fitopatol. Bras.*, **2006**, 10, 14.
5. Bandoni, A. L.; Czepak, M. P.; Os Recursos Vegetais Aromáticos no Brasil, 1th ed., Vitoria, Brasil, **2008**.
6. Bodini, R.B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2011.
7. BRANDL, M. T.; *Annu. Rev. Phytopathol.*, **2006**, 367, 392.
8. Chaar, J. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, **2000**.
9. *Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI). Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests. Approved standard. M2-A8, 8.ed. 2003.*
10. Cunha, A. P. *O Emprego das Plantas Aromáticas desde as Antigas Civilizações até ao Presente*; Cunha, A. P.; Ribeiro, J. A.; Roque, O. R., eds.; Fundação Calouste Gulbenkian Lisboa, **2007**, cap 6.
11. Estevam, E.; Miranda, M.; Alves, J.; Egea, M.; Pereira, P.; Martins, C.; Esperandim, V.; Magalhães, L.; Bolela, A.; Cazal, C.; Souza, A; Alves, C.; *Rev. Virtual Quim.*, **2016**, 1842, 1854.
12. Ferronato, R.; Marchesan, E. D.; Pezenti, E.; Bedinarski, F.; Onofre, S. B.; *Rev. Bras. Farmacogn.*, **2007**, 224, 230.
13. FABROWSKI, F. J. R. T.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, **2002**.
14. *Farmacopeia Brasileira IV*; 4. ed.: eds.; Atheneu São Paulo, **1996**, cap 1.
15. Gargano, A. C.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, **2007**.
16. Kotzekidou, P.; Giannakidis, P.; Boulamatsis, A.; *Food Sci. Technol.*, **2008**, 119, 127.
17. Kunicka-Styczyn, A.; Sikora, M.; Kalemba. D.; *J. Appl. Microbiol.*, **2009**, 1903, 1911.

18. Mouchrek Filho, V. E.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, **2000**.
19. Moreira, V. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Brasil, **2013**.
20. Murray, P. R.; *Microbiologia Clínica*. Murray, P. R., eds.; Guanabara Koogan, **2003**, cap.
21. O'Brien, T. F.; *Clin. Infect. Dis.*, **2002**, 78, 84.
22. Ogunwande, I.A.; Olaworeb N.O.; Ekundayoc, O.; Walkerd T.M.; Schmidtd, J.M; Setzerd, W.N.; *Int. J. Aromather.*, **2005**, 152, 147.
23. Pereira, M. A. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, **2010**.
24. Rosato, A.; Vitali, C.; De Laurentis, N.; Armenise, D.; Milillo, M.A.; *Phytomedicine*, **2007**, 727, 732.
25. Santos, J.; Carvalho Filho, C.; Barros, 6T.; Guimaraes, A.; *Ciênc. Agrár.*, **2011**, 1537, 1564.
26. Santos, I.; Cunha, I. *Segur. Aliment. Nutr.*, **2007**, 10, 13.
27. Simões, C.M.; Spitzer, V.; *Óleos Voláteis: Farmacognosia da Planta ao Medicamento*, 5th ed., Florianópolis: Brasil, **2003**.
28. Skoog D. A.; West D. M.; Holler F. J.; Crouch S. R.; *Fundamentos de Química Analítica*, 9th ed., São Paulo: Brasil, **2008**.
29. Silva, R. *Tese de Doutorado*, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Brasil, **2014**.
30. Soares, S.; *Rev. Odontol. Araçatuba*, **2008**, 20, 24.
31. Sodaeizadeh, H.; Rafieiolhossain, M.; Van Damm, P.; *Ind Crops Prod.*, **2010**, 385, 394.
32. Souza Júnior, I.T.; Sales, N.L.P.; Martins, E.R.; *Rev. Biotemas*, **2009**, 77, 83.
33. <https://www.docelimao.com.br/site/limao/conceito/12-o-acido-citrico-do-limao-um-agente-221-bactericida.html>, acessada em Janeiro 2018.
34. Xavier, M.V.A.; Brito, S.S.S.; Oliveira, C.R.F.; Matos, C.H.C.; Pinto, M.A.D.S.C.; *Rev. Bras. Pl. Med.*, **2012**, 214, 217.
35. Wolffenbüttel, A. N.; *Base da Química dos Óleos essenciais e Aromaterapiam- Uma Abordagem Técnica e Científica*. Wolffenbüttel, A. N., eds.; Lazlo, **2011**, cap.
36. World Health Organization (The World Health Report 2002: *Reducing Risks, Promoting Healthy Life*. World Health Organization, **2002**.

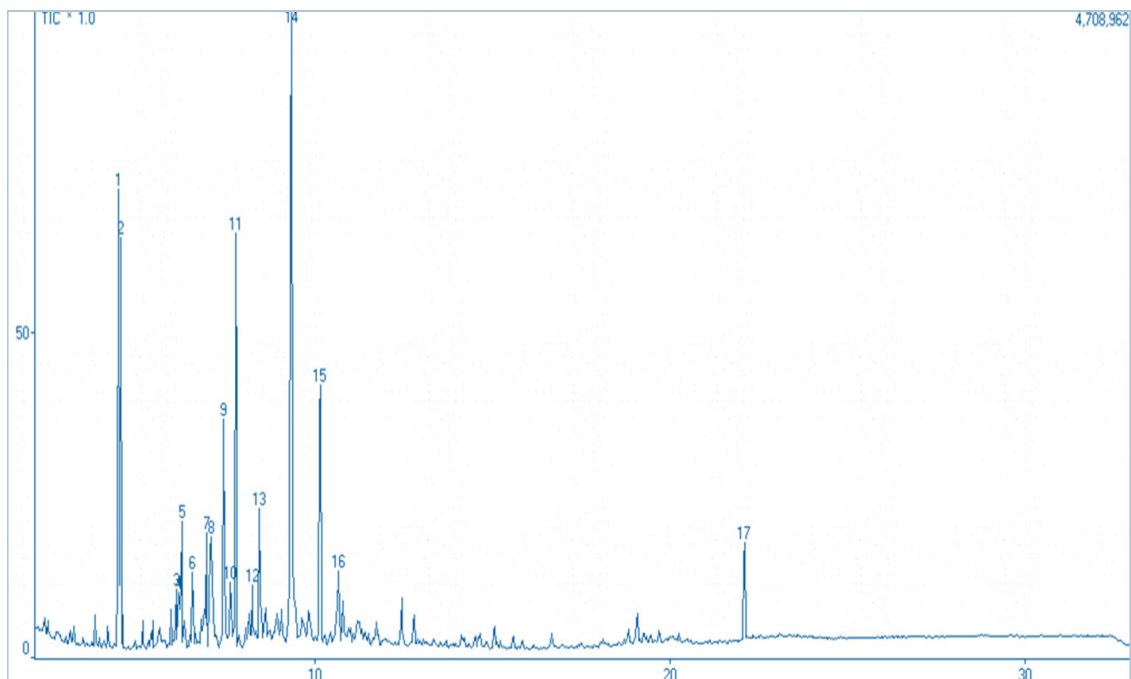


Figura 7. Cromatograma da amostra do óleo essencial das cascas de *Citrus latifolia* Tanaka, apresentando os picos selecionados e identificados através da comparação dos respectivos espectros de massas.



CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS E SEMIVOLÁTEIS DOS ÓLEOS DOS FRUTOS DE *Solanum lycocarpum* POR CROMATOGRAFIA GASOSA-ESPECTROMETRIA DE MASSAS



CHARACTERISATION OF VOLATILE AND SEMI-VOLATILE COMPOUNDS OF OILS FROM *Solanum lycocarpum* FRUITS BY GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

SILVA, Viviane de Cássia Bicalho¹; SIQUEIRA, Ezequias Pessoa de²; ALVES, Stênio Nunes¹, LIMA, Luciana Alves Rodrigues dos Santos^{1*}

¹Campus Centro-Oeste Dona Lindu, Universidade Federal de São João Del Rei, Rua Sebastião Gonçalves Coelho, 400, Chanadour, 35501-296, Divinópolis, MG, Brazil. (phone: + 55 37 36904497; fax: +55 37 32211614)

²Centro de Pesquisas René Rachou/Fiocruz, Avenida Augusto Lima, 1715, Barro Preto, 30190-002, Belo Horizonte, MG, Brazil. (phone: +55 31 33497791)

*Corresponding author:
E-mail: luarsantos@ufsj.edu.br

Received 07 December 2017; received in revised form 07 February 2018; accepted 09 April 2018

RESUMO

Os óleos foram obtidos a partir de frutos verdes e maduros de *Solanum lycocarpum*. Neste estudo, os compostos voláteis e semivoláteis dos óleos foram caracterizados por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS). O óleo dos frutos verdes de *S. lycocarpum* exibiu principalmente ácidos graxos, ésteres, hidrocarbonetos e esteróis. No entanto, o óleo dos frutos maduros apresentou como principais compostos ésteres e esteróis. Em OUF-7, o composto predominante foi ácido octadecanoico (73,37%), em ORF-2, o octadecanoato de octadecila (59,30%) e em ORF-3, o hexadecanosato de hexadecila. O sitosterol, identificado em OUF-2 e OUF-6, é o principal esteroide encontrado em várias espécies de *Solanum* podendo ter importância quimiotaxonomica para este gênero. Esta é a primeira vez que, ao nosso melhor conhecimento, caracterizaram-se os compostos voláteis e semivoláteis de óleos dos frutos de *S. lycocarpum*.

Palavras-chave: *Solanum lycocarpum*, compostos voláteis, compostos semi-voláteis, frutos, GC-MS.

ABSTRACT

Oils were obtained from unripe and ripe fruits of *Solanum lycocarpum*. In this study, the volatile and semi-volatile compounds of oils were characterized by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Oil of unripe fruits (OUF) of *S. lycocarpum* exhibited principally fatty acids, esters, hydrocarbons and sterols. However, oil of ripe fruits (ORF) presented the major compounds esters and sterols. In OUF-7, the predominant compound was octadecanoic acid (73.37%), in ORF-2, octadecanoic acid octadecyl ester (59.30%) and in ORF-3, hexadecanoic acid hexadecyl ester (97.98%). Sitosterol, identified in OUF-2 and OUF-6, is predominant sterol found in various species of *Solanum* can have chemotaxonomy importance for this genus. This is the first time, to the best of our knowledge, that volatile and semi-volatile compounds of oils from *S. lycocarpum* fruits have been characterized.

Keywords: *Solanum lycocarpum*, volatile compounds, semi-volatile compounds, fruits, GC-MS.

INTRODUCTION

The Solanaceae family comprises about 150 genera and 3000 species, distributed predominantly in tropical and subtropical regions of South America, and several species of the *Solanum* genus are cultivated for food, such as eggplant (*Solanum melongena*), tomato (*Solanum lycopersicum*), gilo (*Solanum gilo*) and potato (*Solanum tuberosum*) (Souza and Lorenzi, 2005).

The species *Solanum lycocarpum* A. St. Hil., popularly known as the 'fruit of the wolf' or 'apple wolf', is distributed in a savannah stretching across more than 1.2 million square miles (Brazilian Cerrado) (Vieira *et al.*, 2003). The ripe fruits are prepared in jellies, jams or pasta or consumed '*in natura*' (Clerici and Carvalho-Silva, 2011). In traditional medicine, this species is widely used as a sedative, in the treatment of epilepsy, asthma, diabetes and obesity, and for the reduction of cholesterol levels and abdominal and renal pain (Munari *et al.*, 2012).

Several classes of secondary metabolites with interesting biological activities, such as anti-inflammatory, antioxidant, anti-tumour, cytotoxic, genotoxic, antibacterial, allelopathic and larvicidal (Chiavegatto *et al.*, 2017; Costa *et al.*, 2015; Morais *et al.*, 2013, 2015, 2017; Pereira *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2015) have been identified in this species. Phytochemical investigations demonstrated that the solasonine and solamargine (glycoalkaloids) are the two predominant compounds in *S. lycocarpum* (Miranda *et al.*, 2013). Recent studies also reported the presence of caffeic and chlorogenic acids in ripe fruits (Morais *et al.*, 2015), apigenin and kaempferol in the leaves (Costa *et al.*, 2015) and fatty acids in ripe and unripe fruits (Silva *et al.*, 2015).

Aiming to contribute to the phytochemical study of this species, the present work showed the characterization of volatile and semi-volatile compounds of oils from the fruits of *Solanum lycocarpum* by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS).

MATERIALS AND METHODS

General

Silica gel 230-400 mesh from Sorbline (Darmstadt, Brazil) was used for column chromatography, and silica gel 60G F₂₅₄ Sorbline (Darmstadt, Brazil) was used for thin-layer

chromatography. All PA solvents used were purchased from Vetec (Brazil).

Plant material

The fruits of *S. lycocarpum* A. St. Hil. were collected in São Sebastião do Oeste, Minas Gerais, Brazil, in August 2011. The species was identified by Dr. Alexandre Salino and a voucher specimen (BHCB 159397) was deposited at the Instituto de Ciências Biológicas Herbarium, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil.

Extraction and fractionation

Samples of the dried and powdered unripe (170.01 g) and ripe (250.58 g) fruit were subjected to oil extraction using a Soxhlet extractor with petroleum ether as the solvent (700 mL, 6 h). The extracted oils were concentrated in a rotary evaporator at 50 °C under reduced pressure to produce 26.95 g of oil of unripe fruit (OUF) and 29.09 g of oil of ripe fruit (ORF) (Silva *et al.*, 2015).

The oil of unripe fruit, OUF (1.0 g), was chromatographed over silica gel, employing gradient elution of hexane/dichloromethane/methanol with increasing polarities. Fourteen groups of fractions were obtained; G-2 (403 mg) and G-3 (99 mg) were chromatographed on silica gel column, with hexane/dichloromethane, as eluents in mixtures of increasing polarity, obtained **OUF-1** (15 mg), **OUF-2** (20 mg), **OUF-3** (9 mg) and **OUF-4** (12 mg). G-4 (360 mg) was fractionated over silica gel column (eluents: hexane and dichloromethane, with increasing polarities), obtained nine subgroups. Subgroup 8 (275 mg) was submitted to a preparative-layer chromatography (dichloromethane/methanol 5:0.2), leading to 15.1 mg of **OUF-5**, 8.2 mg of **OUF-6** and 35 mg of **OUF-7**.

The oil of ripe fruit, ORF, (1.0 g) was fractionated on silica gel column (eluents: hexane, dichloromethane and methanol, with increasing polarities) and eleven group of fractions were obtained. G-5 (205 mg), G-8 (128 mg) and G-9 (75 mg) were chromatographed over silica gel, obtained **ORF-1** (13 mg), **ORF-2** (8 mg) and **ORF-3** (10 mg), respectively.

Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) of the samples was performed on a

Shimadzu model QP5050A instrument equipped with a DB-5 column (30 m x 0.25 mm, 0.25 μ m). The initial temperature of the column was 80 °C for 1 min, which was then increased at a rate of 7 °C/min to 300 °C and held for 5 min; the injector temperature was kept at 250 °C (split 1:20), and the detector temperature was kept at 260 °C. Helium (He) was used as the carrier gas, with a linear flow-rate of 39.3 mL/min (115.4 Kpa). For each analysis, 1 μ L of the sample was injected into the GC. The scan range was from 50 to 600 *m/z* at a scan rate of 2 scans/s. The solvent delay was 2.5 min. The compounds were identified by a mass spectral database search by using the *National Institute of Standards and Technology* (NIST) 2.0 database, followed by matching of MS data and expressed as relative percentages of each compound, calculated by internal normalization of the chromatographic peak area. All volatile compounds showing mass spectra with match factors \geq 95% were put on a *positive list* of tentatively identified metabolites.

RESULTS

Oil of unripe fruits of *S. lycocarpum* exhibited especially fatty acids, esters, hydrocarbons and sterols. Oil of ripe fruits showed as the major compounds esters and sterols. In OUF-3, the main compounds identified were hydrocarbons; in OUF-6, sterols; in OUF-7, fatty acids; and in ORF-3, esters (**Figure 1**). Three fractions presented predominant compounds representing more than 50% of the samples. In OUF-7, the majority compound was octadecanoic acid with 73.37% (fatty acid); in ORF-2 was octadecanoic acid octadecyl ester with 59.30% (ester); and in ORF-3 it was hexadecanoic acid hexadecyl ester with 97.98% (ester) (**Figure 2**).

Other compounds also found in the fractions in large percentages were: hexadecane (31.31%) and docosane (28.01%) in OUF-3; hexadecanoic acid methyl ester (31.30%) in OUF-5; sitosterol (45.27%) in OUF-6 and hexadecanoic acid octadecyl ester (36.29%) in ORF-1. However, several compounds have also been identified in more than one of the fractions of *S. lycocarpum* fruits (**Table 1**), such as the fatty acid, octadecanoic acid (OUF-1, OUF-5 and OUF-7), esters, hexadecanoic acid methyl ester (OUF-1 and OUF-5), hexadecanoic acid octadecyl ester (OUF-4 and ORF-1) and hexadecanoic acid hexadecyl ester (OUF-4, ORF-1 and ORF-3), and sterol substances,

sitosterol (OUF-2 and OUF-6), stigmasta-3,5-dien-7-one (OUF-1, ORF-1 and ORF-2) and cholesta-4,6-dien-3-ol (OUF-1 and ORF-2).

DISCUSSION

Solanum genus exhibits a wide variety of secondary metabolites as alkaloids, flavonoids, cinnamic acids, hydrocarbons, sterols, esters and fatty acids. Several compounds identified in the fractions of oils from *S. lycocarpum* have been reported in other *Solanum* species.

Sitosterol, stigmasterol and campesterol are commonly present in various species of *Solanum*, such as *S. atriplicifolium*, *S. chenopodioides*, *S. riparium*, *S. pseudocapsicum*, *S. diflorum*, *S. argentinum*, *S. sisymbriifolium*, *S. palinacanthum*, *S. elaeagnifolium* and *S. juvenile*. Sitosterol was also described in *S. palitans*, *S. incisum* and *S. sublobatum* (**Figure 2**), being more abundant sterol found in these species (46.6%-87.9%) (Zigadlo, 1994), showing chemotaxonomy significance for the *Solanum* genus.

Stigmasta-3,5-dien-7-one and cholesta-4,6-dien-3-ol were identified in *S. nigrum* (Fatima, 2016). Hexadecanoic acid methyl ester, octadecanoic acid methyl ester, 9-octadecenoic acid methyl ester and 9,12-octadecadienoic acid methyl ester have been previously found in fruits of *S. lycocarpum* (Silva *et al.*, 2015) and octadecanoic acid in fruits of *S. sessiliflorum* (Marx *et al.*, 1998).

The hydrocarbons heptacosane and docosane and hexadecanoic acid ethyl ester were described in extracts of *S. habrochaites* (Santos, 2015). Hexadecane, eicosane and phytol have been reported in *S. nigrum* (Riaz *et al.*, 2013). Phytol, hexadecanoic acid ethyl ester and pentadecanal were identified in *S. macranthum* (Essien *et al.*, 2012). The other compounds were not found in *Solanum* species.

CONCLUSION

The volatile and semi-volatile compounds of oils from *S. lycocarpum* fruits were characterized in this study. Sitosterol, stigmasterol, campesterol, stigmasta-3,5-dien-7-one, cholesta-4,6-dien-3-ol, heptacosane, docosane, hexadecanoic acid ethyl ester, hexadecane, eicosane, phytol and pentadecanal have been reported previously in *Solanum* species. The other compounds were not found in *Solanum* species, being described in *Solanum*

genus for the first time, to the best of our knowledge, contributing of phytochemical study of this species.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are thankful to Prof. Dr. Alexandre Salino for the botanical identification this plant. We are also thankful to FAPEMIG (Grant No. CEX APQ 01671-12) for financial support and CAPES for the scholarship to V. C. B. Silva.

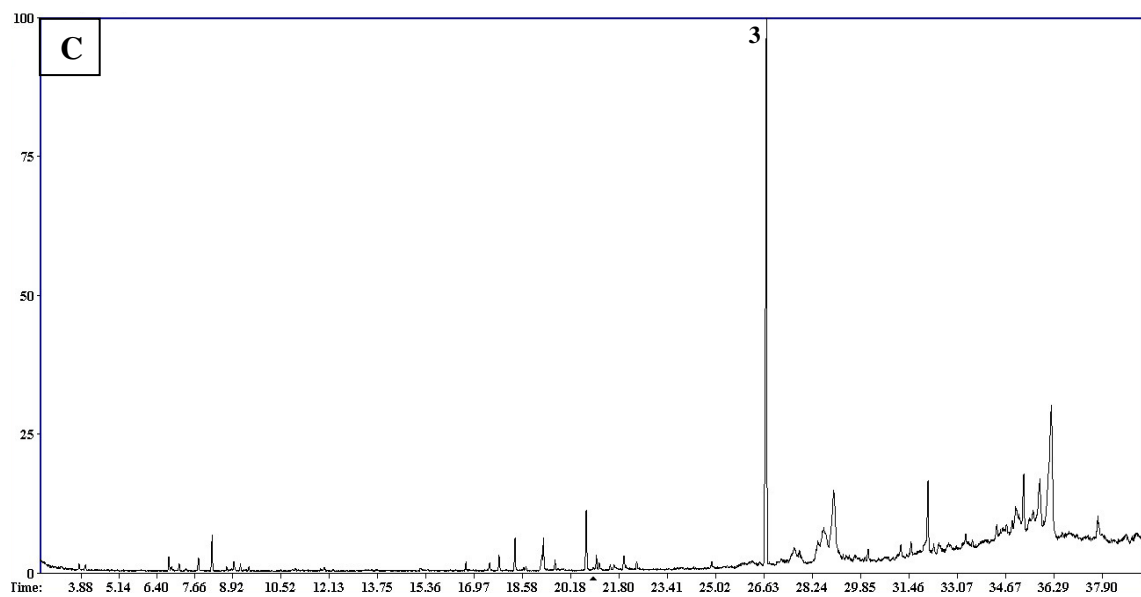
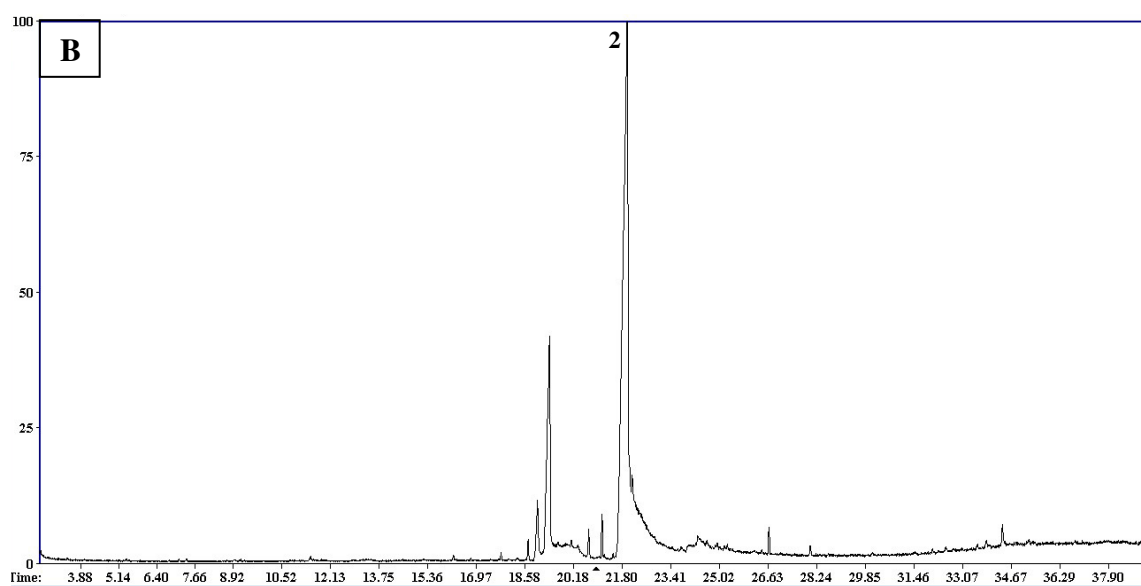
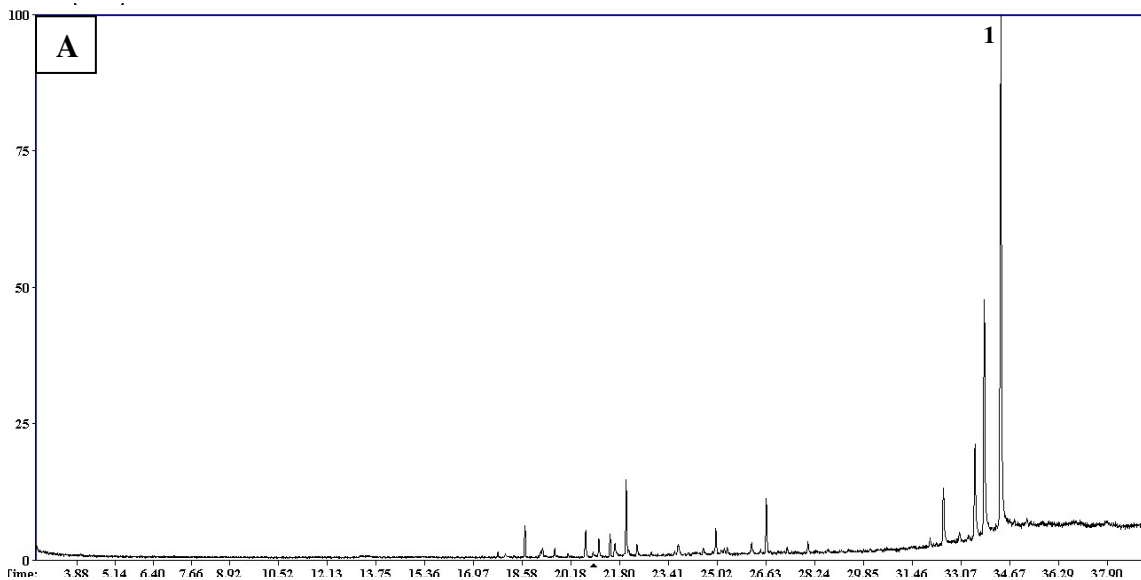
DISCLOSURE STATEMENT

No potential conflict of interest was reported by the authors.

REFERENCES

1. Souza, V.C., Lorenzi H.; Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de Angiospermas da flora brasileira, baseado em APG II, Nova Odessa: São Paulo, **2005**.
2. Vieira, G.Jr., Ferreira, P.M., Matos, L.G., Ferreira, E.C., Rodovalho, W., Ferri, P.H., Ferreira, H.D., Costa, E.A. Anti-inflammatory effect of *Solanum lycocarpum* fruits. *Phytother. Res.*, **2003**, *17*, 892-896.
3. Clerici, M.T.P.S., Carvalho-Silva, L.B. Nutritional bioactive compounds and technological aspects of minor fruits grown in Brazil. *Food Res. Int.*, **2011**, *44*, 1658-1670.
4. Munari, C.C., Oliveira, P.F., Lima, I.M.S., Martins, S.P.L., Costa, J.C., Bastos, J.K., Tavares, D.C. Evaluation of cytotoxic, genotoxic and antigenotoxic potential of *Solanum lycocarpum* fruits glicoalkaloid extract in V79 cells. *Food Chem. Toxicol.*, **2012**, *50*, 3696-3701.
5. Chiavegatto, R.B., Chaves, A.L.A., Silva, I.C.A., Lima, L.A.R.S., Techio, V.H. Cytotoxic and genotoxic effects of *Solanum lycocarpum* St. -Hil (Solanaceae) on the cell cycle of *Lactuca sativa* and *Allium cepa*. *Acta Sci. Biol. Sci.*, **2017**, *39*, 201-210.
6. Costa, G.A.F., Morais, M.G., Saldanha, A.A., Silva, I.C.A., Aleixo, A.A., Ferreira, J.M.S., Soares, A.C., Duarte-Almeida, J.M., Lima, L.A.R.S. Antioxidant, antibacterial, cytotoxic, and anti-inflammatory potential of the leaves of *Solanum lycocarpum* A. St. Hil. (Solanaceae). *Evid. Based Complementary Altern. Med.*, **2015**, Article ID 315987.
7. Morais, M.G., Silva, V.C.B., Oliveira, G.T., Ferreira, J.M.S., Lima, L.A.R.S. Allelopathic potential of the ripe fruits of *Solanum lycocarpum* A. St. Hil. (Solanaceae). *Biochem. Biotechnol. Rep.*, **2013**, *2*, 37-41.
8. Morais, M.G., Costa, G.A.F., Aleixo, A.A., Oliveira, G.T., Alves, L.F., Duarte-Almeida, J.M., Ferreira, J.M.S., Lima, L.A.R.S. Antioxidant, antibacterial and cytotoxic potential of the ripe fruits of *Solanum lycocarpum* A. St. Hil. (Solanaceae). *Nat. Prod. Res.*, **2015**, *29*, 480-483.
9. Morais, M.G., Costa, G.A.F., Silva, I.C.A., Silva, A.G., Ribeiro, R.I.M.A., Ferreira, J.M.S., Duarte-Almeida, J.M., Pinto, F.C.H., Lima, L.A.R.S.; Inhibiting the development of solid Ehrlich tumor by extract of the ripe fruits of *Solanum lycocarpum*. In: Collins, H.R. (Ed.); Caffeic Acid, Potential Uses and Health Benefits, Nova Science Publishers Inc.: New York, pp. 83-96, **2017**.
10. Pereira, T.M., Silva, V.C.B., Ribeiro Neto, J.A., Alves, S.N., Lima, L.A.R.S. Larvicidal activity of the methanol extract and fractions of the green fruits of *Solanum lycocarpum* (Solanaceae) against the vector *Culex quinquefasciatus* (Diptera: Culicidae). *Rev. Soc. Bras. Med. Trop.*, **2014**, *47*, 646-648.
11. Silva, V.C.B., Ribeiro Neto, J.A., Alves, S.N., Lima, L.A.R.S. Larvicidal activity of the oils, fatty acids, and methyl esters from ripe and unripe fruits of *Solanum lycocarpum* (Solanaceae) against the vector *Culex quinquefasciatus* (Diptera: Culicidae). *Rev. Soc. Bras. Med. Trop.*, **2015**, *48*, 610-613.
12. Miranda, M.A., Tiozzi, R.F.J., Silva, M.R., Rodrigues, K.C., Kuehn, C.C., Oliveira, L.G.R., Albuquerque, S., McChesney, J.D., Lezama-Davila, C.M., Isaac-Marquez, A.P., Bastos, J.K. *In vitro* leishmanicidal and cytotoxic activities of the glycoalkaloids from *Solanum lycocarpum* (Solanaceae) fruits. *Chem. Biodiver.*, **2013**, *10*, 642-648.

13. Zidaglo, J.A. A comparative study of sterols in oil seeds of *Solanum* species. *Phytochem.*, **1994**, *35*, 163-167.
14. Fatima, J.; Antioxidant properties and phytochemical analysis of some medicinal plants; Thesis, Integral University, India, **2016**.
<http://shodhganga.inflibnet.ac.in:8080/jspui/handle/10603/89776>
15. Marx, F., Andrade, E.H.A., Maia, J.G. Chemical composition of the fruit of *Solanum sessiliflorum*. *Z. Lebensm. Unters-Forsch. A*, **1998**, *206*, 364-366.
16. Santos, C.A.M.; Toxicidade de extratos de *Solanum habrochaites* (Solanaceae) para *Anticarsia gemmatalis* (Lep: Erebidæ) e seletividade a *Palmistichus elaeisis* (Hym: Eulophidæ), Dissertation, Federal University of Viçosa, Viçosa, Brazil, **2015**.
17. Riaz, S., Javed, T., Din, A.M.; Chemotaxonomic implications waxes from *Solanum nigrum* complex, Lambert Academic Publishing: Saarbrücken, Germany, **2013**.
18. Essien, E.E., Ogunwande, I.A., Setzer, W.N., Ekundayo, O. Chemical composition, antimicrobial, and cytotoxicity studies on *S. erianthum* and *S. macranthum* essential oils. *Pharm. Biol.*, **2012**, *50*, 474-480.



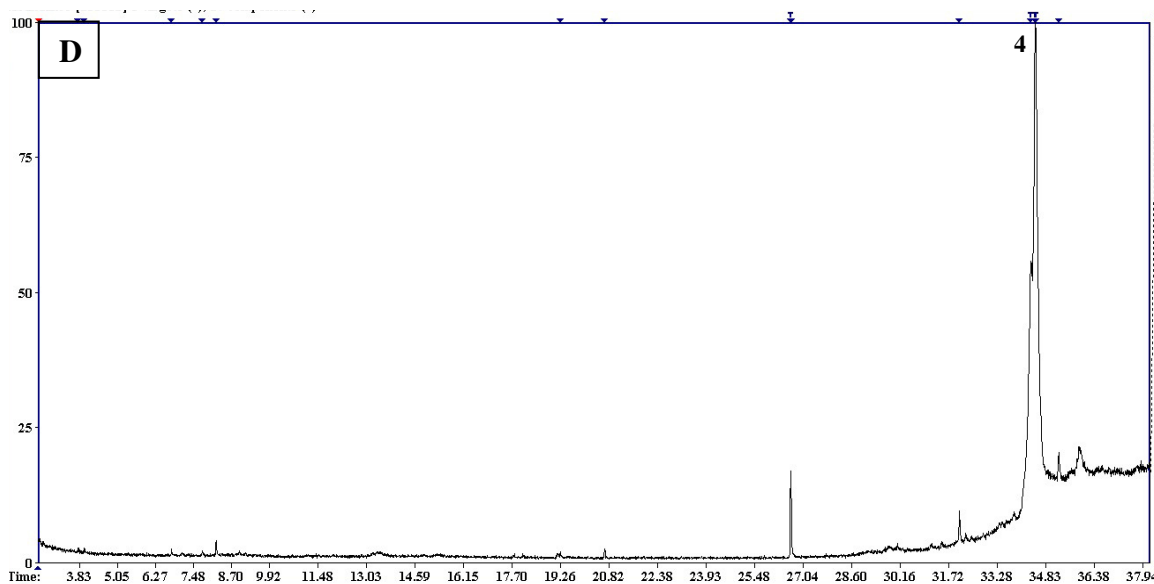
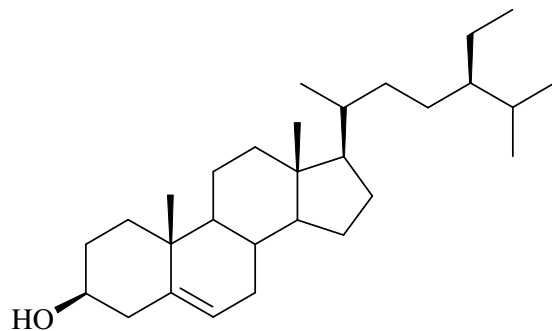
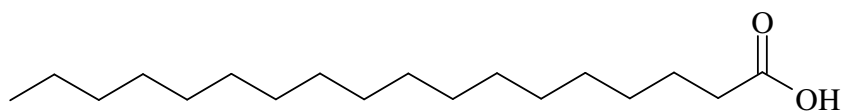


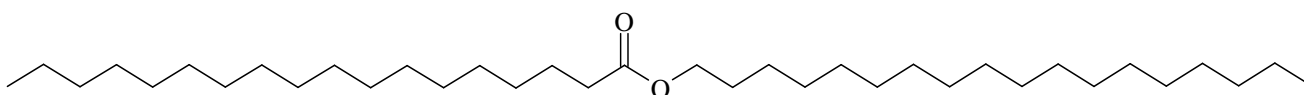
Figure 1. Total ions chromatograms obtained by GC/MS. A) OUF-6, B) OUF-7, C) ORF-2 and D) ORF-3. Major compounds identified in the fractions: 1) Sitosterol, 2) Octadecanoic acid, 3) Octadecanoic acid octadecyl ester and 4) Hexadecanoic acid hexadecyl ester.



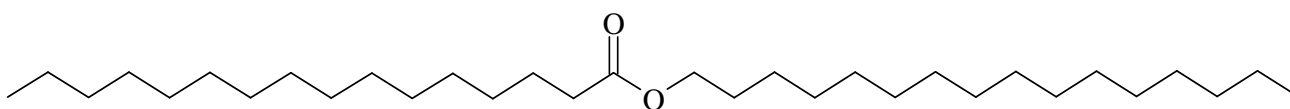
Sitosterol (45.27%, OUF-6)



Octadecanoic acid (73.37%, OUF-7)



Octadecanoic acid octadecyl ester (59.30%, ORF-2)



Hexadecanoic acid hexadecyl ester (97.98%, ORF-3)

Figure 2. Structures of major compounds characterised in the fractions by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

Table 1. Major compounds of oils from *S. lycocarpum* fruits.

Fraction	Majoritary compounds	%
OUF-1	Octadecanoic acid	19.10
	Hexadecanoic acid eicosyl ester	17.51
	Stigmasta-3,5-dien-7-one	15.92
	Cholesta-4,6-dien-3-ol	12.34
	Hexadecanoic acid methyl ester	9.24
OUF-2	9,12-octadecadienoic acid methyl ester	22.98
	Heptacosane	17.80
	Sitosterol	10.73
	Octanoic acid	10.08
	2,4-decadienal	8.95
	Nonadecane	6.36
	Tetracosane	6.26
OUF-3	Hexadecane	31.31
	Docosene	28.01
	Eicosane	20.20
	5-octadecene	18.09
OUF-4	Hexadecanoic acid octadecyl ester	20.95
	Cicloartanol	20.59
	Hexadecanoic acid hexadecyl ester	17.38
	1,22-docosanodiol	8.99
	Stigmasta-3,5-diene	8.76
	11-hexadecenoic acid	5.74
OUF-5	Hexadecanoic acid methyl ester	31.30
	Octadecanoic acid	22.11
	Eicosane	21.55
	Octadecanoic acid methyl ester	12.02
	Hexadecanoic acid ethyl ester	7.30
OUF-6	Sitosterol	45.27
	Stigmasterol	20.70
	Campesterol	18.44
	9-octadecenoic acid methyl ester	9.03
OUF-7	Octadecanoic acid	73.37
	Hexanoic acid	18.40
ORF-1	Hexadecanoic acid octadecyl ester	36.29
	Stigmasta-3,5-dien-7-one	19.88
	Hexadecanoic acid hexadecyl ester	11.19
	Phytol	10.60
	4-methyl-stigmasta-4,22-dien-3-ol	4.70
	Pentadecanal	4.13
ORF-2	Octadecanoic acid octadecyl ester	59.30
	Stigmasta-3,5-dien-7-one	13.75
	Cholesta-4,6-dien-3-ol	12.44
ORF-3	Hexadecanoic acid hexadecyl ester	97.98

OUF: oil unripe fruit; ORF: oil ripe fruit. * Concentration in percentage, calculated relative to the normalised areas of the peaks.



ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS: EFEITOS DA INSATURAÇÃO E DA SINTESE COM AQUECIMENTO TERMICO, VIA ULTRASON E POR MICRO-ONDAS



FATTY ACID ESTERIFICATION: EFFECTS OF UNSATURATION AND SYNTHESIS WITH THERMAL HEATING VIA ULTRASON AND MICROWAVES

Souza, Marcio Cleivo de Moraes¹; Luiz. Di Souza^{1*}; Caldeira¹, Vinicius. Patrício da Silva; Santos¹, Anne Gabriella Dias; e Beatriz², Adilson

¹ Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Faculdade de Ciências exatas e naturais, Departamento de Química, Campus central, Av. Antonio campos SN, Mossoró-RN, Brasil. 59600-000

² Universidade do Estado do Mato Grosso do Sul, UFMS, Cidade Universitária, Campo Grande - MS, Brasil 79090-90

* Autor correspondente
e-mail: souzaluizdi@gmail.com

Received 12 June 2017; received in revised form 12, 23 June 2017; 16 Jan. 2018; 27 March 2018; 09 April 2018; accepted 10 April 2018

RESUMO

Com a crescente demanda seletiva de energia, os combustíveis fósseis estão tornando-se escassos e ambientalmente questionáveis sendo uma alternativa viável para este problema a produção de biodiesel. Porém, as reações de transesterificação usadas são lentas, caras e ecologicamente incorretas por produzirem resíduos poluidores. Assim, é necessário desenvolver técnicas, reagentes e equipamentos, que as tornem rápidas, baratas e ecologicamente corretas. Este trabalho avaliou o desempenho dos métodos de aquecimento térmico, micro-ondas e ultrassom na eficiência da esterificação de ácidos graxos oléico e esteárico via catalise homogênea ácida. A eficiência da reação foi avaliada com as variáveis: tempo, rendimento e conversão. A caracterização do biodiesel foi feita por meio das técnicas de TG/DTG, FTIR, RMN. As conversões foram determinadas por TG e RMN 1H e o rendimento por gravimetria. Os resultados mostraram conversão com todos os métodos, mas com diferenças sensíveis na eficiência de acordo com as variáveis analisadas. Os rendimentos diminuem na ordem micro-ondas (52%) > condução (33 %) > Ultrassom (30 %) para as reações com ácido oleico e são, praticamente iguais (22, 22 e 20), independentemente do método para o ácido esteárico. Dentre os métodos usados o mais eficiente é o micro-ondas, por apresentar maior rendimento no caso do ácido oleico e reduzir o tempo de reação.

Palavras-chave: *Biodiesel; Catalise, Rendimento, Conversão e Termogravimetria.*

ABSTRACT

With the increasing selective energy demand, fossil fuels are becoming scarce and environmentally incorrect, a viable alternative to this problem being the production of biodiesel. However, the esterification and transesterification reactions used are slow, expensive and ecologically incorrect because they produce polluting waste. Thus, it is necessary to develop techniques, reagents and equipment that make them fast, cheap and environmentally friendly. This work evaluated the performance of the thermal heating, microwave and ultrasonic methods in the esterification efficiency of oleic and stearic fatty acids via homogeneous acid catalysis. The efficiency of the reaction was certificated with the variables: time, yield and conversion and the biodiesel characterization were done with TG / DTG, FTIR and NMR. Conversions were determined by TG and ¹H NMR and the yield by gravimetry. The results showed conversion with all methods with differences in the analyzed variables. The yields decrease in the microwave order (52%) > conduction (33%)> Ultrasound (30%) for reactions with oleic acid and are practically the same (22, 22 and 20), independently of the stearic acid. Among the methods used, the most efficient is the microwave, because it has a higher yield in the case of oleic acid and reducing the reaction time.

Keywords: *Biodiesel; Catalysis, Yield, Conversion and Thermogravimetry.*

INTRODUÇÃO

Com o grande aumento da demanda de energia, os combustíveis fósseis (gasolina, querosene e óleo diesel, entre outros) estão ficando cada vez mais escassos e caros, aumentando a necessidade urgente do desenvolvimento de combustíveis alternativos para que se tenha segurança energética e um meio ambiente menos poluído (CHU e MAJUMDAR, 2012; LEE, *et al.*, 2014; ZHANG, *et al.*, 2017).

Um potencial substituto do óleo diesel é o biodiesel, definido como uma mistura de monoalquil ésteres de ácidos graxos derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtidos através de processos químicos que vem sendo desenvolvido e usado com sucesso no mundo todo (RABONI, VIOTTI e CAPODAGLIO, 2015; FANTINEL, 2015; CASTELLANELLI, 2015; ESTEVES e PEREIRA, 2016). Tal processo químico ocorre pela transformação de triglicerídeos ou ácidos graxos em moléculas menores ou maiores, respectivamente, de ésteres de ácidos graxos, como por exemplo, na reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois na presença de um catalisador ou na esterificação catalítica de ácidos graxos (KUSDIANA e SAKA, 2000; FERRARI, *et al.*, 2005; KNOTHE, 2006).

Porém, esta reação tem vários inconvenientes como a lentidão, produção de resíduos corrosivos, efluentes poluidores e alto custo, sendo considerada ecologicamente incorreta. (KNOTHE, 2006; GUO *et al.*, 2012; NARKHEDE, SINGH e PATEL, 2014; ZHANG *et al.*, 2017)

Uma alternativa para diminuir estes problemas seria o desenvolvimento e a utilização de catalisadores e ou métodos para acelerar o processo reacional, barateando este e produzindo menos efluentes poluidores ou corrosivos, bem como melhor taxa de conversão com produtos de boa qualidade. (NASCIMENTO *et al.*, 2009; GANAPATI e SANDIP, 2012; PALUDO *et al.*, 2015; ALMEIDA, 2016; ZHANG *et al.*, 2017)

No entanto, a presença de vários ácidos graxos diferentes nos óleos usados na transesterificação torna difícil o estudo teórico dessas reações, por dificultar a identificação de qual fator está sendo o responsável pela mudança registrada na velocidade de reação.

Neste sentido a mistura de ácidos apresenta ácidos graxos com tamanhos diferentes e sem dupla ligação, com uma dupla ligação conjugada e com duas ou mais duplas isoladas ou conjugadas, fatores estes que estão ligados e influenciam a velocidade de reação (Hu, 2009; SRILATHA *et al.*, 2009; SARKAR, GHOSH e PRAMANIK, 2010; BASSAN, *et al.*, 2013; REIS *et al.*, 2015). Assim, o mais indicado para estudos experimentais seria o uso de um único ácido graxo no estudo teórico dessa reação.

O ácido oleico é um ácido graxo insaturado com 18 carbonos e uma dupla ligação na sua estrutura. Ele é obtido a partir da hidrólise de gordura animais e de certos óleos vegetais, sendo um líquido amarelo claro com odor característico. Já o ácido esteárico, também com 18 carbonos e sem ligação dupla em sua estrutura (saturado) pode ser obtido de óleos e gorduras vegetais ou animais. Quando obtido sinteticamente, por hidrogenação dos ácidos graxos provenientes de óleos e gorduras, animal ou vegetal, recebe o nome de estearina e apresenta os aspectos: Massa sólida, cor branca ou fracamente amarelada, aspecto lustroso, odor e sabor fracos, semelhante ao do sebo (MENDES *et al.*, 2012).

Nas reações de transesterificação ocorre o tradicional aquecimento térmico com o fornecimento de calor, por condução e ou convecção. Uma alternativa que vem sendo estudada para aquecimento de reações químicas é fazer o aquecimento via micro-ondas, que é uma modalidade de radiação eletromagnética, situada no intervalo de frequências compreendido entre 300 MHz e 300 GHz, com comprimentos de ondas que se estendem entre 1 m e 1 mm, respectivamente (AZCAN, 2007; HSIAO *et al.*, 2011; HAMAMOTO, 2011; KAMATH *et al.*, 2011; SANSEVERINO, 2012; REIS *et al.*, 2015).

A energia de micro-ondas é uma fonte ímpar de energia porque produz calor dentro dos materiais processados. A mudança do campo elétrico, que interage com os dipolos moleculares e íons carregados, faz com que estas moléculas ou íons tenham uma rotação rápida e o calor é rapidamente e homoganeamente gerado, devido ao atrito molecular. (AZCAN, 2007; HSIAO *et al.*, 2011; HAMAMOTO, 2011; KAMATH *et al.*, 2011; SANSEVERINO, 2012; REIS *et al.*, 2015).

Trabalhos mostram que a irradiação de micro-ondas acelera a reação química, elevando o rendimento dos produtos, diminuindo o tempo

de reação e usualmente melhorando a qualidade do produto comparado ao obtido com técnicas convencionais de aquecimento, características amplamente desejadas para se evitar o consumo de energia e tornar o combustível ecologicamente correto, competitivo financeiramente (AZCAN, 2007; NASCIMENTO et al., 2009; HSIAO, et al, 2011; HAMAMOTO, 2011; KAMATH et al, 2011) SANSEVERINO , 2012 ; ZHANG et al., 2012; REIS et al, 2015).

Outra possível solução com vantagens parecidas as do micro-ondas que é estudada é o aquecimento usando ondas ultrassônicas, que são ondas mecânicas que apresentam frequências mais elevadas que as audíveis para o ser humano, ou seja, valores superiores a 16 KHz, e se propagam através da matéria com uma velocidade que pode variar desde centenas de metros por segundo no ar, até milhares de metros por segundo em sólidos. Na água e em soluções aquosas diluídas, sua velocidade é da ordem de 1500 m/s. Estas promovem o fenômeno da cavitação em líquidos, termo associado à formação de bolhas ou cavidades, cujo colapso implosivo vem acompanhado de enorme turbulência, calor e pressão que seriam transmitidos meio reacional acelerando o processo. Como consequência o tempo da reação e a quantidade de reagentes são reduzidos, aumentando o rendimento e a seletividade da reação (BRITO, 2011, ZANATTA e ROSA, 2014).

No presente trabalho analisaram-se as esterificações com três diferentes métodos de aquecimento (térmico, micro-ondas e ultrassom) com o objetivo de verificar o efeito do aquecimento com fontes mais eficientes (micro-ondas e ultrassom) e da presença da dupla ligação em ácidos graxos com mesmo número de carbonos (oleico e esteárico) no rendimento e na conversão da reação.

2-PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntese do Biodiesel

Na síntese do biodiesel foram usados materiais comuns de laboratório e os reagentes P.A. ácido oleico (VETEC), ácido esteárico (VETEC), metanol (VETEC), ácido sulfúrico (VETEC) e água destilada padrão tipo IV (ASTM D1193-99).

Em todas as sínteses usou-se, baseado em trabalhos anteriores, (AZCAN, 2007;

NASCIMENTO et al., 2009; HSIAO, et al, 2011; HAMAMOTO, 2011;BRITO, 2011; KAMATH et al, 2011) SANSEVERINO , 2012 ; ZHANG et al., 2012; ZANATTA e ROSA, 2014; REIS et al, 2015, Souza, 2016) a razão molar óleo/álcool de 1:24, 2 % m/m do catalisador homogêneo H₂SO₄, tempos reacionais de 2 horas (térmico e ultrassom) e 6 minutos (micro-ondas) e a temperatura de 65°C (térmico e micro-ondas) e 25 °C (Ultrassom). Para o caso do microondas a potência do aparelho foi de 500 W e a agitação de 70 % selecionada no micro-ondas.

Na síntese colocou-se o ácido graxo em um balão de reação mantendo-o em constante agitação até atingir a temperatura de síntese. Em um recipiente a parte, usando uma capela com exaustão e mascara apropriada, misturou-se o metanol com o catalisador agitando-se constantemente e em seguida adicionou-se a mistura ao balão de reação com o ácido graxo, mantendo a agitação e a temperatura constantes pelo tempo de reação pré-determinado. As figuras 1, 2 e 3 ilustram a montagem dos sistemas de reação usados.

Após a reação resfriou-se e transferiu-se a mistura para um funil de decantação mantendo-o em repouso durante 24 horas e separaram-se as fases orgânicas e aquosas formadas por decantação, restando no funil apenas a fase orgânica. A fase aquosa foi recolhida e enviada ao setor de descartes de resíduos da universidade. A fase orgânica foi lavada com água morna em abundância por 6 vezes e seco em uma estufa a 100 °C, durante 24 h, para eliminar umidade e resíduos de metanol e obtenção do biodiesel puro, procedimento bem sucedido de acordo com os resultados de Tg (Figuras 4 e 5) que indicam ausência dessas substâncias no biodiesel.

2.2 Caracterização do Biodiesel

Os biocombustíveis obtidos a partir dos ácidos oleico e esteárico foram caracterizados via análises térmicas (TG/DTG), físico-químicas (rendimento gravimétrico) e espectroscópicas (FTIR, e RMN de próton e carbono).

O rendimento da reação foi calculado gravimetricamente com a equação 1.

$$\% B = \frac{M_b - M_a}{M_a} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde M_b e M_a são as massas de ácidos (M_a) usadas e de amostras de biodiesel(M_b) obtidas.

As análises termogravimétricas (TG/DTG, figuras 4 e 5) foram realizadas com o intuito de

verificar a diminuição da temperatura de volatilização/decomposição que indica a esterificação e estimar diretamente a porcentagem de conversão dos ácidos em ésteres metílicos. Para isso em torno de 5 mg das amostras foram submetidas a aquecimento na faixa de temperatura de 30 a 800 °C, num cadinho de alumina e razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de aproximadamente 70 mL.min⁻¹. O equipamento usado foi o STA 449 jupiter da Netzsch. A conversão foi determinada de acordo com a literatura (REDDY, OSHEL e VERKADE, 2009; CASTRO, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2012; SOUZA, *et al.*, 2010 e 2012; SILVA *et al.*, 2015; SANTOS, *et al.*, 2010 e 2015), como sendo a perda de massa correspondente a decomposição/vaporização dos ésteres na curva de TG das amostras de biodiesel.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), figuras 6 e 7, foram obtidos na região do infravermelho médio de 4000 a 600 cm⁻¹, na forma de transmitância com resolução de 4 cm⁻¹. O equipamento usado foi o Bomem-Michelson série MB-100. As amostras para análise, foram preparadas usando KBr sólido como agente dispersante (1% m/m), homogeneizadas em um almofariz e em seguida, prensados hidraulicamente, por três minutos para obtenção das pastilhas que foram colocadas no equipamento para obtenção dos espectros. Os espectros obtidos foram comparados entre si e com espectros dos ácidos oleicos e esteáricos disponíveis na literatura. (Almeida 2014 e Brito, 2015)

As análises de RMN foram executadas com o equipamento Bruker Avance DPX-300. Foram empregadas as frequências de 300 MHz para ¹H e de 75 MHz para ¹³C e como referência interna foi usado um sinal de TMS e os sinais relativos ao hidrogênio residual do solvente (CDCl₃), o volume de CDCl₃ foi de cerca de 0,7 mL e a quantidade de amostras de cerca de 15 mg.

As porcentagens de conversão via RMN de próton foram obtidas usando a fórmula desenvolvida por Gelbard, (1995).

$$\% C = 100 \times (2A_{Met} / 3 A_{CH_2}) \quad \text{Eq. 2}$$

Onde: O CH₂ corresponde à área integrada dos hidrogênios glicéricos característicos do ácido que serão convertidos em hidrogênios metílicos (Me).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Caracterização via espectroscopia de infravermelho.

As Figuras 6 e 7 apresentam os resultados de FTIR das amostras de biodiesel obtidas a partir dos ácidos oleico (6) e esteárico (7) utilizando os métodos por ultrassom, micro-ondas e térmico.

As bandas de absorção encontradas são semelhantes independentemente do método usado, indicando que todos os métodos são eficientes na transesterificação.

As bandas presentes nos espectros mostram regiões características de ésteres, como a presença de longas cadeias carbônicas verificada pela vibração C-H, entre 2930 e 2850 cm⁻¹, as quais representam os grupos CH₂ e CH₃. As vibrações, na faixa de 3010 cm⁻¹ representam um estiramento de ligação C-H de carbono sp², característico do biodiesel obtido do ácido oleico (Figura 6). Enquanto a vibração na faixa próxima de 1465 cm⁻¹ representa um estiramento de ligação C-H de carbono sp³, característico do biodiesel obtido do ácido esteárico (Figura 7). As bandas, em torno de 1745, 1245 e 1172 cm⁻¹, representam o estiramento C=O e C-O, respectivamente, e a presença das bandas em 1380 cm⁻¹ e 1245 cm⁻¹, sendo a última em maior intensidade, é típica da presença de ésteres e forte indicativo de sua formação (BARBOSA, 2007, PAVIA 2012, REIS *et al.*, 2015).

3.2. Caracterização via espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C.

As Figuras 8 e 9 mostram os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de próton (¹H) para o biodiesel obtido da esterificação do ácido oleico e esteárico. Os espectros obtidos foram comparados entre si e com espectros dos ácidos oleicos e esteáricos disponíveis na literatura. (Nicolau, 2015 e Costa 2014)

Pode-se perceber em ambos os espectros os picos na região de δ = 5.31, 2.27 e 1.98 que indicam os hidrogênios próximos das ligações duplas. O pico na região de δ = 3.63 ppm, corresponde ao metil éster (CH₃-O) localizado próximo ao carbono da carbonila.

O pico de maior deslocamento químico (δ = 1.27 ppm) relaciona-se com a região dos compostos alifáticos (-CH₂-) e o pico na região de

$\delta = 0.85$ corresponde ao grupo CH_3 . A presença do pico na região $\delta = 3.63$ é típica da formação de biodiesel em reações com metanol e indica que ocorreu a esterificação (BARBOSA, 2007, PAVIA 2012).

Cálculos usando a Equação 2 desenvolvida por Gelbard, (1995) com os valores das áreas integradas dos picos presentes nos espectros foram usados para obter a conversão em ésteres como demonstrado nas equações 3 e 4. As conversões obtidas foram de ± 95 e 92% , respectivamente para os ácidos oleico e esteárico.

$$\% \text{ AO} = 100 \times (2 \times 3/3 \times 2,10) = 95,23 \quad \text{Eq. 3}$$

$$\% \text{ AE} = 100 \times (2 \times 3.00/3 \times 2.16) = 92,59 \quad \text{Eq. 4}$$

Foi possível confirmar, também, que o biodiesel de ácido oleico e esteárico foram obtidos usando a técnica de RMN de ^{13}C cujos espectros são mostrados nas figuras 10 e 11. Nessas figuras é possível identificar, por exemplo, os picos em $\delta = 173.63$ e 165.31 ppm correspondente aos compostos $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ característicos de um éster, de acordo com a literatura (BARBOSA, 2007; PAVIA 2012, REIS *et al*, 2015); O pico em $\delta = 129.68$ ppm corresponde a compostos insaturados ($\text{C}=\text{C}$), já o pico em 50.95 ppm correspondente ao grupo ($\text{O}-\text{CH}_3$) confirmando que ocorreu a esterificação do ácido graxo em biodiesel; Os picos 33.78 , 31.82 , 29.58 , 29.23 , 29.04 , 27.05 , 24.78 e 22.55 ppm representam carbonos do tipo (CH_2); e por fim, o sinal 13.83 corresponde ao carbono (CH_3). É claramente visível nas figuras 10 e 11 o pico em $\delta = 51.38$ ppm, que corresponde ao grupo ($\text{O}-\text{CH}_3$) característico de um éster (BARBOSA, 2007 E PAVIA 2012, REIS *et al*, 2015).

As análises de RMN ^1H e ^{13}C para os biodieseis obtidos a partir dos ácidos oleico e esteárico utilizando os aparelhos de micro-onda e o ultrassom como fonte de aquecimento resultaram em espectros semelhantes aos que foram obtidos utilizando o método térmico, como exemplificado na figura 12, para o método usando o micro-ondas e ácido oleico. Os outros espectros não são mostrados neste trabalho mas estão disponíveis no material suplementar.

As análises de RMN ^{13}C também confirmaram a formação do biodiesel com estas formas de aquecimento, identificando-se nelas o

pico característico do biodiesel na região próxima de ($\delta = 51$ ppm). A figura 13 para o caso do ácido esteárico e método ultrassom, exemplifica os resultados de RMN ^{13}C encontrados.

Todas as taxas de conversão, tanto para o biodiesel obtido do ácido oleico, quanto para o obtido do ácido esteárico usando a Equação 2 e as áreas integradas dos picos de acordo com o proposto por Gelbard, (1995) estão na Tabela 1, juntamente com os resultados de conversão por TG, rendimento (calculado com a equação 1), tempo e temperatura de reação.

3.3 caracterização via análises térmicas

As Figuras 4 e 5 mostram os resultados de análise térmica para os biodieseis de ácido oleico e esteárico, respectivamente, usando todos os métodos de sínteses. A tabela 2 apresenta os dados termogravimétricos para todos os experimentos. Nela é possível observar que para os dois ácidos todos os métodos houve a conversão do ácido graxo em biodiesel, indicado pelo deslocamento da curva termogravimétrica para valores mais baixos de temperatura (vide tabela 2).

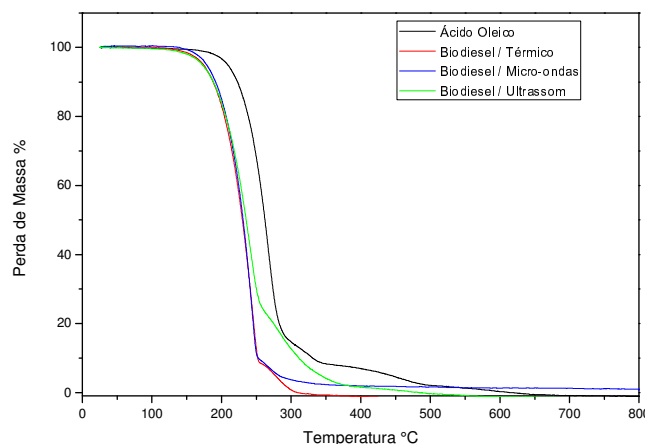


Figura 4: Curvas TG dos biodieseis sintetizados a partir do ácido oleico com os diferentes métodos de aquecimento

Tal fato deve-se, principalmente, a diminuição da possibilidade de formação de ligações hidrogênio causada pela esterificação do material, sendo que a percentagem de conversão pode ser obtida diretamente da escala do gráfico, conforme a literatura (CASTRO, 2009, SOUZA, *et al*; 2010, 2012A, 2012B, 2015A e 2015 B), corroborando, também, com os resultados espectroscópicos obtidos.

Pode-se ver que com o método térmico a conversão foi de aproximadamente 92% para o

ácido oleico e 90 % para o ácido esteárico e os rendimentos calculados foram de aproximadamente 22 % para o ácido esteárico e 30 % para o ácido oleico.

Resultado semelhante foi obtido por Serra (SERRA *et al.*, 2010), que trabalhou com o óleo de moringa que apresenta 78 % de ácido oleico em sua composição, o rendimento da reação foi de aproximadamente 25 %.

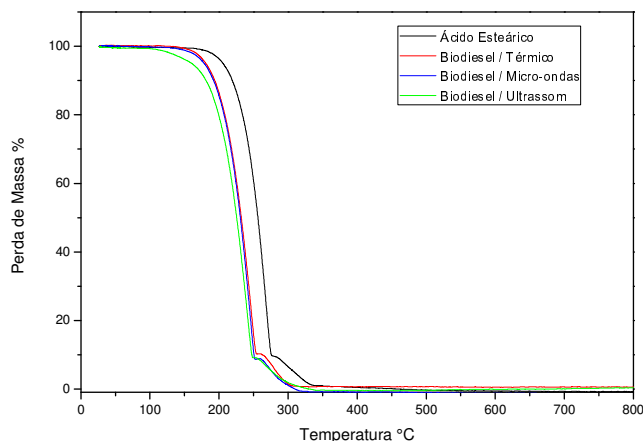


Figura 5: Curvas TG das amostras de biodiesel sintetizadas a partir do ácido esteárico com os diferentes métodos de aquecimento

O rendimento um pouco maior obtido neste trabalho deve-se, provavelmente, ao uso de ácidos graxos puros e condições de reação mais eficientes (maior razão molar e porcentagem de catalisador).

Resultados ligeiramente inferiores de conversão (90 % para o ácido oleico e 87 % para o ácido esteárico) foram obtidos por REIS *et al.*, (2015) em condições muito mais drásticas (360 min e 140 °C). Já LEADBEATER e STENCIAL (2006) usando micro-ondas obtiveram 83,9% de conversão para o ácido oleico via catalise heterogênea (resina amberlist), temperaturas de 140 °C e tempo de 180 min, resultado bem inferior ao obtido neste trabalho usando condições menos drásticas de temperatura (65 °C) e em tempo muito inferior (6 min). ZHANG, *et al.*, (2012) Conseguiram rendimento superior (97%) ao obtido neste trabalho usando micro-ondas em temperaturas semelhante (65 °C), porém em tempos de reação imensamente superiores (90 min) e sob potência, um pouco inferior (360 W contra os 500 W deste trabalho) na reação de ácidos gordos livres obtidos de resíduos de cozinha.

Os resultados mostraram de forma geral que, dentro de um erro experimental de mais ou menos 2 %, as conversões são praticamente iguais, independentemente do método usado e ligeiramente maior para o ácido oleico (92%) em comparação com as obtidas para o ácido esteárico (90 %), exceto para o método de ultrassom que mostrou conversão por TG um pouco menor (85%), provavelmente em função da menor temperatura de reação (25 °C). Os rendimentos diminuem, significativamente na ordem micro-ondas (52%) > térmico (33 %) > Ultrassom (30 %) para as reações com ácido oleico e são, praticamente, iguais para as com o ácido esteárico (22, 22 e 20 %), para os mesmos 3 métodos, respectivamente. Dentre os métodos usados o mais eficiente foi o que usou o micro-ondas, devido ao fato de proporcionar maior rendimento e, principalmente, por reduzir enormemente (2000 %) o tempo de reação.

Uma explicação para o baixo rendimento obtido com o método do ultrassom é que no procedimento utilizado, tanto na síntese do biodiesel a partir do ácido oleico, quanto na do ácido esteárico, a temperatura foi de apenas 25°C, enquanto nos outros métodos (térmico e micro-ondas) a temperatura foi de 65°C.

O aparelho de ultrassom forma cavitações (termo associado à formação de bolhas ou cavidades, cujo colapso implosivo vem acompanhado de enorme turbulência, calor e pressão que seriam transmitidos aos reagentes da reação), estas seriam responsáveis pelo fornecimento de energia para que as reações ocorressem, mas este aquecimento adicional, provavelmente, foi menor que o obtido com os outros dois métodos que usaram temperaturas de 65 °C. O fato dos métodos de micro-ondas e térmicos não fornecerem resultados de rendimento superiores (conforme ocorreu com o ácido oleico) nas reações com ácido esteárico pode ser explicado pelas forças de agregação das ligações deste ácido serem maiores que as do ácido oleico, em função da ausência de ligações duplas, o que permite maior compactação como mostram o estado do composto puro que é sólido e não líquido (MENDES *et al.*, 2012). Trabalhos anteriores (Hu, X.; 2009; SRILATHA, K. *et al.* 2009; SARKAR, A.; GHOSH, S. K.; PRAMANIK, P.; 2010; BASSAN, A.L, *et al.* 2013; REIS *et al.* 2015), também, constataram que a ordem da tendência de reatividade de ácidos graxos na esterificação metélica heterogênea está

diretamente relacionada com as características da estrutura molecular do ácido graxo. Nesse contexto a presença de insaturação e a diminuição da cadeia carbônica para ácidos graxos saturados implicam em aumento de reatividade. Já a drástica redução no tempo de reação nas reações usando o micro-ondas, as micro-ondas irradiadas e converter essa energia em calor, ou ainda, pela presença de íons no meio reacional proveniente do H₂SO₄ que poderão movimentar-se no meio por influência do campo elétrico, resultando na conversão da energia produzida pelo aumento na taxa de colisões em calor (NASCIMENTO, *et al.*, 2009; SANSEVERINO, 2012 ; REIS *et al.*, 2015).

Pesquisadores também defendem que a melhor eficiência do micro-ondas se deve ao fato do seu aquecimento proporcionar a aceleração das reações químicas, devido as interações de onda-matéria conduzindo a efeitos térmicos e efeitos específicos (não puramente térmicos), além da homogeneidade de aquecimento em todo o material que se constituem em enorme vantagem, quando comparado com outros métodos de aquecimento. (PIETRE, 2006, (AZCAN, 2007; HSIAO, *et al.*, 2011; HAMAMOTO, 2011; KAMATH *et al.*, 2011) SANSEVERINO, 2012; GUDE *et al.*, 2013; REIS Michele C. *et al.*, 2015).

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que o método de aquecimento influencia fortemente o rendimento no caso da presença de insaturação (oleico) que segue a sequência micro-ondas (52%) > térmico (33 %) > Ultrassom (30 %) e não influenciam no caso de ácidos graxos saturados (esteárico), sendo praticamente iguais neste caso (22, 22 e 20), para os três métodos; A conversão determinada por TG é igual a determinada por RMN de próton e ¹³C, dentro do erro experimental das medidas e a presença da dupla ligação aumenta ligeiramente (2 %) a conversão no ácido oleico; Dentre os métodos usados o mais eficiente é o que usa micro-ondas, em função de propiciar melhor rendimento (52%) e, principalmente, por reduzir em 2000 % o tempo de reação.

ocorre segundo a literatura, (AZCAN, 2007; HSIAO, *et al.*, 2011; HAMAMOTO, 2011; KAMATH *et al.*, 2011) SANSEVERINO, 2012; GUDE *et al.*, 2013; REIS *et al.*, 2015) devido à alta taxa de aquecimento, causada pela excelente capacidade do metanol em absorver

Desta forma, os resultados do presente estudo mostram que o uso de micro-ondas na reação de esterificação pode reduzir imensamente (2000 %) o tempo de reação e ser realizado em temperaturas razoavelmente baixas se constituindo numa excelente opção para a realização de reações sob o ponto de vista ambiental e com maior eficiência que o método térmico.

5 AGRADECIMENTOS

Ao PPGCN da UERN pela oportunidade e a UFMS pela realização das análises de FTIR e RMN.

6 REFERÊNCIAS

- 1- ALMEIDA, T. S. Dissertação (mestrado e engenharia mecânica) – **Faculdade de engenharia de ilha solteira-UNESP, Ilha Solteira,106 pag. 2016.**
- 2-AZCAN N. AND DANISMAN A., *Fuel* 86, 2639–2644, 2007.
- 3-BARBOSA, L.C.A., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 2011.
- 4 CASTELLANELLI,C.A. **Espacios**. V.36, VN.17, Pag. 12, 2015.
- 5- CASTRO, B.C.S. *Dissertação de Mestrado*, **Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro**, 2009.
- 6- CHU, S.; MAJUMDAR, A. **Nature**488, 294-303, 2012.
- 7- ESTEVES, R.A.; PEREIRA, R.G. **Espacios**. V.37, VN.17, Pag. 5. 2016.

- 8- FANTINEL, A.L., JAHN, S.L., PADRÓN, R.A., R., NOGUEIRA, C. U., FLORES, Y. R.; STERTZ, E.S. **Espacios**. V.36, N.17, Pag.19, 2015.
- 9- FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. **Química Nova**. Vol.28, nº 1, p. 19 - 23, 2005.
- 10- GANAPATI D., YADAV, P; SANDIP V. P. **Bioresource Technology**1–6, 109, 2012.
- 11- GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F.- 1H **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.72, p.1239, 1995.
- 12- GIWA, S. e OGUNBONA, C. **Rev. Ambient. Água**, Mar 2014, vol.9, no.1, p.37-45.
- 13- GUDE, V. G. GRANT, G. E., PATIL, P.D. e DENG, S. **Open Engineering**, Volume 3, Issue 4, pp 595–605, 2013.
- 14- GUO, W.; LI, H.; JI, G.; ZHANG, G.Y.**Bioresour. Technol.** 125, 332-334, 2012.
- 15- HAMAMOTO. M.V, **Dissertação de Mestrado, FEM/UNICAMP, Campinas-SP**, 2011.
- 16- HSIAO, M.C., LIN, C.C., CHANG, Y.H. **Fuel**, Volume 90, Issue 5, P. 1963 - 1967, 2011.
- 17- KAMATH, H. V., REGUPATHI I., SAIDUTTA M.B. **Fuel Processing Technology**, 92 100–105, 2011.
- 18- KNOTHE, G; GERPEN. J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual de Biodiesel**, 1ª ed. 2006.
- 19- KUSDIANA, D., SAKA, S., **Fuel**,80, 225-231 (2001).
- 20- LEADBEATER, N. E.; BERNARD, T. M.; STENCEL, L.; **Energy Fuels**. 22, 2006.
- 21- LEE, A.F.; BENNETT, J.A.; MANAYIL, J.C.; WILSON, K. **Chem.Soc. Rev.**43, 7887-7916, 2014.
- 22- MENDES, D.B.; LEMES, L. S; CRUZ, R.C.S.; FILHO, A. V. M.; CASTRO, M. L. L.; CARNEIRO, L.C. **Química Nova**, Vol 35, Nº 6, 2012.
- 23- NARKHEDE, N.; SINGH, S.; PATEL, A. **Green Chem.**17, 89-107, 2014
- 24- NASCIMENTO, U.M., VASCONCELOS A. C. S. E AZEVEDO, E.B. **Ecl. Quím.**, São Paulo, 34(4): 37 - 48, 2009
- 25- PALUDO, N., ALVES, J.S., ALTMANN, C. AYUB, M.A.Z., LAFUENTE. R.F, RODRIGUES,
- 26- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. E VYVYAN, J. **Introdução à Espectroscopia**, 5ª Ed. revisão técnica Paulo Sérgio, Tradução Pedro Barros, Editora Cengage Learning, São Paulo – SP, 2012
- 27- PIETRE, M. K, **Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro**, 2006.
- 28- PRADO, Leandro Rafael, **Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracaju**, 2011.R.
- 29- RABONI, M, VIOTTI, P. AND CAPODAGLIO, A.G. **Rev. Ambient. Água**, Mar 2015, vol.10, N.1, p.9-21.
- 30- REIS, M.C., FREITAS, F. A., LACHTER, E. R., SAN GIL, R. A. S., Nascimento R. S. V., R. L. e Borré L. B., **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 38, p.1307, 2015.
- 31- SANSEVERINO, A.M. **Química Nova**, v. 25, p.600, 2002.

- 31- SANTOS, A. G. D. Dissertação (Mestrado em Química), UFRN, Natal, RN, 2010.
- 32- SERRA, T. M.; SILVA, J. P. V.; GOSMANN, M.; WOLF, C. R.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.: **Biomass and Bioenergy**. v. 34, p. 1527-1530. 2010.
- 33- SILVA, T. C. S., NUNES, T. P., COSTA, D.G.; LIMA, L.A. L., **Revista Geintec**, São Cristóvão-SE, v. 3, p.12, **2013**.
- 34- SOUZA, L.D. ou Souza, L. ; SILVA, A. A. L. ; Santos, A. G. D.; CALDEIRA, V. P. S.; LUZ JUNIOR, G. E.; Araujo, A.S. **Orbital: the Electronic Journal of Chemistry**, v.7, p. 302-308, 2015.
- 35- SOUZA, L.D. ou Souza, L, OLIVEIRA, F. A. G., PINTO, V.L., DINIZ, J. C., SANTOS, A. G. D. E VIANNA, F. A. **Química: ciência, tecnologia e sociedade** Vol. 1, No. 1, 2012 Mossoró-RN.
- 36- SOUZA, L.D. ou Souza, L.; Evangelista, João P.C.; Chellappa, T.; FERNANDES, V. J.; CORIOLANO, A.C.F. **Fuel Processing Technology**, v. xx, p. 01-06, 2012.
- 37- ; ARAUJO, A. S.; SANTOS, A.G. D.; CALDEIRA V.P.S. **Thermochimica Acta (Print)**, v. 1, p. 1-14, 2010.
- 38- SOUZA, LUIZ D.CALDEIRA, V. P. S; OLIVEIRA, D.S.; ARAUJO, ANTONIO S.; LUZ, G. E. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 1, p. 1-8, 2015.
- 39- VENKAT REDDY, C. R.; OSHEL, R.; VERKADE, J. G.; **Energy & Fuels**, V. 23, 989–992, 2009.
- 40- VIEIRA, S. S. **Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras**, 2011.
- 41- ZANATTA, J..S. e Dalla, R.C., **Revista Eletrônica de Extensão da URI Vol. 10, p. 205, 2014**.
- 42- ZHANG, H.; DING, J.; ZHAO, Z.; **Bioresour. Technol.**, **123, 72. 2012**
- 43- ZHANG, Q., WEI, F., ZHANG, Y., WEI, F., PEIHUA. M.W, ZHAO, Y. AND CHEN, H., **J. Oleo Sci.** **66, (5) 491-497 (2017)**
- 44- ALMEIDA, E.G.F.- Dissertação de mestrado, Universidade federal do oeste do Pará, 2014.
- 45- Nicolau, A.- Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química, 2009.
- 46- Brito, C.D. Dissertação de mestrado UFOP, MG, 2015.
- 47-COSTA, C.C.P.-Tese de doutorado UFRJ, 2014;
- 48-SOUZA, M.C.M. Dissertação de mestrado, PPGCN, UERN, 2016.

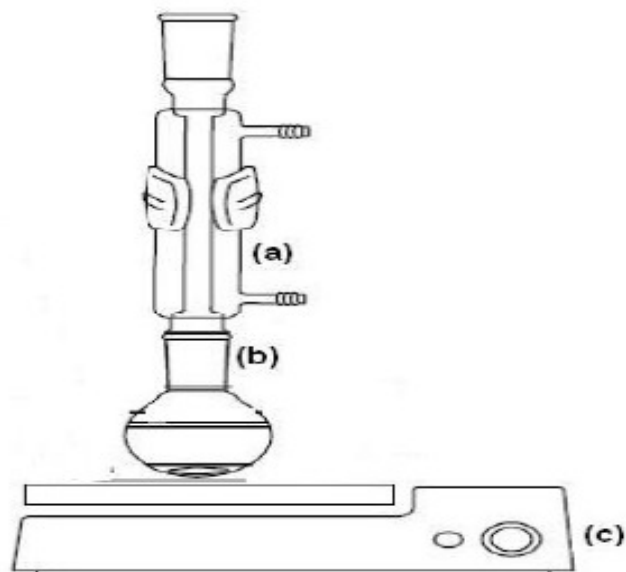


Figura 1- Sistema de refluxo utilizado na síntese do biodiesel via método tradicional, onde: (a) representa o condensador com entrada e saída de água para a refrigeração, (b) balão onde encontra-se a mistura reacional (óleo, álcool e Catalisador), (c) agitador magnético com aquecimento.



Figura 2 - Fotografia do esquema montado usando o aparelho de micro-ondas do tipo START SYNTH na síntese do biodiesel. As condições de síntese (potência, tempo e agitação (%)) são selecionadas no programa do aparelho.



Figura 3 - Fotografia da montagem do sistema usando o aparelho de ultrassom ULTRASONIC CLEANER utilizado para a síntese do biodiesel. Sobre o balão foi montado um sistema de refluxo.

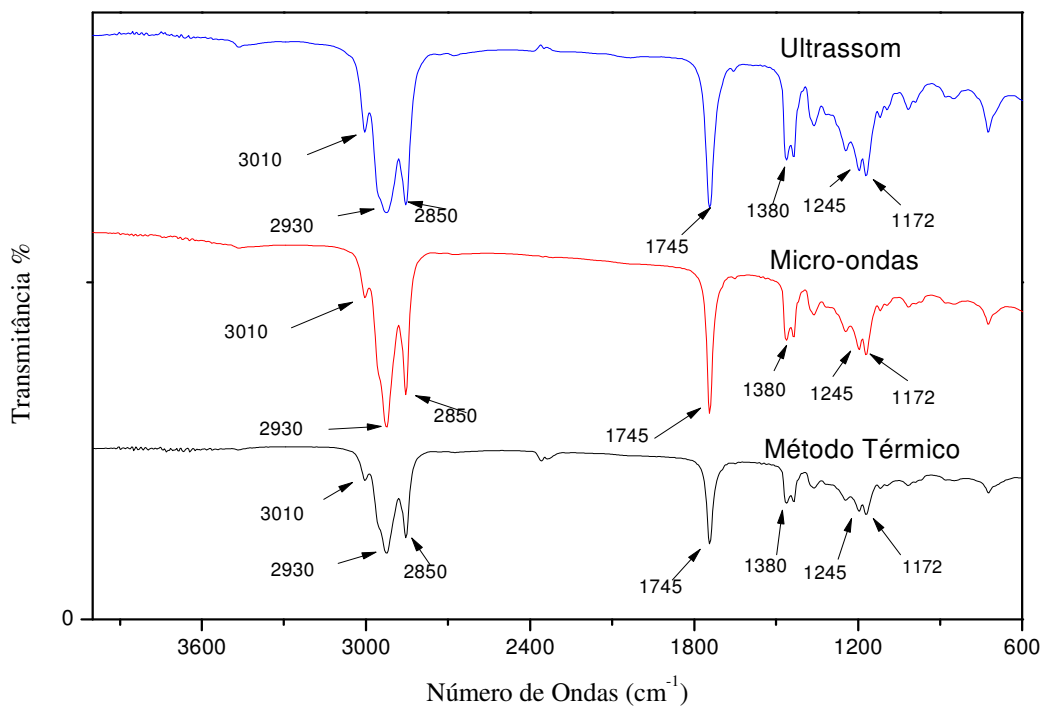


Figura 6: Espectros de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico utilizando os três métodos.

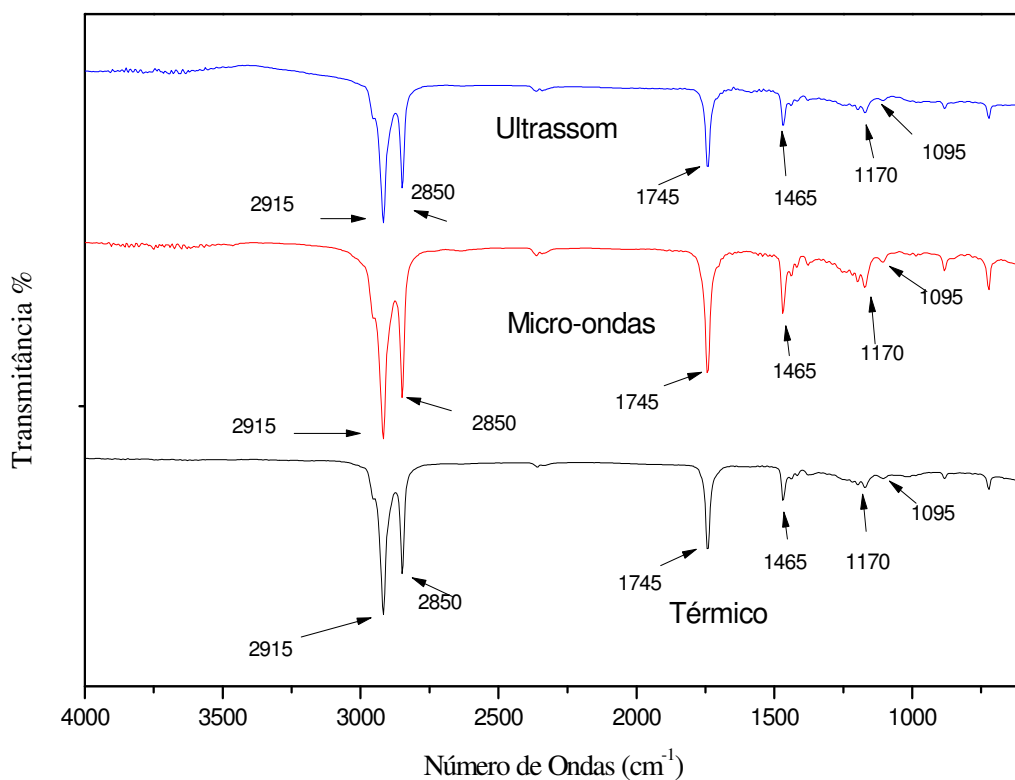


Figura 7: Espectros de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico utilizando os três métodos.

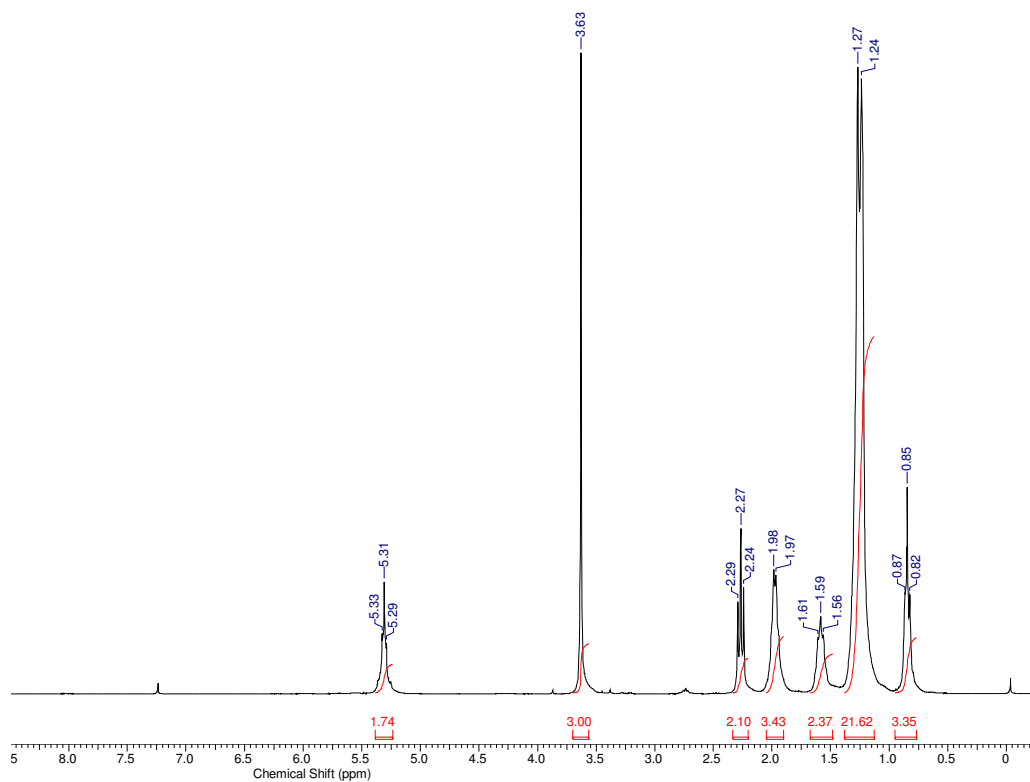


Figura 8: Espectro de RMN ^1H do biodiesel obtido do ácido oleico utilizando o método Térmico.

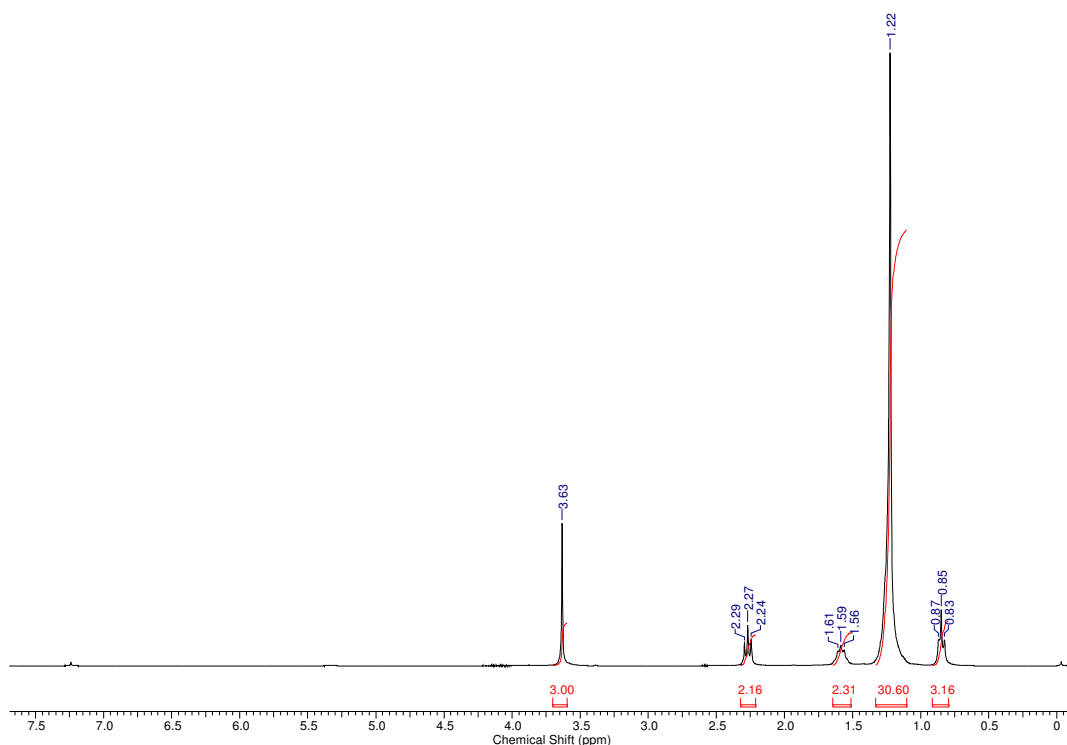


Figura 9: Espectro RMN ^1H do biodiesel obtido do ácido esteárico utilizando o método térmico.

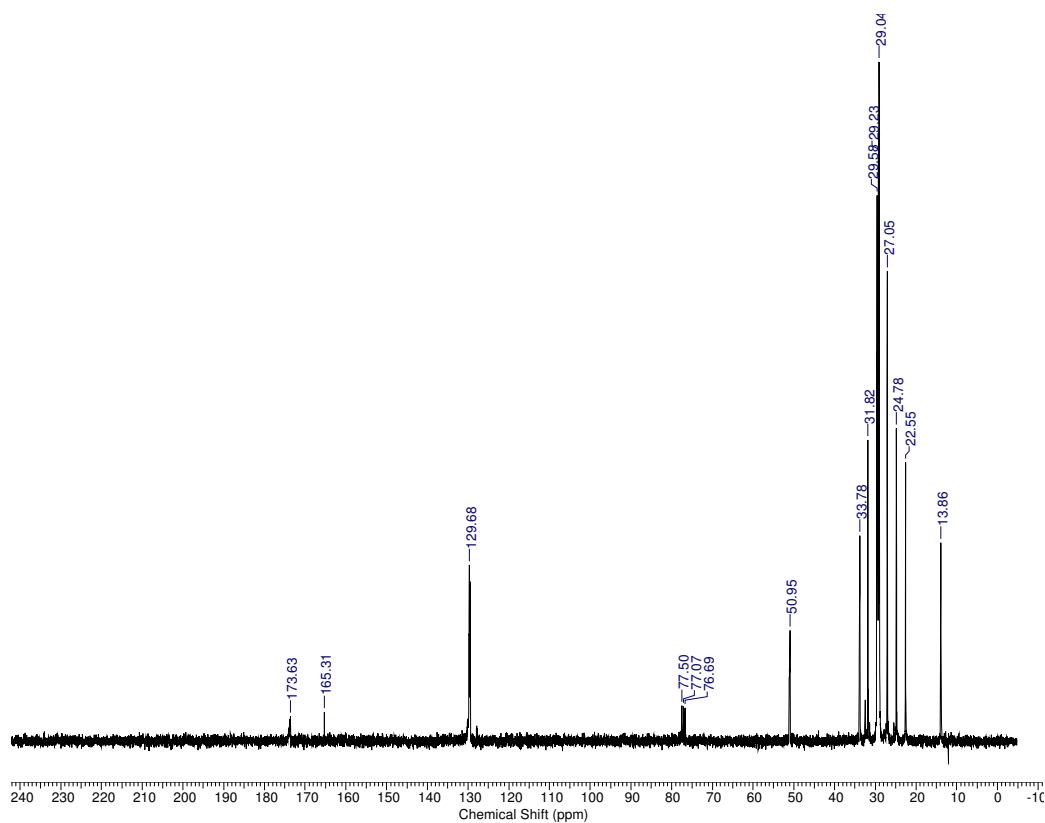


Figura 10: Espectro RMN ^{13}C do biodiesel obtido do ácido oleico utilizando o método térmico.

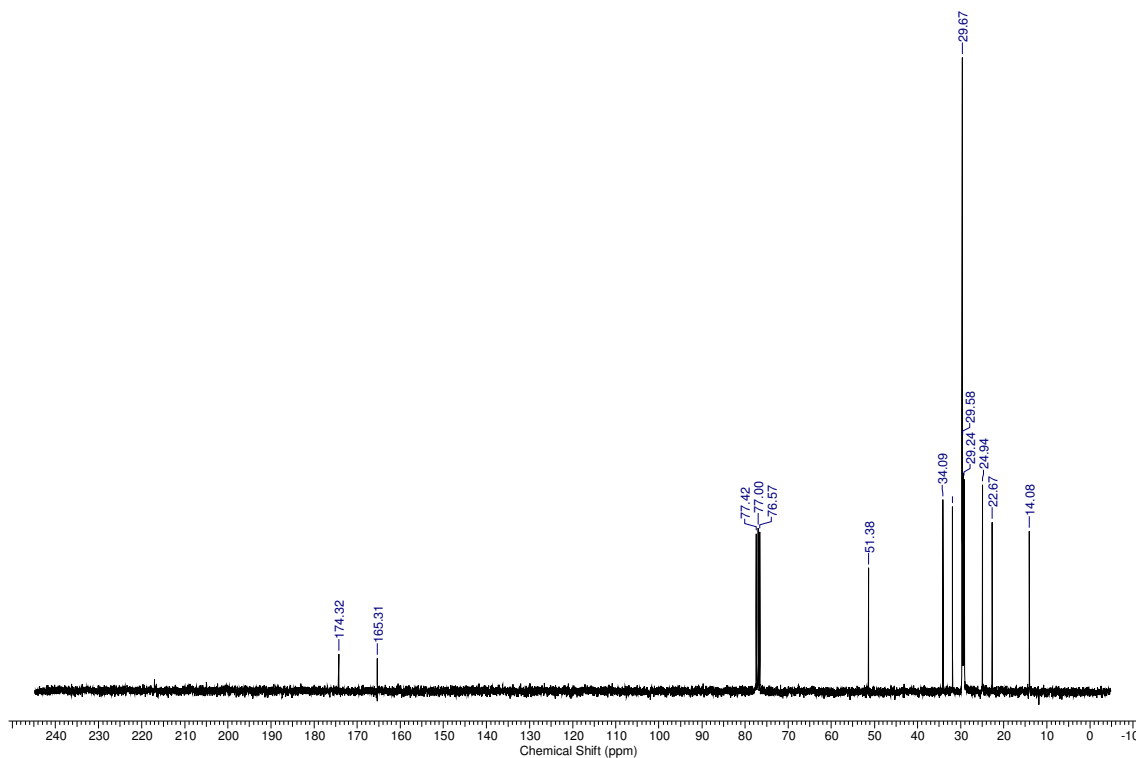


Figura 11: Espectro RMN ^{13}C do biodiesel obtido do ácido esteárico utilizando o método térmico.

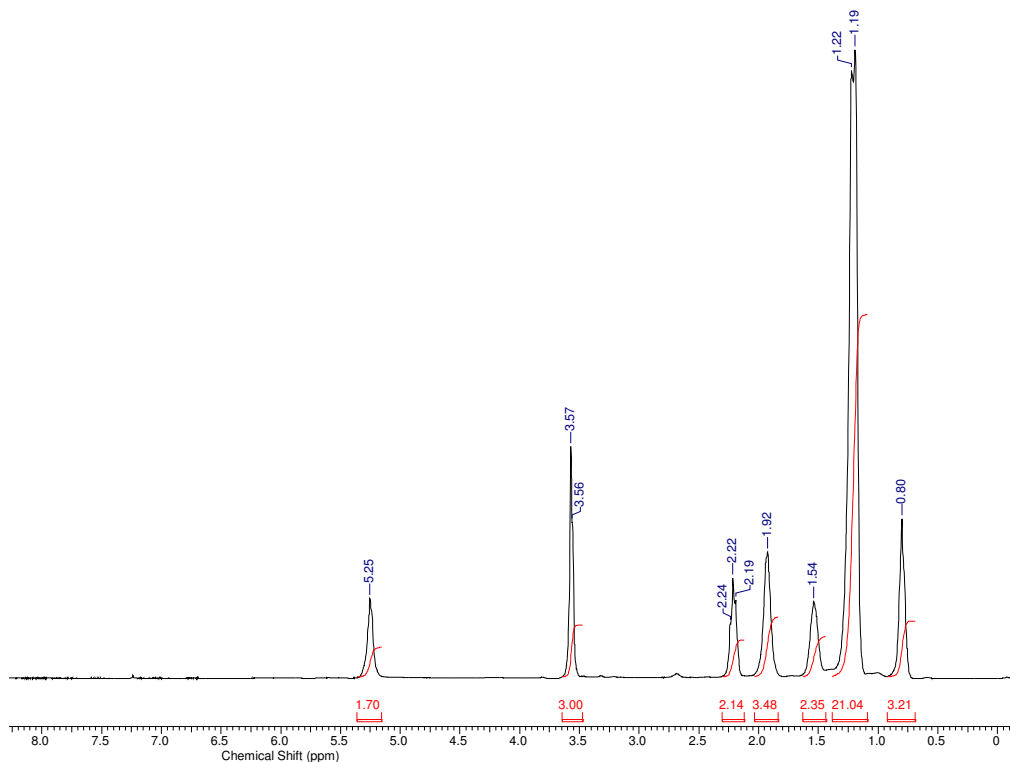


Figura 12: Espectro RMN ^1H do biodiesel obtido do ácido oleico utilizando micro-ondas.

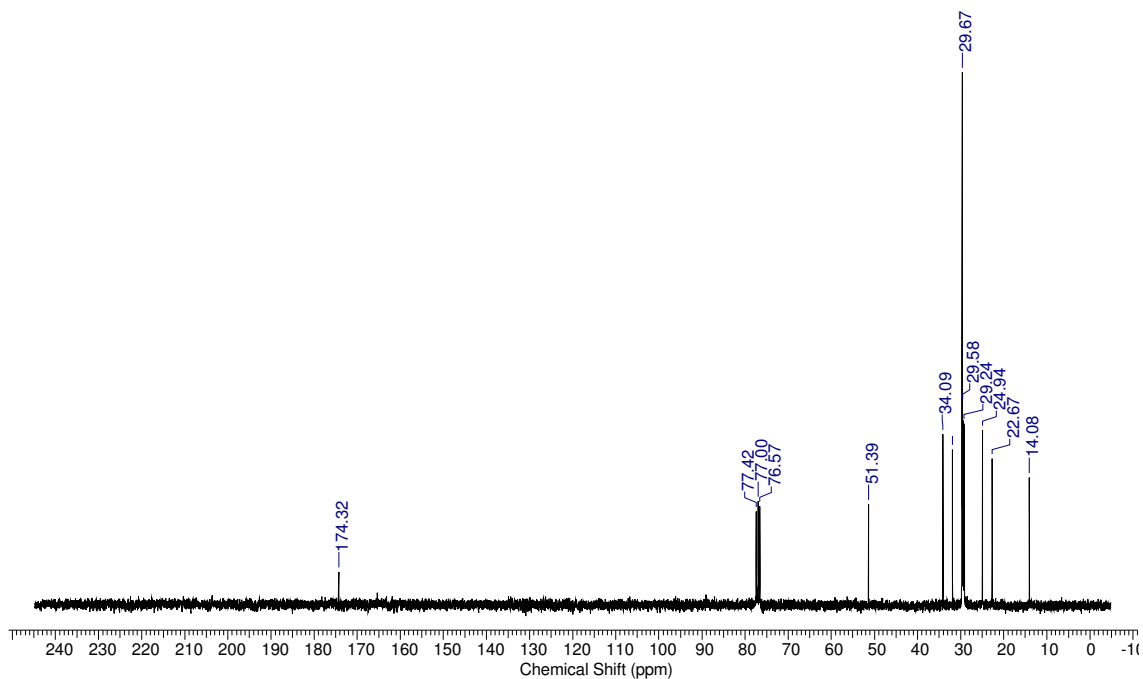


Figura 13: Espectro RMN ^{13}C do biodiesel do ácido esteárico e método ultrassom.

Tabela 1: Avaliação comparativa dos resultados com os diferentes métodos, condições de reação e ácidos graxos usados.

Ácidos/ Propriedades	Oleico			Esteárico		
	Micro	Ter.	Ultra.	Micro.	Ter.	Ultra.
Temperatura (°C)	65	65	25	65	65	25
Tempo de reação (min)	6	120	120	6	120	120
Rendimento (%)	52	33	30	22	22	20
Conversão (%) TG	92	92	85	90	90	90
Conversão (%) RMN H ¹	93	95	93	93	92	94

Ter = Térmico; Micro = Micro-ondas; Ultra = Ultrassom;

Tabela 2: Dados quantitativos do rendimento e da análise termogravimétrica dos ácidos oleico e esteárico e seus respectivos biodieseis. ΔT = faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa; $T_{m\acute{a}x}$ = temperatura do pico da DTG; Δm_1 = Perda de massa Biodiesel/Ácido graxo; Δm_2 = Perda de massa de substâncias não identificadas. η = rendimento.

Método	Amostras	ΔT (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Δm_1 (%)	Δm_2 (%)
Ácidos	Ácido Oleico	185 – 302	266	98	2
	Ácido Esteárico	157 – 279	268	91	9
Térmico	Biodiesel Oleico	141- 259	241	80	8
	Biod. Estearico	145- 258	246	90	10
Microndas	Biodiesel Oleico	142- 269	241	92	8
	Biod. Esteárico.	142- 269	241	90	8
Ultrason	Biodiesel Oleico	144- 259	241	92	8
	Biod. Esteárico	121- 259	241	90	8



SÍNTESE DE NOVOS DERIVADOS DE BIOCIDAS N-ALQUILADOS DE QUINAZOLINA-4(3H)-ONA USANDO ATIVAÇÃO DE MICROONDAS



CONSTRUCTION OF SOME NOVEL BIOCIDAL N-ALKYLATED QUINAZOLINE-4(3H)- ONE DERIVATIVES USING MICROWAVE ACTIVATION

تشبيد بعض مشتقات الكينازولينون الحيوية الجديدة المستبدلة في الوضع-ن باستخدام التنشيط بأشعة الميكروويف

Yaser A. El-Badry^{1,2*}; Safaa N. Abdou¹

¹Organic Chemistry Dep., Faculty of Science, Taif University, Khurma 21985, Kingdom of Saudi Arabia
(phone: +966-537-333-075)

²Organic Chemistry Lab., Faculty of Specific Education, Ain Shams University, Abbasseya 11566, Cairo, Egypt

* Corresponding author

e-mail: yaser75moemen@yahoo.com

Received 1 April 2018; received in revised form 11 April 2018; accepted 11 April 2018

RESUMO

Foi realizada a síntese assistida por micro-ondas de 2-propilquinazolinona **1**, seguida por suas utilidades subsequentes na síntese de uma atraente série de quinazolinonas funcionais 2,3-dissubstituídas **2-10**. O uso da irradiação de microondas na realização da N-alkilação para a quinazolinona **1** foi aplicado como uma técnica simples, eficiente e ecologicamente correta. Além disso, o rastreamento antimicrobiano *in vitro* dos compostos obtidos **3-10** foi investigado contra quatro estirpes bacterianas e duas estirpes fúngicas. A estrutura das moléculas sintetizadas foi afirmada utilizando ferramentas analíticas e espectrais.

Palavras-chave: Irradiação por microondas, quinazolinonas funcionais, atividade antibacteriana, atividade antifúngica.

ABSTRACT

Microwave-assisted construction of 2-propylquinazolinone **1** has been achieved, followed by its subsequent utilities in constructing an attractive series of 2,3-disubstituted functional quinazolinones **2-10**. The use of microwave irradiation in performing N-alkylation for the titled quinazolinone **1** was applied as a simple, efficient and eco-friendly green technique. Furthermore, the *in vitro* antimicrobial screening of the obtained compounds **3-10** has been investigated against four bacterial strains and two fungal strains. The structure of the synthesized molecules was affirmed using analytical and spectral tools.

Keywords: Microwave irradiation, Functional quinazolinones, Antibacterial activity, antifungal activity

المخلص

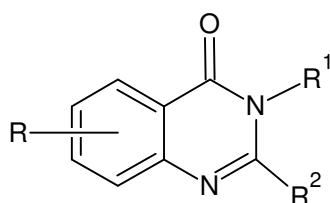
تم تشبيد 2-بروبيل الكينازولينون رقم (1) باستخدام أشعة الميكروويف، ومن ثم استغلالها في تشبيد سلسلة من الكينازولينونات الوظيفية (2-10) المستبدلة في الوضع 2,3. وقد تم تطبيق أشعة الميكروويف في عمل الألكلة للكينازولينون رقم واحد كأحد تطبيقات التقنيات الخضراء صديقة البيئة وكوسيلة سهلة وكفاء. وبالإضافة إلى ذلك تم تقدير النشاط الميكروبي للمركبات (3-10) التي تم تحضيرها ضد أربع سلالات من البكتريا وسلالتين من الطحالب. وقد تم اثبات التراكيب الدقيقة للمركبات التي تم تحضيرها باستخدام الطرق الفيزيائية والطيفية.

الكلمات المفتاحية: أشعة الميكروويف، كينازولينونات وظيفية، مضادات البكتريا، مضادات الفطريات

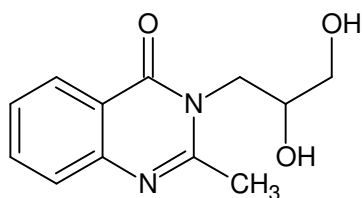
INTRODUCTION

Quinazolin-4(3*H*)-ones are frequently encountered unit in natural products such as L-Vasicinone (I)¹ and Diproqualone (II)². It was revealed that the quinazolinone moiety associated with various aromatic as well as heterocyclic compounds have a wide range of pharmaceutical and biological activities³⁻¹⁰. Recently, there is focusing on developments of the synthetic methodology of 2,3-disubstituted quinazolin-4(3*H*)-ones in order to enhance their subsidiary medicinal counterparts. Accordingly, uses of microwaves are modern attractive approaches; which successfully applied for heterocyclic synthesis and the quinazolin-4(3*H*)-ones in particular¹¹⁻¹³.

Furthermore, microbial resistance expresses a challenge for the scientific district to improve new bioactive molecules. The improvement of promising therapeutic agents for the controlling microorganisms has undergone continual domination to the evolution of more adequate classes of drugs. In continuation of our program¹⁴⁻¹⁸, the present work will explore a novel series of quinazolinones. Derivatives of attractive quinazolinones will be synthesized and characterized with the aim obtaining a source of functionalized molecules. Moreover, getting quinazoline derivatives possess some interesting pharmaceutical and biological applications. Thereafter, the synthesized derivatives will be screened for their antimicrobial activities.



(I)



(II)

MATERIALS AND METHODS

Reagents and instruments

Reagents and solvents were dried and purified before use by the usual procedures. M.p.: Büchi[®] melting point apparatus; uncorrected. TLC: Merck TLC aluminum sheets, silica gel 60F₂₅₄ with detection by UV quenching at 254 nm. IR spectra: FT-IR Nicolet Impact 400D; KBr pellets; ν in cm^{-1} . ¹H-NMR spectra were recorded on a Varian at 300 MHz; in CDCl₃ or DMSO-*d*₆; δ in ppm relative to Me₄Si as an internal standard, *J* in Hz. EIMS were recorded on a gas chromatographic GCMS-HP model MS5988. Elemental analyses were carried out at the Micro Analytical Center, Cairo University, Giza, Egypt. Antimicrobial analyses were carried out at Regional Center for Mycology and Biotechnology (RCMB), Al-Azhar University, Cairo, Egypt.

2-Propylquinazolin-4(3*H*)-one (1)

A solution of 2-propyl-4*H*-3,1-benzoxazinone (10 mmol) in 10 mL of formamide was irradiated in an open Erlenmeyer flask in a domestic microwave oven at 100W and 120 °C for 3-5 min. The resulting crude was filtered off, washed with cold water and recrystallized from pet. Ether to give **1**. Yield 93%, mp. 200–202 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3215 (NH), 1675 (C=O), 1597 (C=N). ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 1.10 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.92 (h, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH₂), 2.78 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH₂), 7.49 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.72-7.93 (m, 3H, Ar-H), 12.27 (brs, 1H, D₂O-exchangeable, NH). MS *m/z*: 188 [M⁺]. Anal. Calcd. for C₁₁H₁₂N₂O (188.23): C, 70.19; H, 6.43; Found: C, 70.28; H, 3.37.

General procedure for formation of compounds 2 and 3a,b

To a solution of quinazolinone **1** (10 mmol) in DCM (20 mL) was added K₂CO₃ (12 mmol). The reproduced mixture was irradiated in domestic microwave at 600W and 100 °C for 3 min. then KI (5 mmol) was provided and the formed blend was stirred further for 15 min, 0.5 mL a solution of respective alkylating agents (namely, chloroacetyl chloride, benzyl bromide and/or methyl 4-(bromomethyl)benzoate) in DCM was dropped slowly into the blend. Then the

formed blend was irradiated in microwave at 600W and 100 °C for 6min, it was allowed to cool down and then was poured into ice-cold water. The solid that formed was scrubbed with water, filtered and crystallized using the suitable solvent to give the respective compounds **2** and **3a,b**.

(4-Oxo-2-propylquinazolin-3(4H)-yl)acetyl chloride (2)

Yield 92%, mp. 285–287 °C (EtOH). IR (KBr, cm^{-1}): 1710, 1668 (C=O), 1607 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm): 1.10 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 1.92 (h, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.73 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 4.75 (s, 2H, CH_2), 7.44 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.75–7.84 (m, 2H, Ar-H), 8.16 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H). MS m/z : 265 [M^+]. Anal. Calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ (264.71): C, 58.99; H, 4.95, Found: C, 58.78; H, 4.87.

3-Benzyl-2-propylquinazolin-4(3H)-one (3a)

Yield 87%, mp. 248–250 °C (EtOH). IR (KBr, cm^{-1}): 1671 (C=O), 1605 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm): 1.10 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 1.92 (h, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.73 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 4.13 (s, 2H, CH_2), 7.27–7.84 (m, 9H, Ar-H). MS m/z : 278 [M^+]. Anal. Calcd. For $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (278.35): C, 77.67; H, 6.52, Found: C, 77.98; H, 6.67.

Methyl 4-[(4-oxo-2-propylquinazolin-3(4H)-yl)methyl]benzoate (3b)

Yield 84%, mp. 263–264 °C (AcOH). IR (KBr, cm^{-1}): 1738, 1671 (C=O), 1606 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm): 1.10 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 1.92 (h, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.43 (s, 3H, CH_3), 2.72 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 4.19 (s, 2H, CH_2), 7.33–7.87 (m, 9H, Ar-H). MS m/z : 336 [M^+]. Anal. Calcd. For $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (336.38): C, 71.41; H, 5.99, Found: C, 71.65; H, 6.07.

1,4-Di(4-oxo-2-propylquinazolin-3(4H)-yl)-1,4-diphenylbutane-2,3-dione (4)

A mixture of compound **3a** (1.4 mmol), oxalyl chloride (0.7 mmol) and triethylamine (1.4 mmol) in 10 mL tetrahydrofuran was stirred at r.t for 12h. The reaction mixture was poured into ice-cold water and the solid that formed was scrubbed with water, filtered, and crystallized from MeOH to give butane-dione**4**.

Yield 77%, mp. >300 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 1714, 1670 (C=O), 1604 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm): 1.08 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, 2CH_3), 1.90 (h, $J = 7.0$ Hz, 4H, 2CH_2), 2.68 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H, 2CH_2), 6.24 (s, 2H, 2CH), 7.26–7.93 (m, 18H, Ar-H). MS m/z : 610 [M^+]. Anal. Calcd. For $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$ (610.70): C, 74.73; H, 5.61, Found: C, 75.11; H, 5.43.

N-Hydroxy-4-[(4-oxo-2-propylquinazolin-3(4H)-yl)methyl]benzamide (5)

A solution of quinazolinone**3b** (10 mmol) and hydroxylamine hydrochloride in 15 mL of dry pyridine was heated under reflux for 4h. The reaction mixture after cooling was poured onto crushed ice/HCl. The solid that separated was washed with water and crystallized from AcOH to give the benzamide analogous **5**.

Yield 81%; mp. 177–178 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3374 (OH), 1678, 1671 (C=O), 1601 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm): 1.10 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 1.92 (h, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.43 (s, 3H, CH_3), 2.72 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 4.36 (s, 2H, CH_2), 6.41 (brs, 1H, D_2O -exchangeable, NH), 7.26–7.84 (m, 8H, Ar-H), 13.42 (brs, 1H, D_2O -exchangeable, OH). MS m/z : 276 [M^+ - CH_3NO]. Anal. Calcd. For $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (337.37): C, 67.64; H, 5.68, Found: C, 67.87; H, 5.80.

General procedure for formation of compounds 6a,b

A solution of compound **3b** (10 mmol) in 10 mL of piperidine and/or morpholine has been refluxed for 8h. The produced mixture was cooled, evaporated under reduced pressure and cold water was added. The solid that formed was filtered off and recrystallized toluene to give **6a** and/or **6b** respectively.

3-[[4-(Piperidine-1-carbonyl)phenyl]methyl]-2-Propylquinazolin-4(3H)-one (6a)

Yield 73%; mp. 127–129 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 1670, 1664 (C=O), 1597 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm): 1.10 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 1.46–1.52 (m, 6H, piperidine), 1.92 (h, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.72 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.22–3.28 (m, 4H, piperidine), 4.34 (s, 2H, CH_2), 7.29–8.11 (m, 8H, Ar-H). MS m/z : 389 [M^+]. Anal. Calcd. For $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ (389.49): C, 74.01; H, 6.99, Found: C, 74.33; H, 6.75.

3-[[4-(Morpholine-4-carbonyl)phenyl]methyl]-2-propylquinazolin-4(3H)-one (6b)

Yield 76%; mp. 140-142 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 1670, 1665 (C=O), 1600 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm): 1.10 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 1.92 (h, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.72 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.20-3.31 (m, 4H, morpholine), 3.74-3.86 (m, 4H, morpholine), 4.31 (s, 2H, CH_2), 7.30-8.09 (m, 8H, Ar-H). MS m/z : 391 [M^+]. Anal. Calcd. For $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$ (391.46): C, 70.57; H, 6.44, Found: C, 70.82; H, 6.60.

2-Propyl-3-[[1,3-thiazol-2-yl)amino]acetyl]quinazolin-4(3H)-one (7)

A mixture of quinazolinone2 (10 mmol) and 2-aminothiazole (10 mmol) in 15 mL of DMF was heated under reflux for 6h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the solid that formed was filtered off and crystallized from AcOH to give 7.

Yield 69%; mp. 214-216 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3217 (NH), 1677, 1668 (C=O), 1607 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm): 1.10 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 1.92 (h, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.72 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 4.93 (s, 2H, CH_2), 6.52 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, =CH), 6.94 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, =CH), 7.41-7.86 (m, 4H, Ar-H), 12.36 (brs, 1H, D_2O -exchangeable, NH). MS m/z : 284 [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_8$]. Anal. Calcd. For $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (328.39): C, 58.52; H, 4.91, Found: C, 58.26; H, 4.77.

General procedure for formation of compounds 8-10

An equimolar mixture of quinazolinone2 and selective diamine (namely, hydrazine hydrate, ethane-1,2-diamine and/or piperazine) (10 mmol) in 15 mL of 1,4-dioxane was heated under reflux for 8h. The reaction mixture was left overnight and the solid that formed was washed with water, filtered off and crystallized from EtOH/ H_2O to give the respective bis-compound 8-10.

3,3'-[hydrazine-1,2-diylbis(1-oxoethane-2,1-diyl)]bis(2-propylquinazolin-4(3H)-one) (8)

Yield 73%; mp. 204-205 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3221 (NH), 1675, 1668 (C=O), 1605 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm): 1.12 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, 2CH_3), 1.89 (h, $J = 7.0$ Hz, 4H, 2CH_2), 2.74 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H, 2CH_2), 4.48 (s, 4H, 2CH_2), 7.35-

7.81 (m, 8H, Ar-H), 12.29 (brs, 2H, D_2O -exchangeable, 2NH). MS m/z : 488 [M^+]. Anal. Calcd. For $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4$ (488.54): C, 63.92; H, 5.78, Found: C, 64.15; H, 5.95.

3,3'-[ethane-1,2-diylbis[azanediy(1-oxoethane-2,1-diyl)]]bis(2-propylquinazolin-4(3H)-one) (9)

Yield 64%; mp. 211-213 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3219 (NH), 1678, 1667 (C=O), 1599 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm): 1.11 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, 2CH_3), 1.89 (h, $J = 7.0$ Hz, 4H, 2CH_2), 2.58 (d, $J = 6.5$ Hz, 4H, 2CH_2), 2.74 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H, 2CH_2), 4.43 (s, 4H, 2CH_2), 7.33-7.79 (m, 8H, Ar-H), 12.33 (brs, 2H, D_2O -exchangeable, 2NH). MS m/z : 328 [$\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$]. Anal. Calcd. For $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4$ (516.59): C, 65.10; H, 6.24, Found: C, 64.95; H, 6.10.

3,3'-[piperazine-1,4-diylbis(1-oxoethane-2,1-diyl)]bis(2-propylquinazolin-4(3H)-one) (10)

Yield 72%; mp. 211-213 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 1672, 1668 (C=O), 1604 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm): 1.12 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, 2CH_3), 1.90 (h, $J = 7.0$ Hz, 4H, 2CH_2), 2.74 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H, 2CH_2), 3.22-3.35 (m, 8H, piperazine), 4.28 (s, 4H, 2CH_2), 7.30-7.77 (m, 8H, Ar-H). MS m/z : 542 [M^+]. Anal. Calcd. For $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_4$ (542.63): C, 66.40; H, 6.32, Found: C, 66.75; H, 6.20.

Antimicrobial Activity

The antimicrobial activity of compounds 3-10 was determined by agar well diffusion method¹⁹; the microbial inocula were uniformly spread using a sterile L-Shaped rod on sterile Petri dishes loaded with nutrient agar and potato dextrose agar for antibacterial and antifungal tests respectively. Solvation of the screened compounds in DMSO was performed in order to prepare a solution of (5 mg/mL) concentration. Reference substances were amphotericin B for fungi, ampicillin, and gentamicin for G-positive and G-negative bacteria respectively, all with (1mg/mL) concentration.

A Hundred micrograms of solution were added to 5 wells (6 mm diameter holes scooped out with sterile cork borer); the system was then incubated under aerobic conditions (24h at 37°C for bacteria and 48h at 28°C for fungi). Inhibition zones were determined; the diameter was

expressed in millimeter.

RESULTS AND DISCUSSION:

A multitude of efficient procedures for the construction of quinazolinone derivatives is using classical methods of heating^{20,21}. Recently, uses of microwave activation for performing chemical reactions was accomplished as a non-conventional heating source; particularly for the 4(3*H*)-quinazolinones^{22,23}.

In this circumstance, construction of 2-propylquinazolin-4(3*H*)-one **1** in 93% yield was achieved via the irradiation of a solution of 3,1-benzoxazin-4-one in formamide using a domestic microwave for 3-5min. It was observed that the reaction has been completed in few minutes and it gives excellent yield. The structure of quinazolinone **1** was inferred from its correct analytical data and spectral analysis, which in full agreement with the proposed structure (cf. Scheme 1 and Experimental section).

In order to gain enriched quinazolinone derivatives in their functionality; the *N*-alkylation was chosen as a model tool to achieve our target. The *N*-alkylation of the titled quinazolinone **1** was pronounced using the different interesting alkylating agents namely, chloroacetyl chloride, benzyl bromide and/or methyl 4-(bromomethyl)benzoate in dichloromethane (DCM) through a microwave-assisted reaction and the *N*-alkylated quinazolinone derivatives **2** and **3 a, b** were afforded in excellent yields (cf. Scheme 1 and Experimental section).

In case of formation of quinazolinone **2**, the reaction was proposed possibly to take place via a nucleophilic substitution at the acyl moiety in priority to alkyl moiety. Which is obviously emphasize the fact that tetrahedral mechanism is more facile than S_N2 mechanism. Reversely, in case of benzyl bromides, it does not apply and the reaction involves a nucleophilic attack on the alkyl halide moiety according to the S_N2 mechanism.

Furthermore, the 3-benzylquinazolinone **3 a** was endowed to react with oxalyl chloride (ethanedioyl dichloride) in presence of a catalytic amount of triethyl amine in tetrahydrofuran furnishing (2,3-dioxo-1,4-diphenylbutane-1,4-diyl)di{-3-(2-propyl)quinazolin-4-one} (**4**). The *N*-hydroxybenzamide incorporated quinazolinone was explored in the present study in order to get biologically active quinazolinones.

Therefore, the interaction of quinazolinone derivative **3b** with hydroxyl amine hydrochloride in dry pyridine afforded the corresponding *N*-hydroxy-4-[(4-oxo-2-propylquinazolin-3(4*H*)-yl)methyl]benzamide(**5**). Also, quinazolinone **3b** was reacted as an ester with 2ry amines like piperidine and morpholine and afforded the quinazolinone derivatives **6 a, b** respectively (cf. Scheme 1 and Experimental section).

The structure of the quinazolinone **2** was confirmed chemically as well as was exploited via its reaction with 2-aminothiazole encouraging us for the generating a second interesting chromophore at *N*-3. In this respects, the titled quinazolinone **2** has been reacted with 2-aminothiazole in *N,N*-dimethylformamide and the 2-propyl-3-[[{(1,3-thiazol-2-yl)amino]acetyl}quinazolin-4(3*H*)-one (**7**) was furnished. Additionally, the titled quinazolinone **2** was invested in the attaining an attractive bis-compounds. The reaction of quinazolinone **2** with distinctive diamines like hydrazine hydrate, ethane-1,2-diamine and/or piperazine in presence of 1,4-dioxane afforded the bis-compounds **8-10**. The analytical and spectral data of bis-compounds **8-10** were in full agreement with the proposed structures (cf. Scheme 2 and Experimental section).

Antimicrobial activity

In the present work, all the obtained compounds were investigated for their in vitro antimicrobial activities. The screening was performed at (5 mg/mL) concentration against four bacterial strains, two Gram-positive bacteria (*Bacillus subtilis* "*B. subtilis*", *Streptococcus aureus* "*S. pneumonia*"), two Gram-negative bacteria (*Escherichia coli* "*E. coli*", *Pseudomonas aeruginosa* "*P. aeruginosa*"), and two yeasts (*Aspergillus niger* "*A. niger*", *Candida albicans* "*C. albicans*"). Ampicillin, gentamicin, and amphotericin B were used as control drug standards for G-positive bacteria, G-negative bacteria, and fungi references respectively. The zone of inhibition (mm) of the mentioned compounds was accounted in table 1.

Table 1 revealed that compounds **4, 5** and **10** displayed potent activity against *B. subtilis*. Compounds **5, 6 a** and **10** revealed strong potent activity against *S. pneumonia*. Compound **6 b** showed powerful potency and its effect exceeded the control drug against the two G-negative bacterial strains (*E. coli* and *P. aeruginosa*).

Against *A. niger* compounds **4**, **5** and **7** displayed strong potent activity and their bacteriostatic effect were closed to the control drug. Quinazolinones **6 b** and **7** exhibited powerful potent activity against *C. albicans*. Moreover, compounds **5**, **6 b** and **10** recorded potent activities, while **3 a**, **3 b** and **8** were the less active against all strains.

CONCLUSIONS:

The authors successfully endeavor to modify the synthetic methodology for the 2-propylquinazolin-4(3*H*)-one in excellent yield using microwave-assisted reaction conditions. The powerful and selective microwaves action on producing the *N*-alkylated quinazolinones has been successfully achieved. Which in turn were used to produce some interesting functionalized heterocycles containing the important 4(3*H*)-quinazolinone core. We hereby highlighted the potential of such new heterocycles for their bactericidal and fungicidal activities.

ACKNOWLEDGMENTS:

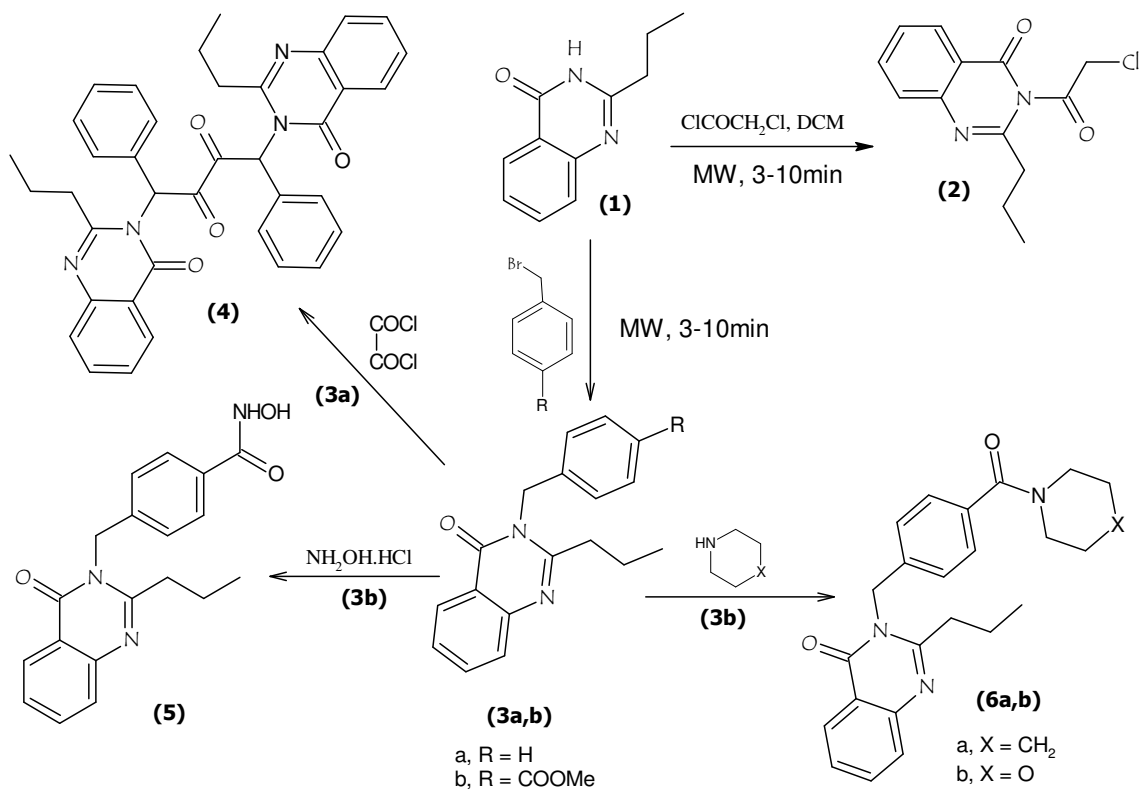
Financial support from Taif University (Project No. 1-438-5615) is gratefully acknowledged.

REFERENCES:

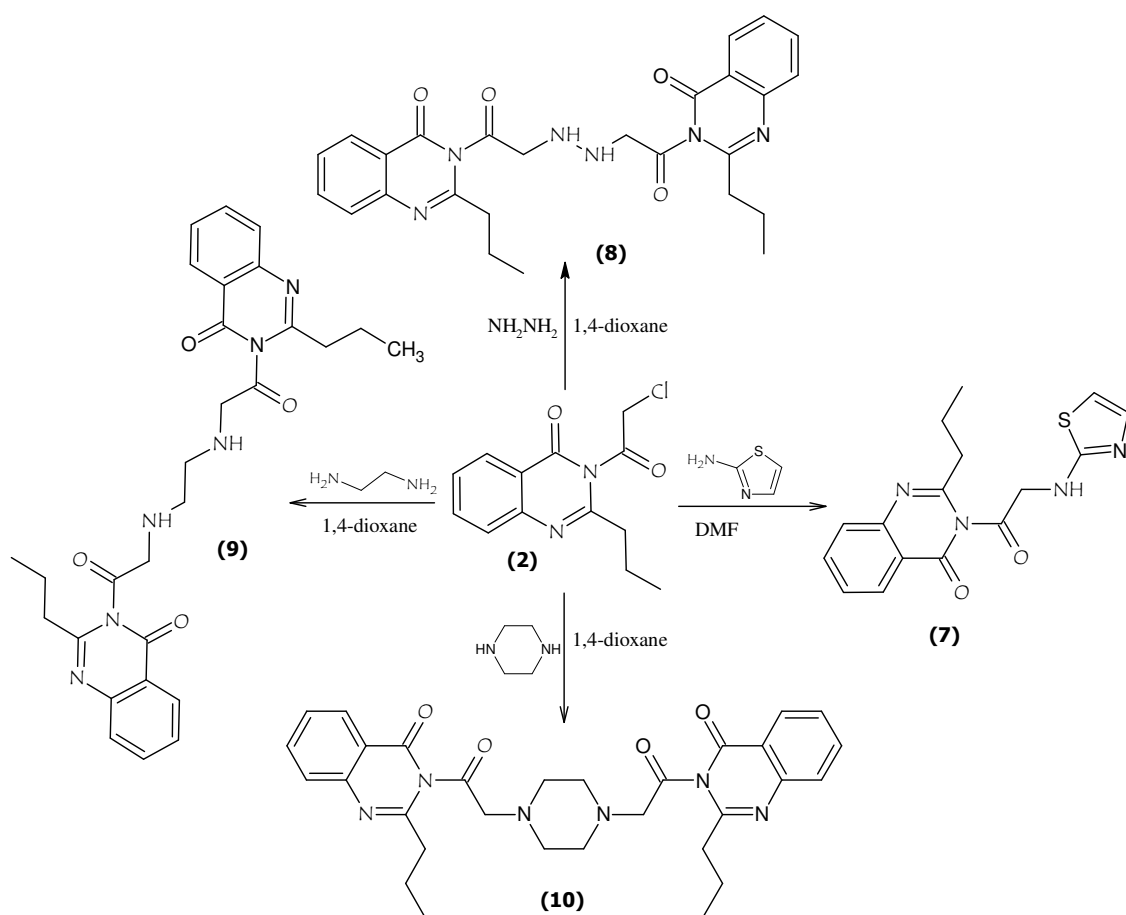
1. Jonhe, S. *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **1984**, *46*, 159-229.
2. Sweetman, S., (Ed), *Martindale: the complete drug reference*. London: Pharmaceutical press. Electronic version, **2005**.
3. Genady, A. R. Promising carboranylquinazolines for boron neutron capture therapy: Synthesis, characterization, and in vitro toxicity evaluation. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 409-416.
4. Grover, G.; Kini, S.G. Synthesis and evaluation of new quinazolone derivatives of nalidixic acid as potential antibacterial and antifungal agents. *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, *41(2)*, 256-262.
5. Alagarsamy, V.; Shankar, D.; Murugesan, S.

- Synthesis of 4-butyl-1-substituted-4*H*-[1,2,4]triazolo[4,3-*a*]quinazolin-5-ones as new class of H1-antihistaminic agents. *Biomed. Pharmacother.* **2008**, *62(3)*, 173-178.
6. He, J.; Wang, X.; Zhao, X.; Liang, Y.J.; He, H.; Fu, L. Synthesis and antitumor activity of novel quinazoline derivatives containing thiosemicarbazide moiety. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *54*, 925-930, DOI:10.1016/j.ejmech.2012.06.003.
 7. Haffner, C. D.; Becherer, J. D.; Boros, E. E.; Cadilla, R.; Carpenter, T.; Cowan, D.; Deaton, D. N.; Guo, Y.; Harrington, W.; Henke, B. R.; Jeune, M. R.; Kaldor, I.; Milliken, N.; Petrov, K. G. Discovery, Synthesis, and Biological Evaluation of Thiazoloquin(az)olin(on)es as Potent CD38 Inhibitors. *J. Med. Chem.* **2015**, *58(8)*, 3548-3571.
 8. Sheorey, R. V.; Thangathiruppathy, A.; Alagarsamy, V. Synthesis and Pharmacological Evaluation of 3-propyl-2-substitutedamino-3*H*-quinazolin-4-ones as Analgesic and Anti-Inflammatory Agents. *J. Heterocycl. Chem.* **2016**, *53(5)*, 1371-1377.
 9. Hrast, M.; Rozeman, K.; Jukice, M.; Patin, D.; Gobec, S.; Sova, M. Synthesis and structure-activity relationship study of novel quinazoline-based inhibitors of MurA. *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, *27*, 3529-3533.
 10. Sarfraz, M.; Sultana, N.; Rashid, U.; Akram, M. S.; Sadiq, A.; Tariq, M. I. Synthesis, biological evaluation and docking studies of 2,3-dihydroquinazolin-4(1*H*)-one derivatives as inhibitors of cholinesterases. *Bioorg. Chem.* **2017**, *70*, 237-244.
 11. Obafemi, G. A.; Fadare, O. A.; Jasinski, J. P.; Millikan, S. P.; Obuotor, E.M.; Iwalewa, E. O.; Famuyiwa, S. O.; Sanusi, K.; Yilmaz, Y.; Ceylan, U. Microwave-assisted synthesis, structural characterization, DFT studies, antibacterial and antioxidant activity of 2-methyl-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline-2-carboxylic acid. *J. Mol. Str.* **2018**, *1155*, 610-622.
 12. Dago, C. D.; Ambeu, C. N.; Coulibaly, W.-K.; Beekro, Y.-A.; Mamyrbekova, J.; Defontaine, A.; Baratte, B.; Bach, S.; Ruchaud, S.; Le Guevel, R.; Ravache, Myriam, Corlu, A.; Bazureau, J.-P. Synthetic development of new 3-(4-arylmethylamino)butyl-5-arylidene-rhodanines under microwave irradiation

- and their effects on tumor cell lines and against protein kinases. *Molecules*. **2015**, *20*, 12412-12435.
13. Chai, H.; Li, J.; Yang, L.; Lu, H.; Qi, Z.; Shi, D. Copper-catalyzed tandem *N*-arylation/condensation: synthesis of quinazolin-4(3*H*)-ones from 2-halobenzonitriles and amides. *RSC Adv*. **2014**, *4*, 44811-44814.
 14. El-Badry, Y. A. Synthesis and reactions of 2-carboxyvinyl-4-chloro-6,8-dibromoquinazoline and some new fused triazolo-quinazoline Derivatives. *ActaChim. Slov*. **2010**, *57*, 836-841.
 15. El-Hashash, M. A.; El-Badry Y. A. Synthesis of a novel series of 2,3-disubstituted quinazolin-4(3*H*)-ones as a product of a nucleophilic attack at C(2) of the corresponding 4*H*-3,1-benzoxazin-4-one. *Helv. Chim. Acta***2011**, *94*, 389-396.
 16. El-Badry, Y. A.; Anter, N. A.; El-Sheshtawy H. S. Synthesis and evaluation of new polysubstitutedquinazoline derivatives as potential antimicrobial agents. *Der Pharma Chemica* **2012**, *4*(3),1361-1370.
 17. El-Badry, Y. A.; El-Farragy, A. F.; Eilbracht, P. Tandem Hydroformylation / Reductive Amination of 3-Allyl-2-methyl-quinazolin-4(3*H*)-one. *Helv. Chim. Acta*. **2013**, *96*(9), 1782-1792, DOI: 10.1002/hlca.201200237.
 18. El-Badry, Y. A.; Anter, N. A.; El-Hashash, M. A. Synthesis andbehaviour of 2-(furan-2-yl)vinyl-4*H*-3,1-benzoxazin-4-one towards nitrogen and carbon nucleophiles. *Ind. J. Chem*. **2014**, *53B*, 1574-1583.
 19. Kumar, P.; Shrivastava, B.; Pandeya, S. N.; Stables, J.P. Synthesis, antiviral activity and cytotoxicity evaluation of Schiff bases of some 2-phenyl quinazoline-4(3*H*)-ones. *Eur. J. Med. Chem*. **2011**, *46*, 1006–1018.
 20. Liu, J-F.; Lee, J.; Dalton, A. M.; Bi, G.; Yu, L.; Baldino, C.M.; McElory, E.; Brown, M. Microwave-assisted one-pot synthesis of 2,3-disubstituted 3*H*-quinazolin-4-ones. *Tetrahedron Lett*. **2005**, *46*(8), 1241-1244, DOI:10.1016/j.tetlet.2005.01.008.
 21. Ighilahriz, K.; Boutemur, B.; Chami, F.; Rabia, Cherifa, Hamdi, M.; Hamdi, S.M. A microwave-assisted and heteropolyacids-catalysed cyclocondensation reactions for the synthesis of 4(3*H*)-quinazolinones. *Molecules* **2008**, *13*(12), 779-789, DOI: 10.3390/molecules13040779.
 22. Patil, J. P.; Amrutkar, S. V.; Ranawat, M. S. Microwave assisted synthesis of quinazolinones using different bases. *J. Pharm. Sci. & Res*.**2009**, *3*, 52-54.
 23. El-Hashash, M. A.; Abdel-Rahman, T. M.; El-Badry, Y. A. Synthesis and behavior of 2-carboxyvinyl-6,8-dibromo-4*H*-3,1-benzoxazin-4-one towards nitrogen, carbon and Sulphur nucleophiles. *Ind. J. Chem*. **2006**, *45B*, 1470-1477.



Scheme 1. Formation N-alkylation of quinazolinone derivatives.



Scheme 2. Reactions with quinazolinone 2.

Table 1. Antimicrobial activity of the synthesized compounds **3-10** using agar well diffusion method (5 mg/mL).

Comp. No.	Zone of inhibition					
	Gram-positive		Gram-negative		Antifungal activity	
	<i>B. subtilis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>A. niger</i>	<i>C. albicans</i>
3a	15	12	18	16	18	15
3b	9	15	16	NA	NA	12
4	21	18	17	15	19	17
5	29	27	19	16	18	16
6a	15	13	16	14	NA	15
6b	18	23	22	19	17	20
7	19	18	25	27	19	23
8	17	14	16	NA	13	8
9	19	16	14	NA	14	NA
10	23	24	23	NA	18	NA
Ampicillin^a	30	31	-	-	-	-
Gentamicin^a	-	-	23	25	-	-
amphotericin B^a	-	-	-	-	20	25

NA no activity

^a Control drug concentrations (1 mg/mL), 6.00 mm, (100 µL was tested)



MOBILIDADE DE FLUMIOXAZIN EM ARGISSOLO DA AMAZÔNIA MERIDIONAL



MOBILITY OF FLUMIOXAZIN IN ARGISOL AT SOUTHERN AMAZON

YAMASHITA, Oscar Mitsuo^{1*}; CARVALHO, Ricardo Vicentin²; CARVALHO, Marco Antônio Camillo¹; TIEPPO, Rafael Cesar³; DALLACORT, Rivanildo³

^{1,2} Universidade do Estado de Mato Grosso, Faculdade de Ciências Biológicas e Agrárias, Departamento de Agronomia, Av. Perimetral Rogério Silva 4390, CEP 78580-000, Alta Floresta – MT, Brasil
(fone: +55 6635218203; fax: +55 6635211464)

³ Universidade do Estado de Mato Grosso, Departamento de Agronomia, MT-358, Jardim Aeroporto, CEP 78300-000, Tangará da Serra - MT, Brasil
(fone: +55 65 3311 4900; fax: +55 65 3311 4913)

* Autor correspondente
e-mail: yama@unemat.br

Received 29 January 2018; received in revised form 12 April 2018; accepted 12 April 2018

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi determinar a mobilidade do flumioxazin em Argissolo, em função de dois índices pluviométricos, bem como possíveis influências das propriedades químicas e físicas, na ação do herbicida. Foram utilizados 32 tubos de PVC (10 cm de diâmetro por 50 cm de altura). Estes recipientes foram preenchidos por completo com o Argissolo coletado na camada arável de uma área onde no histórico não constava a aplicação de herbicidas. Umedecido o solo, foi realizada a aplicação do flumioxazin (50g i.a. em 200 L/ha), nos tratamentos. Na sequência, foram simuladas chuvas de 10 mm ao dia, até atingir os níveis desejados de pluviosidade (40 e 80 mm), para assim serem desmontados os tubos e semeadas 5 sementes de sorgo (*Sorghum bicolor*) em cada profundidade (2,5; 5; 10; 15 e 30 cm), no perfil dos tubos. Estas foram mantidas por 15 dias em condições de campo para assim realizar a avaliação inicial. Foram realizadas as avaliações de altura, massa seca e fitointoxicação, para analisar possíveis alterações que pudesse ser caracterizadas como efeitos do herbicida. Nas condições experimentais, o flumioxazin foi pouco móvel, permanecendo na camada superficial (2,5 cm).

Palavras-chave: *lixiviação, herbicida, contaminação.*

ABSTRACT

The objective of the present work was to determine the mobility of flumioxazin in Argisol, as a function of two pluviometric indices, as well as possible influences of the chemical and physical properties, on the action of the herbicide. 32 PVC tubes were used (10 cm in diameter by 50 cm in height). These containers were completely filled with the Argisol collected in the arable layer of an area where there was no herbicide application. Once the flumioxazin (50 g i.a. in 200 L/ha) was applied, the treatments were applied. Then, rainfall of 10 mm per day was simulated to reach the desired levels of rainfall (40 and 80 mm), so that the tubes were dismantled and 5 sorghum seeds (*Sorghum bicolor*) were seeded each depth (2.5; 5; 10; 15 and 30 cm) in the profile of the tubes. These were maintained for 15 days under field conditions to carry out the initial evaluation. Height, dry matter, and phytointoxication were evaluated to analyze possible changes that could be characterized as herbicide effects. Under experimental conditions, flumioxazin was sparingly mobile, remaining in the superficial layer (2.5 cm).

Keywords: *lixiviation, herbicide, contamination.*

INTRODUÇÃO

O uso de herbicidas tem aumentado progressivamente ao longo dos últimos anos, correspondendo a 52% dos agroquímicos consumidos (Ferreira e Vegro, 2015). O aumento na síntese de novos herbicidas pelas indústrias tem levado pesquisadores a uma busca constante de respostas que ajudem a compreender o comportamento desses compostos no ambiente.

Tais produtos são aplicados com o objetivo de reduzir as populações de plantas daninhas e consequentemente aumentar a produtividade, além de obter produtos de qualidade. Entretanto, com o aumento do uso desses produtos, aumentaram também as preocupações com a contaminação do solo e da água, bem como com seus efeitos sobre os seres humanos e animais.

A contaminação ambiental causada pelo uso crescente de agroquímicos, em especial os herbicidas, tem gerado preocupações quanto ao lançamento inadequado desses compostos no ambiente (Assis *et al.*, 2011). No Brasil, houve um aumento significativo no consumo de agroquímicos, principalmente dos herbicidas, em razão da expansão da fronteira agrícola e do aumento de terras onde é praticado o plantio direto (Tutidae Fogaça, 2018).

Como os sistemas de produção de grãos são predominantemente dependentes da aplicação de agroquímicos dos mais variados tipos, a possibilidade de lixiviação de moléculas tóxicas, e a consequente contaminação de rios e lagos deve ser considerada pelos agricultores e órgãos de gestão e fiscalização ambiental (Mancuso *et al.*, 2011). Isto se torna um problema no momento em que há a introdução de água no sistema; seja proveniente da chuva ou do próprio sistema de irrigação da propriedade. Esta água, entrando em contato com as plantas e com o solo, dissolve algumas destas substâncias, levando-as, através de um movimento de infiltração, através dos poros do solo, até finalmente atingir a zona saturada do mesmo, afetando a qualidade das reservas subsuperficiais de água (Racke *et al.*, 1997).

Por outro lado, a lixiviação é fator determinante para o sucesso ou fracasso da aplicação de herbicidas, pois é fundamental para a incorporação superficial da maioria dos herbicidas, permitindo que estes possam atingir

as sementes ou plantas em germinação. A lixiviação será maior em solos de textura arenosa que em solos siltosos ou argilosos (Nicholls, 1988).

No solo, o herbicida pode sofrer adsorção, lixiviação e/ou degradação por processos físicos, químicos e biológicos, além de ser absorvido pelas plantas daninhas e/ou cultivadas (Resende *et al.*, 1995). Para os herbicidas aplicados em pré-emergência, é desejável que ocorra pequena lixiviação, o que aumenta a eficiência dos produtos. Se por um lado a lixiviação aumenta a eficiência movendo-os da superfície do solo para o local onde estão localizadas as sementes das plantas daninhas, por outro lado, quando há mobilidade excessiva, pode promover o contato do herbicida com as sementes da cultura, provocando-lhes injúrias ou fitointoxicação (Gelmini, 1988).

O conhecimento desses fatores é de fundamental importância para a previsão do comportamento de um herbicida nas diferentes classes de solo, para a seleção de dosagens adequadas e para evitar efeitos prejudiciais dos herbicidas sobre o ambiente e as culturas subsequentes (Teixeira *et al.*, 2017).

O flumioxazin (7-fluoro-6-[(3,4,5,6-tetrahidro)ftalimida]-4-(2-propinil)-1,4benzoxazino-3-(2H)-one), pertence ao grupo químico das ftalimidas, é um herbicida seletivo, não-sistêmico, recomendado para aplicação em pré e pós-emergência, destinado ao controle de plantas daninhas da cultura da soja e algodão, em solos de diferentes texturas (Rodrigues e Almeida, 2005); também, pode ser utilizado em associação com glyphosate no manejo da cobertura vegetal antes da semeadura da cultura (Rodrigues *et al.*, 2000). Por poder ser utilizado em pré-emergência, é fundamental que se conheça sua atividade no solo. O conhecimento dos processos de sorção e lixiviação dos herbicidas no solo permite a recomendação de doses diferenciadas por tipo de solo e, consequentemente, controle mais eficiente das plantas daninhas (Velini, 1992).

Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a mobilidade do herbicida flumioxazin em Argissolo da Amazônia Meridional.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi instalado e

conduzido em casa telada, em área pertencente ao Laboratório de Tecnologia de Sementes e Matologia (LaSeM), do curso de Agronomia, da Universidade do Estado de Mato Grosso – UNEMAT, Campus Universitário de Alta Floresta.

Foi avaliado o efeito da aplicação do herbicida flumioxazin, com posterior simulação de chuvas, sobre o desenvolvimento inicial de sorgo.

Como substrato, foram utilizadas amostras de Argissolocoletadas na Vicinal Favaro – 3ª Sul, localizado no próprio município. Esse solo foi coletado em área de mata virgem, cujo histórico não constava nenhuma aplicação anterior de herbicidas.

Após a coleta, o material foi colocado para secar à sombra por um período de 48 h, quando então foi peneirado e então submetido à análise química e granulométrica. As características químicas do solo, no perfil de 0-0,20 m, após análise foram: pH (H₂O) de 5,3, P e K de 2,0 e 70,0 mg/dm³ e teores de Ca, Mg, Al e H de 1,25; 0,88; 0,19; 3,39 cmol_c/dm³ e M.O. de 26,00 g/kg.

Como recipientes, foram utilizados tubos de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento. Estes tubos foram cortados longitudinalmente e fixados com fita adesiva, reconstituindo o original. As bases dos tubos foram fechadas com uma tela tipo mosquiteiro e, em seguida, estes foram parcialmente enterrados em areia e fixados em um suporte de madeira. Desta maneira, foram montados os tratamentos.

Após a montagem dos conjuntos de tubos preenchidos com os solos, foi realizada a aplicação do herbicida flumioxazin (50g i.a/ha) na área exposta dos solos contidos nos tubos de PVC, com o pulverizador de CO₂ mantido à pressão constante de 400kPa, munido de ponta de pulverização de jato plano Teejet 110.02, com gasto de calda de 200 L/ha.

Após a aplicação, esperou-se 24 horas, e então, foram simuladas chuvas diárias de 10 mm, sendo que, a medida que se atingiu o índice pluviométrico desejado (40 ou 80 mm), eram desmontados cinco tubos de cada tratamento, separando-se as partes e deitando-as. No solo contido em cada metade de tubo, foram semeadas cinco sementes de sorgo (*Sorghum bicolor*) a 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 30,0 cm da superfície na qual foi aplicado o herbicida. O ensaio de desenvolvimento inicial das plantas de sorgo foi conduzido por 15 dias.

O delineamento experimental, para cada tipo de solo, foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial 2x2x5 com tratamentos constituídos de herbicida (com ou sem), chuva (40 ou 80 mm) e profundidades (2,5; 5; 10; 15 e 30 cm), com 4 repetições.

Aos 15 dias após a semeadura foram realizadas avaliações das seguintes variáveis:

Altura de Planta: Com o auxílio de uma régua graduada, mediu-se da base da planta até o ápice da última folha lançada;

Peso da Massa Seca: as plantas foram cortadas e colocadas para secar em estufa com circulação forçada de ar (70°C por 96 horas) e pesadas em uma balança de precisão (0,01g), para obtenção da biomassa seca.

Fitointoxicação: foram realizadas avaliações visuais de fitointoxicação nas plantas, com atribuição de notas que variam de 1 (sem fitointoxicação) a 9 (morte total da planta) (Tabela 1).

Tabela 1. Escala de avaliação visual de fitotoxicidade de herbicida sobre plantas, proposta pela Associação Latinoamericana de Malezas – ALAM, 1974.

Índice	Descrição do nível de controle
1	Ausência de sintomas
2	Sintomas muito leves
3	Sintoma Leve
4	Sintoma moderado
5	Sintoma duvidoso
6	Prejuízo leve na colheita
7	Prejuízo forte na colheita
8	Prejuízo muito forte na colheita
9	Prejuízo total na colheita

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância pelo teste F e as médias comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% e 1% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

De acordo com os resultados obtidos, houve significância dos fatores isolados e da interação entre eles para a altura de planta. Já para a massa seca, observou-se a significância dos fatores isolados herbicida e chuva, e para a interação herbicida*chuva; porém, o fator profundidade e a interação entre herbicida e

profundidade não foram significativos. Na avaliação de fitointoxicação, observou-se resultado significativo para herbicida e profundidade isoladamente, e para a interação herbicida*profundidade, mas a variável chuva e a interação herbicida*chuva, não foi significativo pelo teste de F (Tabela 2).

Massa Seca

Quanto à variável massa seca, houve diferença significativa entre os tratamentos, com exceção da profundidade e sua interação com herbicida. Dos resultados obtidos no experimento, observou-se diferença na quantidade de massa seca das plantas de sorgo, com e sem a aplicação do flumioxazin, dentro das precipitações simuladas, como pode ser observado na Tabela 3. Houve redução significativa no crescimento das plantas quando realizada a aplicação do herbicida em chuva de 80 mm. Entretanto com 40 mm de chuva, não se observou diferença entre os volumes de massa seca produzida nos tratamentos com e sem herbicidas.

Tabela 3. Massa seca (g) de plantas de sorgo cultivado em Argissolo contaminado com herbicida flumioxazin sob condições de chuva simulada.

Herbicida	Chuva (mm)	
	40	80
Com	31,93 Aa	32,73 Ab
Sem	34,06 Ba	48,64 Aa

Médias seguidas de mesma letra maiúscula nas linhas e minúscula nas colunas, dentro de cada tratamento herbicida, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Quando o sorgo foi cultivado em solo sem herbicida, este produziu maior volume de massa seca em chuva simulada de 80 mm. Estes resultados demonstram que há resposta na produção de massa seca quando há maior fornecimento de água para as plantas, concordam com resultados obtidos por Rossi *et al.* (2005) com sulfentrazone.

Esses resultados demonstram que a ocorreu a lixiviação do herbicida e esta variou em função da quantidade de água presente no solo. Oliveira *et al.* (1999) também relataram lixiviação de flumioxazin até a 10,00 cm de profundidade em Latossolo Vermelho-amarelo, com chuvas simuladas de 45 e 90 mm. Entretanto, diferem das informações relatadas por Deuber *et al.* (2009), em que o flumioxazin lixiviou apenas 2,75 cm em Latossolo Vermelho-eutroférrico e 2,20

cm em Latossolo Vermelho-amarelo distrófico, em simulação de 50 mm de chuvas. Possivelmente essas diferenças ocorreram devido à composição das argilas e da matéria orgânica presente nas diferentes classes de solo.

Altura de Plantas

Quanto à altura das plantas de sorgo, os resultados demonstraram resultado significativo ao nível de 5% de probabilidade, para todos os tratamentos, tanto isolados como em suas interações (Tabela 2).

Diferentemente de quando não houve a aplicação do flumioxazin, onde foram encontrados valores que demonstram a ausência do efeito do herbicida no crescimento das plântulas (Tabela 4), pode-se perceber um redução na altura quando o solo foi tratado com o herbicida.

Tabela 4. Altura de plantas de sorgo (cm) cultivado em Argissolo contaminado com herbicida flumioxazin sob condições de chuva simulada.

Herbicida	Chuva (mm)	
	40	80
Com	18,19 Aa	18,21 Ab
Sem	18,79 Ba	21,62 Aa

Médias seguidas de mesma letra maiúscula nas linhas e minúscula nas colunas, dentro de cada tratamento herbicida, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A presença do herbicida no solo provocou reduzido alongamento das plantas apenas em chuvas simuladas de 80 mm. Esta quantidade de água fornecida pode ter permitido uma lixiviação das partículas de flumioxazin, reduzindo-se assim sua disponibilidade e, conseqüentemente interferindo menos no crescimento das plantas de sorgo.

Comparando-se os resultados encontrados com as testemunhas (sem aplicação do herbicida), fica evidente o efeito do flumioxazin (Tabela 5), sendo observada redução significativa da altura de planta aos 2,5 cm de profundidade. Segundo Rossi *et al.* (2005), que observaram resultados semelhantes, isto ocorre devido a uma maior disponibilidade do herbicida na superfície do solo.

Tabela 5. Altura de plantas de sorgo (cm) cultivado em Argissolo contaminado com herbicida flumioxazin em diferentes profundidades da coluna de PVC.

Profundidade (cm)	Herbicida	
	Com	Sem
2,5	16,54 Bb	20,33 Aab
5,0	18,31 Bab	20,60 Aab
10,0	19,18 Ba	21,30 Aa
15,0	18,16 Aab	19,31 Ab
30,0	18,80 Aa	19,49 Aab

Médias seguidas de mesma letra maiúscula nas linhas e minúscula nas colunas, dentro de cada tratamento herbicida, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O efeito do herbicida ao longo do perfil do solo, para esta variável, é nítido, causando redução significativa no comprimento das plantas até 10 cm de profundidade. A partir daí, não há mais diferença entre os tratamentos, demonstrando que a esta profundidade, os resíduos do flumioxazin não mais são suficientes para provocar efeitos negativos na altura das plantas de sorgo.

Fitointoxicação

Observando os resultados visuais de fitotoxicidade do flumioxazin nas plântulas de sorgo, verifica-se uma tendência de acúmulo do herbicida nos 2,5 cm iniciais do solo, apresentando fortes sinais de intoxicação (Tabela 6). Na profundidade de 5,0 cm, ainda foi observada fitointoxicação elevada. Após essa profundidade é possível perceber que a percolação do herbicida foi pequena.

Tabela 6. Fitointoxicação de plantas de sorgo cultivado em Argissolo contaminado com herbicida flumioxazin em diferentes profundidades da coluna de PVC.

Profundidade (cm)	Herbicida	
	Com	Sem
2,5	4,98 Bc	1,12 Aa
5,0	3,00 Bb	1,33 Aa
10,0	1,87 Aa	1,41 Aa
15,0	2,06 Aa	1,60 Aa
30,0	1,84 Aa	1,40 Aa

Médias seguidas de mesma letra maiúscula nas linhas e minúscula nas colunas, dentro de cada tratamento herbicida, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Estes resultados assemelham-se aos relatados por Rossi *et al.* (2005), que verificaram fortes sintomas de intoxicação para as plantas de

sorgo colocadas para germinar a 2,5 cm, e notas muito baixas para as plantas cultivadas além dessa profundidade, utilizando o herbicida sulfentrazone. Estes concluíram que houve uma tendência de acúmulo do herbicida nos 2,5 cm iniciais da superfície do solo, com baixa percolação até os 7,5 cm, mesmo com os índices crescentes de precipitação.

Deuber *et al.* (2009) também observaram reduzida mobilidade do herbicida, observando-se fitointoxicação em pepino na simulação de 50 mm a apenas 1,50 cm de profundidade. A baixa lixiviação do herbicida, independentemente da umidade, tendo em vista sua baixa solubilidade em água tem sido relatada por outros estudos, indicando que a recomendação de aplicação deve ser direcionada de acordo com a capacidade adsorviva de cada solo (Oliveira *et al.*, 1998; Lima *et al.*, 1999).

CONCLUSÕES:

Nas condições do experimento conclui-se que ocorre maior concentração do flumioxazin nos 2,5 cm iniciais de Argissolo.

Com chuvas simuladas de 80 mm as plantas não sofrem o efeito do herbicida, devido à lixiviação deste.

Até a profundidade de 10 cm, em que ocorre efeito do flumioxazin, há uma paralisação do crescimento das plantas, sendo mais explícitos nas simulações de 80 mm de chuva.

REFERÊNCIAS:

1. ALAM. Asociación Latinoamericana de Malezas. Recomendaciones sobre unificación de los sistemas de evaluación en ensayos de control de malezas. ALAM, 1974, 1, 35.
2. Assis, E.C., D'Antonino, L., Queiroz, M.E.L.R., Barbosa, L.C. Leaching of picloram in ultisol under different rainfall volumes. Planta Daninha, 2011, 29, 1129.
3. Deuber, R., Pastre, W., Giusto, A.B. Lixiviação de flazasulfuron e flumioxazin em dois diferentes latossolos. R Bras Herb, 2009, 8, 27.
4. Ferreira, R.P.T., Vegro, C.L.R. Defensivos Agrícolas: em 2014, faturamento do segmento foi o destaque. Análises e

- Indicadores do Agronegócio, 2015, 10, 6.
5. Gelmini, G.A. Herbicidas: indicações básicas. 2th ed., Fundação Cargill: São Paulo, 1988.
 6. Lima, R.O., Oliveira, M.F., Silva, A.A., Magalhães, J.V. Comportamento do herbicida flumioxazin em solo com diferentes doses de calcário. R. Ceres, 1999, 46, 607.
 7. Mancuso, M.A.C., Negrisoli, E., Perim, L. Efeito residual de herbicidas no solo ("Carryover"). R BrasHerb, 2011, 10, 151.
 8. Marques JR., J., Alves, P.L.C., Salgado, T.P., Rossi, C.V.S. Mobilidade do sulfentrazone no perfil de classes de solos, UNESP: Jaboticabal, 2005.
 9. Nicholls, P.H. Factors influencing entry of pesticides into soil water. PestSci., 1988, 22, 123.
 10. Oliveira, M.F., Silva, A.A., Ferreira, F.A., Ruiz, H.A. Lixiviação de flumioxazin e metribuzin em dois solos em condições de laboratório. Planta Daninha, 1999, 17, 207.
 11. Oliveira, M.F., Silva, A.A., Neves, J.C.L. Influência do tamanho do agregado e do nível de umidade do solo na atividade do flumioxazin. R. Ceres, 1998, 45, 81.
 12. Racke, K.D. Pesticide fate in tropical soils. PureAppl. Chem., 1997, 69, 1349.
 13. Rodrigues, B.N., Almeida, F.S. Guia de herbicidas. 5th ed., Edição dos Autores: Londrina, 2005.
 14. Rodrigues, B.N., Lima, J., Iada, I.F.U. Retenção pela palhada de herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura do milho, em plantio direto. R BrasHerb, 2000, 1, 67.
 15. Rossi, C.V.S., Alves, P.L.C.A., Marques J.R.J. Mobilidade do sulfentrazone em latossolo vermelho e em chernossolo. Planta Daninha, 2005, 23, 701.
 16. Teixeira, M.F.F., Andrade, L.C.L., Biesdorf, E.M., Biesdorf, E.M., Souza, W.M., Paixão, G.P., Freitas, N.M. Leaching of sulfentrazone in North soils of Minas Gerais cultivated with sugar cane. R BrasHerb, 2017, 16, 246.
 17. Tutida, D., Fogaça, R. HowStuff Works - Como funciona a contaminação dos solos. Disponível em: <<http://ambiente.hsw.uol.com.br/contaminacao-dos-solos2.htm>> Acessado em Janeiro 2018.
 18. Velini, E.D. Comportamento de herbicidas no solo. Resumos do Simpósio Nacional sobre Manejo de Plantas Daninhas em Hortaliças, Botucatu, Brasil, 1992.

Tabela 2. Quadrado médio e coeficiente de variação dos valores de massa seca, altura de planta e fitointoxicação de plantas de sorgo cultivadas em Argissolo, contaminado com flumioxazin. Alta Floresta – MT, 2008.

Causas da variação	G.L.	Massa seca	Altura de planta	Fitointoxicação
Herbicida	1	0,001626**	80,367020**	38,212301**
Chuva	1	0,001182**	40,669663**	0,374011 ^{ns}
Profundidade	4	0,000089 ^{ns}	7,790586**	5,667329**
Herbicida*Chuva	1	0,000950**	39,573706**	0,559451 ^{ns}
Herbicida*Profundidade	4	0,000179 ^{ns}	5,743672**	8,797654**
Resíduo	68	0,000049	1,766777	0,295754
C.V. (%)		19,00	6,92	26,33

Nível de significância: * p < 0,05; ** p < 0,01; ns = Não significativo



PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM GASOLINA APÓS PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO



ANALYTICAL PROCEDURES FOR DETERMINING METALS IN GASOLINE AFTER PRE-TREATMENT ACID

SILVA, Leila Maria S. da.^{1*}; VIÉGAS, Deracilde Santana da S.²; MARQUES, Edmar Pereira³; AZEVEDO, Lorena Carvalho Martiniano de⁴; MARQUES; Aldaléa Lopes Brandes⁵.

^{1,2} Universidade Federal do Maranhão - UFMA, Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal- REDE BIONORTE, Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga - CEP 65080-805, São Luís – MA, Brasil. (Fone: +55 98 3272 8681)

³ Universidade Federal do Maranhão – UFMA, Departamento de Química, Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga - CEP 65080-805, São Luís – MA, Brasil. (Fone: +55 983272 8683; fax: +55 983272 8683)

^{4,5} Universidade Federal do Maranhão – UFMA, Departamento de Tecnologia Química, Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga - CEP 65080-805, São Luís – MA, Brasil. (Fone: +55 98 3272 8683; fax: +55 98 3272 8683)

* Autorcorrespondente

e-mail: lleilamary@hotmail.com

Received 19 February 2018; received in revised form 27 April 2018; accepted 02 May 2018

RESUMO

O trabalho apresenta um estudo através de procedimentos eletroanalíticos para determinação de metais em amostras de gasolina. A determinação de metais em combustível é um assunto de relevância ambiental por considerar que estes elementos podem ser liberados para a atmosfera ocasionando danos ao meio ambiente e a saúde. Também, quando presentes fora do limite aceitável estabelecido, a reatividade destes elementos pode implicar diretamente na qualidade dos combustíveis. Dessa forma, o uso de técnicas de baixo custo e eficientes como as eletroanalíticas mostram-se como opção viável para esta finalidade. O acesso aos metais pelas técnicas voltamétricas, somente foi possível após a digestão ácida das amostras e dois procedimentos de digestão foram avaliados (Bloco digestor e Micro-ondas) em ácidos de diferentes puridades. A comparação entre os dois sistemas de digestão (aberto e fechado) utilizando as mesmas condições experimentais mostrou que a digestão em sistema fechado apresentou melhores resultados, devido o menor risco de contaminação da amostra. O procedimento avaliado apresentou resultados satisfatórios do ponto de vista analítico e estatístico e, portanto, foi considerada adequada para a matriz analisada.

Palavras-chave: Gasolina, Metais, Digestão Ácida.

ABSTRACT

The work presents a study through electroanalytical procedures for the determination of metals in gasoline samples. The determination of metals in fuel is an issue of environmental relevance because it believes that these elements can be released into the atmosphere causing damage to the environment and health. Also when present outside the established acceptable limit, the reactivity of these elements may directly imply the quality of the fuels. Thus, the use of low cost and efficient techniques such as electroanalytic are shown as a viable option for this purpose. The access to the metals by voltammetric techniques was only possible after the acid digestion of the samples and two digestion procedures were evaluated (Digestor Block and Microwaves) in different acid purities. The comparison between the two digestion systems (open and closed) using the same experimental conditions showed that the digestion in the closed system presented better results, due to the lower risk of contamination of the sample. The evaluated procedure presented satisfactory results from an analytical and statistical point of view and, therefore, it was considered adequate for the analyzed matrix.

Keywords: Gasoline, Metals, Acidic Digestion.

INTRODUÇÃO

A determinação de metais em combustíveis é um assunto de relevância ambiental por considerar as emissões veiculares como umas das fontes mais comuns de metais pesados no ambiente (SAINT'PIERRE *et al.*, 2004; SOUSA *et al.*, 2008). A reatividade destes elementos implica diretamente na qualidade dos combustíveis, onde a presença de metais está relacionada com a decomposição, baixo desempenho do combustível, corrosão do motor e formação de precipitados (AUCELIO e CURTIUS, 2002).

Na gasolina, os elementos metálicos estão normalmente presentes em baixas concentrações, requerendo técnicas sensíveis e procedimentos de pré-concentração para determinação dos mesmos. Com a utilização de técnicas analíticas é difícil a análise direta da gasolina devido sua volatilidade, baixa viscosidade, corrosividade e imiscibilidade com a água. Portanto, algumas estratégias analíticas são utilizadas em análise de combustíveis e bicompostíveis, principalmente em relação ao preparo da amostra por se tratarem de amostras bastante complexas. Dentre as principais formas de preparo de amostras utilizadas para esta finalidade estão a digestão da amostra (método tradicional ou micro-ondas), diluição da amostra (em solvente adequado) ou amostra micro emulsionada (LUZ, *et al.*, 2003; MARQUES, *et al.*, 2012).

Diferentes métodos são encontrados na literatura para determinação de constituintes orgânicos e inorgânicos em petróleo e seus derivados. Entre eles, destacam-se a Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) (LUZ, *et al.*, 2003; SOUSA *et al.*, 2008; DONATI *et al.*, 2013; JESUS *et al.*, 2014), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) (GAZULLA *et al.*, 2017; ANJOS *et al.*, 2018; NOMNGONGO e NGILA, 2014; POIRIER *et al.*, 2016), Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (EFRX) (IWASAKI e TANAKA, 1982; DOYLE *et al.*, 2015), Análise com Injeção em Fluxo (FIA) (TAYLOR e TREVASKIS, 1986; GONZALO *et al.*, 1992) e técnicas voltamétricas (LOCATELLI e TORSI, 2001; CARDOSO, *et al.*, 2007; MIGUEL *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2014; ALMEIDA *et al.*, 2016).

As técnicas voltamétricas têm sido utilizadas na determinação de íons metálicos em

baixas concentrações por serem uma opção de baixo custo, alta sensibilidade e considerável seletividade. Todavia, durante as análises podem ocorrer interferências devido à complexação dos metais pela matéria orgânica, possibilitando a quantificação apenas da fração eletroquimicamente lábil, com diminuição da intensidade do sinal do analito. Para minimizar tais efeitos, é necessário a introdução de uma etapa de pré-tratamento da amostra, antes da análise química, sendo a digestão química, um dos pré-tratamentos usados que propicia a determinação total do metal desejado. Vários estudos têm sido realizados envolvendo diferentes métodos eletroquímicos para a determinação de elementos traço em amostras de combustíveis onde requer um pré-tratamento da amostra matriz antes da análise. (CARDOSO, *et al.*, 2007; TRINDADE, *et al.*, 2012; MARTINIANO, *et al.*, 2013).

Dessa forma, o trabalho apresenta um estudo analítico para determinação dos metais (Cu, Pb, Ni e Co) em gasolina através de procedimentos eletroanalíticos após pré-tratamento ácido da amostra. O presente estudo oferece uma opção adicional de metodologia para a determinação de metais neste tipo particular de matriz, uma vez que há necessidade de desenvolvimento de novos métodos de análise para matrizes combustíveis.

MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes foram de pureza analítica e de procedência MERCK. As soluções foram preparadas em água purificada e deionizada no sistema NANOPURE, modelo 04741 (BARNSTEAD) de acordo com as normas "ASTM D1193 - 06(2011) *Standard Specification for Reagent Water*" Como reagente água tipo II com 1.0 $\mu\text{S} / \text{cm}$ a 298 K (25 ° C). As soluções estoque foram preparadas a partir de uma solução padrão dos metais cobre, chumbo, níquel e cobalto, com concentração de 1000 mg.L^{-1} e de procedência MERCK (TRITISOL). As soluções estoque de cobre e chumbo foram preparadas, cada uma, na concentração de $1 \times 10^4 \text{ mol.L}^{-1}$ e as soluções de níquel e cobalto foram preparadas, em concentrações de $1 \times 10^5 \text{ mol.L}^{-1}$. Para determinação dos metais cobre e chumbo foi utilizado a solução do tampão Britton Robinson avolumado para 1000 mL com água deionizada, esta foi usada como eletrólito suporte e o para ajuste do pH foi utilizado uma solução aquosa de NaOH (Merck) 1 mol.L^{-1} . Para a

determinação dos metais níquel e cobalto foi usada solução etanólica de dimetilglioxima (DMG) com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e para o ajuste do pH foi utilizado a solução tampão amônia de concentração 1 mol.L^{-1} .

Os experimentos voltamétricos foram realizados, no modo diferencial de pulso, em um Sistema BAS modelo CV-50W, com os eletrodos HMDE(trabalho), platina(auxiliar) e Ag/AgCl (referência). Para decomposição das amostras foi utilizado dois procedimentos de digestão de acordo com a recomendação da literatura referente ao preparo de amostras, com vistas à análise de metais presentes em baixas concentrações (KNAPP,1998): Bloco digestor de marca QUIMIS, modelo Q-327A2, com capacidade para 42 tubos com controle eletrônico de temperatura e Micro-ondas em sistema fechado da marca MULTIWAVE Perkin-Elmer/Paarde alta pressão.

Estes experimentos foram realizados em duas instituições distintas: EMBRAPA Pecuária Sudeste – São Carlos, SP e Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Para a comparação dos resultados eletroanalíticos utilizou-se as medidas espectrométricas que foram realizadas em um Espectrômetro de Absorção Atômica modelo AA 50 com Forno de Grafite, modelo GTA-110, marca VARIAN.

As amostras de gasolina foram provenientes de postos de distribuição do Estado do Maranhão. Para o tratamento das amostras foram realizados dois procedimentos de digestão (Bloco Digestor e Micro-ondas) em diferentes graus de pureza ácida.

A etapa de digestão é recomendada, especialmente, parametrizes que possuem grande complexidade em termos de matéria orgânica, necessitando em alguns casos de aumento de temperatura durante o processo.

O tratamento da digestão ácida foi feito com misturas de ácidos utilizando-se um bloco digestor (MOTRENKO *et al.*, 2000; KRUG e PIOVEZANI, 2016; AKINYELE e SHOKUNBI, 2015) e um micro-ondas (AGAZZI e PIROLA, 2000; MILLA e PEREZ, 2000; SASTRE *et al.*, 2002; BARBOSA *et al.*, 2015; ANJOS *et al.*, 2018) de acordo com a recomendação da literatura referente ao preparo de amostras, com vistas à análise de metais presentes em baixas concentrações.

Digestão ácida por via úmida em sistema aberto (bloco digestor)

a) Digestão nítrico-perclórico-peróxido de hidrogênio (ácidos não ultra-puros)

Neste procedimento, adicionou-se, em cada tubo digestor, 1mL da amostra, acrescentando-se 3mL de ácido nítrico concentrado e 1mL de peróxido de hidrogênio. A mistura ficou em repouso por aproximadamente 12 horas. Iniciou-se o processo de aquecimento no bloco digestor durante 2-3 horas a uma temperatura controlada de 120°C , deixando-a resfriar em seguida. Adicionou-se paulatinamente, à solução fria, 1mL de ácido perclórico concentrado, deixando a mistura em repouso por mais 12 horas. Aqueceu-se, então, a solução aumentando a temperatura gradativamente até 20°C . Realizada a digestão, deixou-se evaporar até o volume final de 1mL e após a amostra digerida foi aferido para 10mL com água deionizada.

b) Digestão nítrico-perclórico(ácidos ultra-puros)

Adicionou-se em cada tubo digestor 1mL da amostra, acrescentando-se 2mL de ácido nítrico concentrado e 1mL de ácido perclórico, seguindo o mesmo procedimento acima.

c) Digestão nítrico-clorídrico (ácidos não ultra-puros)

Adicionou-se em cada tubo $151\mu\text{L}$ da amostra e acrescentou-se 4mL de ácido nítrico e 1ml de ácido clorídrico. Em seguida aqueceu-se a uma temperatura de 200°C por um tempo de 3-4 horas. Após o esfriamento, a amostra digerida foi aferido para 25mL com água deionizada.

Digestão ácida por via úmida em sistema fechado (micro-ondas)

a) Digestão nítrico-clorídrico(ácidos não ultra-puros)

Adicionou-se 4mL de ácido nítrico e 1mL de ácido clorídrico, ambos ultra-puros, a 0,1g da amostra ($151\mu\text{L}$) sendo a mistura levada a um micro-ondas a uma temperatura de aproximadamente 200°C durante meia hora. Realizada a digestão, deixou-se evaporar até o volume final de 1mL. Em seguida a amostra digerida foi avolumado para 25mL com água deionizada.

b) Digestão nítrico-peróxido de hidrogênio (*ácido ultra-puro*)

Adicionou-se 2mL de ácido nítrico e 1mL de peróxido de hidrogênio a 0,21g da amostra (260 μ L) sendo a mistura levada a um micro-ondas a uma temperatura de aproximadamente 220°C durante meia hora. Em seguida amostra digerida foi avolumado para 10mL com água deionizada.

Para as medidas voltamétricas nas amostras digeridas, adicionou-se, na célula eletroquímica um volume de 10mL da amostra. Após o ajuste dos parâmetros operacionais do equipamento, otimizados, fez-se sucessivas adições padrão do metal de interesse, procedendo-se em seguida a medida voltamétrica, após cada adição. A concentração estoque de cada metal era 1×10^{-4} mol.L⁻¹ ou 1×10^{-5} mol.L⁻¹.

Para obtenção de um melhor sinal analítico foi necessária à realização de diluições das amostras digeridas. Estas foram diluídas, geralmente, na proporção de 1:100 ou 1:1000 e o pH da amostra final permaneceu abaixo de 2,0.

Nas amostras foi necessário um estudo do efeito do pH o qual foi ajustado com tampão BR pH 1,8, sendo, geralmente, 3 mL do tampão para 7mL da amostra digerida. O fator de diluição da amostra, neste caso foi de 1,4. Essa metodologia foi realizada para a determinação dos metais cobre e chumbo. Posteriormente, foram feitas as adições padrão com as soluções estoque de Cu(II) e Ni(II) de concentrações iguais a 1×10^{-4} mol.L⁻¹.

Para determinação dos metais Ni e Co foi realizada em pH 9 conforme determinado pelo método da dimetilglioxima (ADELOJOU e BOND, 1984) que usa a técnica VAdR. Para tanto, foram usados cerca de 300 μ L de tampão amônia/cloreto de amônio (1 mol L^{-1}) na amostra digerida. Na célula eletroquímica adicionou-se 10 mL da amostra digerida e 20 μ L de solução etanólica de DMG de concentração igual a 10^{-1} mol.L⁻¹. Posteriormente, foram feitas as adições padrão com as soluções estoque de Ni(II) e Co(II) de concentrações iguais a 1×10^{-5} mol. L⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O acesso aos metais pelas técnicas de Voltametria de Redissolução somente foi possível após a digestão ácida das amostras e dois procedimentos de digestão foram avaliados (sistema de bloco digestor tradicional e forno de

micro-ondas em sistema fechado à alta pressão) ambos em diferentes graus de pureza ácida.

Após a avaliação dos procedimentos de digestão foi realizado um estudo sobre a otimização dos parâmetros operacionais do equipamento, para cada metal, considerando as amostras de gasolina. Nesse estudo, foram determinadas as melhores condições para a obtenção de uma boa resolução de pico, pH mais adequado, potencial de pré-concentração e tempo de pré-concentração para a deposição de cada metal como está descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de otimização para determinação dos metais cobre, chumbo, níquel e cobalto em amostra digerida (Gasolina Comum) pela técnica de VRA e VAdR.

Metais	Tempo de pré-concentração (t_{pre})	pH	Potencial de pré-concentração (E_i)
Cu	120s	2.0	-0,2V
Pb	300s	3.0	-0,7V
Ni	30s	9.0	-0,8V
Co	30s	9.0	-0,98V

Fonte : Autoria própria (2018)

A avaliação voltamétrica na determinação dos metais, foi realizada em dois modos da técnica Voltametria de Redissolução (VRA e VAdR), os quais foram escolhidos de acordo com o tipo particular de metal estudado. Neste sentido, por exemplo, os metais cobre e chumbo foram determinados por VRA, enquanto níquel e cobalto foram determinados por VAdR usando DMG como ligante complexante (ADELOJOU e BOND, 1984) em amostras de Gasolina Comum.

A otimização foi feita mantendo-se um parâmetro constante e variando-se os demais. Depois, um novo ciclo de otimização era repetido, considerando-se os valores previamente otimizados com a finalidade de refinar os valores ótimos encontrados anteriormente.

Uma visão geral dos resultados encontrados para os teores de metais utilizando diferentes procedimentos e diferentes graus de pureza de reagentes em amostras de Gasolina Comum encontram-se representadas na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação dos teores dos metais Cu, Pb, Ni e Co em amostras de Gasolina Comum por diferentes métodos de digestão ácida.

Metal	Bloco digestor (ppm)			Micro-ondas (ppm)
	(A) HNO ₃ + HClO ₄ +H ₂ O ₂ (ácidos P.A)	(B) HNO ₃ + HClO ₄ (ácidos ultrapuros)	(C) HNO ₃ + HCl (ácidos P.A)	(D) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (ácido ultrapuro)
Cu	3,50	0,32	1,60	1,76
Pb	6,50	0,98	0,40	1,20
Ni	2,80	1,00	0,15	0,47
Co	1,00	0,24	0,04	0,18

Fonte : Autoria própria (2018)

Estes resultados (Tabela 2) consideram a medida dos metais nos brancos, submetidos aos mesmos processos de digestão, cujos teores de metais variaram entre 30 e 40%. O fato destes valores serem considerados altos sugere que uma avaliação mais criteriosa seja feita, buscando cada vez mais minimizar a contaminação (SURES, 1995) dos brancos (baixos teores de metais), fato que está diretamente ligado aos erros das amostras.

De acordo com os resultados apresentados na referida Tabela, observa-se que a digestão em micro-ondas, em comparação com a digestão em bloco digestor, mesmo quando não foram usados ácidos ultra-puros, mostrou-se mais eficiente. Isto é atribuído à redução da quantidade de ácidos utilizada no procedimento e também ao fato do procedimento possibilitar um risco menor de contaminação, por se tratar de um sistema fechado.

Os procedimentos B, C e D mostram resultados mais concordantes entre si, em comparação com os resultados do procedimento A. Nesse estudo, o ideal seria o uso de mistura (composição) igual de reagentes, entretanto, isto não foi possível. Por outro lado, a alternativa mais adequada para efeito comparativo, seria o uso de H₂O₂ na presença e ausência de ácidos ultra-puros. Conforme pode ser observado, há grande diferença nos resultados entre A e D. Outro ponto importante seria a presença de HNO₃ nas quatro misturas de reagentes e, no entanto, a maior diferença de resultados estaria na comparação dos resultados de A em relação aos outros três procedimentos. Este pode ser um aspecto positivo quanto à eficiência e a aplicabilidade do HNO₃.

Estudos realizados por Turunen, *et al* mostram justificativa para a diferença de resultados entre as diferentes misturas de reagentes.

A Figura 1 mostra o voltamograma e a respectiva curva de adição padrão do metal cobre em uma das amostras de Gasolina Comum, onde observou-se um pico característico do metal cobre em aproximadamente +0,01V vs Ag/AgCl.

Neste estudo, o pH da solução da amostra (1,4) foi ajustado para pH 2 com NaOH (1 mol.L⁻¹), tendo em vista que a amostra, após a digestão, apresentou um pH muito baixo impossibilitando a determinação do íon cobre pela técnica VRA. O efeito da concentração sobre a corrente de pico mostrou uma relação linear no intervalo de 1x10⁻⁷mol.L⁻¹ a 3x10⁻⁷mol.L⁻¹, com um coeficiente de correlação de 0,999.

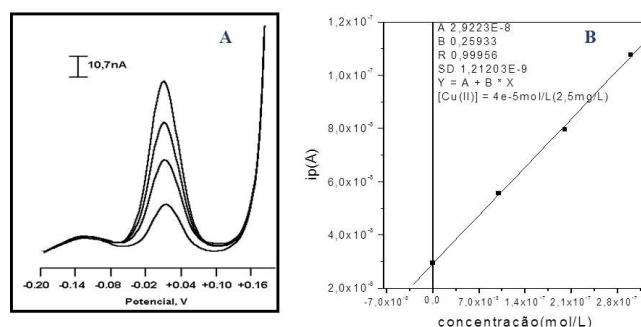


Figura 1: (A): Resposta Voltamétrica de Cu (II) em amostra de Gasolina comum (amostra digerida- nítrico-clorídrico) em diferentes concentrações: (1x10⁻⁷mol.L⁻¹; 2x10⁻⁷mol.L⁻¹; 3 x10⁻⁷mol.L⁻¹). E_{pré} = -0,2; E_f = 0,2V; V = 20mVs⁻¹; t_{pré} = 30s, A = 25mV, Eletrólito suporte: Tampão BR, pH 2,0. (B):Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de Cu(II). Dados retirados da Figura 1A.

O intervalo de confiança da média relativo ao teor dos metais, para cada amostra de Gasolina Comum, foi obtido com três determinações de cada amostra, e um nível confiança foi de 95%. Este procedimento foi feito para as determinações, subsequentes, de todos os outros metais.

As determinações de chumbo nestas condições otimizadas mostram um potencial de pico do metal em aproximadamente -0,38V vs Ag/AgCl. A Figura 2 mostra os voltamogramas e a respectiva curva de adição padrão para a determinação voltamétrica de chumbo em Gasolina Comum, onde se pode ver uma excelente performance em termos de resolução dos voltamogramas e sensibilidade (coeficientes angulares) das medidas.

O procedimento otimizado foi aplicado em três amostras de Gasolina Comum e as concentrações de chumbo variaram entre $1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ e $3 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, enquanto o coeficiente de correlação de 0,994.

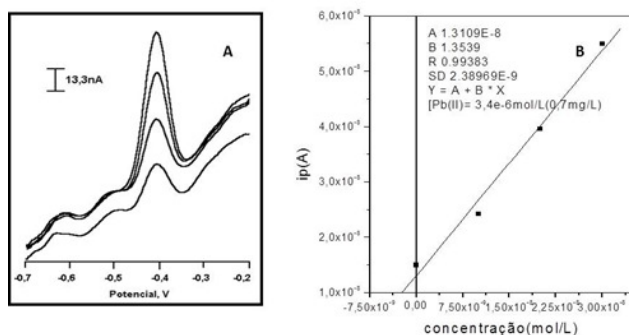


Figura 2: (A) Resposta Voltamétrica de Pb(II) em amostra de Gasolina Comum (amostra digerida-nítrico-clorídrico em diferentes concentrações: $(1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}; 2 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}, 3 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1})$ $E_{pré} = -0,7V$; $E_f = -0,2V$; $V = 20 \text{ mVs}^{-1}$; $t_{pré} = 120s$, $A = 25 \text{ mV}$. Eletrólito suporte: Tampão BR, pH 3,0. **(B):** Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de Pb(II). Dados retirados da Figura 2A.

A determinação dos íons Ni(II) e Co(II) nas amostras de Gasolina Comum, conforme já mencionado, foi feita pela técnica VAdR. Estes íons são pouco solúveis no mercúrio, portanto foram determinados através da adsorção de seus complexos na superfície do eletrodo. Nesta determinação foi necessário o ajuste do pH das soluções das amostras, tendo em vista que estes íons são detectados na faixa de pH 9,0 (ADELOJOU e BOND, 1984).

A Figura 3 mostra os voltamogramas e respectiva curva de adição padrão relativos à determinação do íon níquel. Conforme pode ser observado, a curva apresentou linearidade na faixa linear de 2×10^{-8} a $6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e coeficiente de correlação de 0,998. Estes resultados indicam uma boa performance analítica, tanto no que diz respeito à resposta voltamétrica como para os gráficos de adição padrão (boa linearidade). O potencial de pico encontrado foi de aproximadamente $-0,96V$ vs Ag/AgCl.

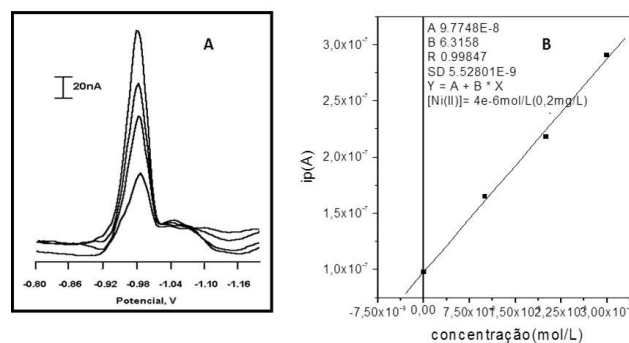


Figura 3: (A) Resposta Voltamétrica de Ni(II) em amostra de Gasolina Comum (amostra digerida-nítrico-clorídrico em diferentes concentrações: $(2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}; 4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}, 6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1})$; $E_{pré} = -0,8V$; $E_f = -1,2V$; $V = 20 \text{ mVs}^{-1}$; $t_{pré} = 30s$, $A = 25 \text{ mV}$. Eletrólito suporte : Tampão Amônia pH 9,0. **(B):** Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de Ni(II).

A Figura 4 apresenta os voltamogramas e respectiva curva de adição padrão para a determinação do íon cobalto. O efeito da concentração sobre a corrente de pico mostra bons resultados de linearidade no intervalo de concentração de $2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ a $6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, com coeficiente de correlação de 0,993. O potencial de pico observado para o cobalto foi de aproximadamente $-1,08V$ vs Ag/AgCl.

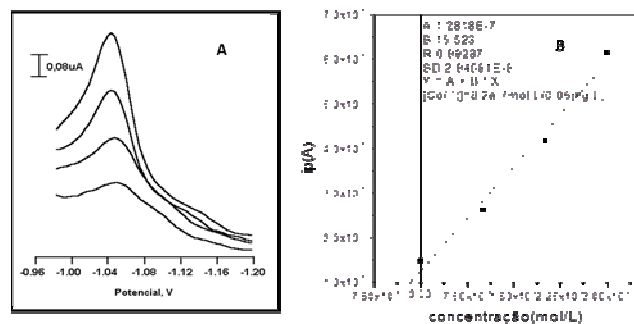


Figura 4: (A) Resposta Voltamétrica de Co(II) em amostra de Gasolina Comum (amostra digerida-nítrico-clorídrico em diferentes concentrações: $(2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}; 4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}, 6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1})$. $E_{pré} = -0,8V$; $E_f = -1,2V$; $V = 20 \text{ mVs}^{-1}$; $t_{pré} = 30s$, $A = 25 \text{ mV}$. Eletrólito suporte: Tampão Amônia pH 9,0. **(B):** Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de Co(II).

A Tabela 3 apresenta os resultados da determinação dos metais cobre, chumbo, níquel e cobalto em amostra de Gasolina Comum, todas realizadas em triplicata.

Tabela 3: Determinação dos metais* em amostra de Gasolina Comum pelas técnicas VRA e VAdR.

Amostra	Metal	Concentração, mol L ⁻¹ / ppm	CV (%)
Gasolina Comum	Cu	4,0 x 10 ⁻⁵ ± 5,3x10 ⁻⁶ / (2,54)	2,5
	Pb	3,2 x 10 ⁻⁶ ± 8,8x10 ⁻⁷ / (0,66)	9,7
	Ni	3,9 x 10 ⁻⁶ ± 5,3x10 ⁻⁷ / (0,21)	2,4
	Co	1,0x 10 ⁻⁶ ± 4,9x10 ⁻⁸ / (0,06)	1,4

(*) (Média de 3 determinações)
Fonte : Autoria própria (2018)

Apesar do pequeno número de replicatas (Tabela3), o desvio padrão observado demonstra um grau de precisão bastante aceitável para os resultados obtidos, sendo que os resultados para cobalto foram os mais precisos enquanto que os resultados para o chumbo foram os que apresentaram maior valor de desvio padrão relativo.

Com o objetivo de avaliar melhor o procedimento proposto, além do limite de detecção, foram realizados estudos referentes a exatidão e precisão dos resultados.

O limite de detecção para ambos os métodos (VR e EAA) foi determinado através da análise da curva analítica, (LOD = 3SD/m), sendo o desvio padrão multiplicado por três e dividido pelo coeficiente angular da curva analítica, (m). Foram encontrados os seguintes valores de LOD: 1,4x10⁻⁸mol.L⁻¹ para o cobre, 5,3x10⁻⁹mol.L⁻¹ para o chumbo, 2,6x10⁻⁹mol.L⁻¹ para o níquel e 5,7x10⁻⁹ mol.L⁻¹ para o cobalto. Para o método EAA foram encontrados os seguintes valores; 3,2x10⁻⁸mol.L⁻¹ para o cobre, 2,5x10⁻⁸ mol L⁻¹ para o chumbo, 4,3x10⁻⁹mol.L⁻¹ para o níquel e 3,0x10⁻⁹mol.L⁻¹ para o cobalto. Os valores de LOD encontrados para ambas as técnicas usadas, foram concordantes com os valores existentes na literatura (AZAR e FARD, 1998; LO COCO *et al.*, 1999; SAINT 'PIERRE *et al.*, 2004).

A precisão foi medida através da reprodutibilidade das medidas voltamétricas. Para tanto, cinco alíquotas diferentes de uma mesma amostra de Gasolina Comum, foram analisadas quanto ao teor dos metais Cu, Pb, Ni e Co. As medidas de cada alíquota foram feitas em cinco dias diferentes e consecutivos. Os valores de desvio padrão relativo (DPR)

encontrados foram os seguintes: Cu: 2,5%; Pb: 9,7%; Ni: 2,4% e Co: 1,4%. Conforme pode ser observado, o procedimento mostrou-se bastante preciso, considerando-se o nível de concentração avaliada.

A exatidão foi avaliada através da comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados obtidos pela técnica EAA. Para uma melhor comparação dos resultados uma avaliação segundo o teste t (*Student*, n = 3) foi realizada tendo como nível de confiança o valor de 95% de probabilidade (MENDHAM *et al.*, 2000).

A Tabela 4 apresenta os resultados da comparação entre as duas técnicas: VR e EAA. Conforme pode ser observado, não existe diferença significativa entre os dois métodos, pois os valores observados foram menores que o valor tabelado (t = 2,78), mostrando que estes resultados são aceitáveis, em se tratando de análise de traços (CALCUTT e BODDY, 1994; LOCATELLI e TORSI, 2001).

Tabela 4: Comparação dos teores de metais por VR e EAA.

Nº	Combustível	Metais	Técnica	Teor (ppm)	t Student
1	Gasolina Comum	Cu	VRA (EAA)	2,54 (2,12)	0,4
		Pb	VRA (EAA)	0,66 (1,20)	2,2
		Ni	VAdR (EAA)	0,21 (0,30)	1,3
		Co	VAdR (EAA)	0,06 (0,05)	0,5

Fonte : Autoria própria (2018)

CONCLUSÕES

A comparação entre os dois sistemas de digestão (aberto e fechado) utilizando as mesmas condições experimentais mostrou que a digestão em sistema fechado apresentou melhores resultados, devido o menor risco de contaminação da amostra.

A resposta voltamétrica para todas as amostras digeridas foi satisfatória, tanto pela resolução dos voltamogramas, como pela sensibilidade (coeficiente angular das curvas analíticas).

O procedimento avaliado apresentou resultados significativos do ponto de vista analítico e estatístico e, portanto, foi considerada adequada para a matriz analisada.

REFERÊNCIAS

- ADELOJOU, S. B. e BOND, A. M.

Analytica Chimica Acta, **1984**, 164, 181-194.

2. AGAZZI, A.; PIROLA, C. *Microchemical Journal*, **2000**, 67, 337-341.

3. AKINYELE, I.O.; SHOKUNBI, O.S. *Food Chemistry*, **2015**, 173, 682-684.

4. ALMEIDA, E. S.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. *Electroanalysis*, **2016**, 28, 633-639.

5. ANJOS, S. L. D.; ALVES, J. C.; SOARES, S. A. R.; ARAUJO, R.G.O.; OLIVEIRA, O. M.C. D.; QUEIROZ, A. F.S.; FERREIRA, S. L.C. *Talanta*, **2018**, 178, 842-846.

6. AUCÉLIO, R.Q.; CURTIUS, A.J., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2002**, 17, 242.

7. AZAR, Pournahhi M. H.; FARD, Ansary A.H. *Talanta*, **1998**, 46, 607-614.

8. BARBOSA, J.T. P.; SANTOS, C.M.M.; PERALVA, V.N.; FLORES, E. M. M.; KORN, M.; NÓBREGA, J. A. KORN, M. G. A. **2015**, 175, 212-217.

9. BEN-YAAKOV, S.; LAZAR, B. *Talanta*, **1980**, 27, 1061-1066.

10. CALCUTT, R., BODDY, R. *Statistics for Analytical Chemists*. London: Chapman & Hall, **1994**.

11. CARDOSO, C. E.; PACHECO, W. F.; SARUBI, R.; FARIAS, P. A.; AUCÉLIO, R. Q. *Analytical Sciences*, **2007**, 23, 1065.

12. DONATI, G.L.; AMAIS, R.S.; SCHIAVO, D.; NOBREGA, J.A. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2013**, 28, 755-759.

13. DOYLE, A.; SAAVEDRA, A.; TRISTÃO, M. L. B.; AUCÉLIO, R. Q. *Fuel*. **2015**, 162, 39-46.

14. GAZULLA, M. F.; RODRIGO, M.; ORDUÑA, M.; VENTURA, M. J.; ANDREU, C. *Analytical Letters*, **2017**, 50, 2465-2474.

15. GONZALO E.R.; PEREZ-PAVON J. L.; RUZICKA J.; CHRISTINAN G. D. *Analytica Chimica Acta*, **1992**, 259, 37-44.

16. JESUS, A. D.; STURGEON, R.E.; LIU, J.; SILVA, M. M. *Microchemical Journal*, **2014**, 117, 100-105.

17. KNAPP, G. *Decomposition of Organic Materials Fundamentals. II Workshop sobre Métodos de Decomposição de amostras*, CENA-USP, Piracicaba, **1998**.

18. KRUG, J. F. e PIOVEZANI, F. R. *Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar*, Editora: Edit-SBQ, ISBN: 978-85-64099-18-0, 572p, **2016**.

19. LOCATELLI, C.; TORSI, G. J. *Electroanalytical Chemistry*, **2001**, 509, 80-89.

20. LO COCO, F.; MONOTTI, P.; ROZZOTTI, S.; CECCON, L. *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 386, 41-46.

21. LUZ, R. C. S.; SILVA, L. M. S.; LOPES, G. S.; MARQUES, A. B.; MARQUES, E.P. *Analytica*, **2003**, 07, 48-56.

22. MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P.; LACERDA, C. A.; CAVALCANTE, G. H. R.; TRINDADE, J. M.; MARTINIANO, L. C.; ABRANTES, V. R. *Plural*, **2012**, 4, 138-150.

23. MARTINIANO, L. C.; ALMEIDA, J. M. S.; CAVALCANTE, G. H.R., MARQUES, E. P.; FONSECA, T. C.O.; PAIM, L. L.; SOUZA, A. G., STRADIOTTO N.R.; AUCÉLIO, R. Q.; MARQUES, A. L.B. *Current Analytical Chemistry*, **2013**, 9, 00-00.

24. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. *Análise Química Quantitativa*. VOGEL. 6ª ed. LTC, Londres, **2000**.

25. MIGUEL, E. M.; DA CUNHA, A. L. M. C.; PACHECO, W. F.; FARIAS, P. A. M.; AUCÉLIO, R. Q. *Electroanalysis*, **2010**, 22, 1505-1510.

26. MILLA, D. B.; PEREZ, J. M. M. *Spectrochimica Acta Parte B: Spectroscopy Atomic*, **2000**, 55, 855-864.

27. MOTRENKO, H. P.; DANKO, B.; DYBEZYNSKI, R.; AMMERLAAN, A. K.; BODE, P. *Analytical Chimica Acta*, **2000**, 408, 89-95.

28. NOMNGONGO, P. N.; NGILA, J. C. *Spectrochimica Acta Part B*, **2014**, 98, 54-59.

29. POIRIER, L.; NELSON, J.; LEONG, D. BERHANE, L.; HAJDU, P.; LINARES, F.L. *Energy Fuels*, **2016**, 30, 3783–3790.
30. SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET G. *Analytica Chimica Acta*, **2002**, 462, 59–72.
31. SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L; STRADIOTTO, N.R. *Electroanalysis*, **2014**, 26, 233–242.
32. SAINT 'PIERRE, T. D.; DIAS, L.F.; MAIA, M. S., CURTIUS, J.A. *Spectrochim. Acta, Part B.*, **2004**, 59, 551–558.
33. SOUSA, J. K. C.; DANTAS, A. N. D. S.; *Process. Technol*, **2008**, 89, 1180–1185.
34. SURES, B.; TARASCHEWSKI, H.; HAUG, C. *Analytical Chimica Acta*, **1995**, 311, 135-139.
MARQUES, A. L. B.; LOPES, G. S. L., *Fuel*, **2012**, 91, 26–32.
35. TAYLOR, Colin G.; TREVASKIS, John M. *Analytica Chimica Acta*, **1986**, 179, 491-496.
36. TRINDADE, J. M.; MARTINIANO, L. C.; GONÇALVES, V. R.; SOUZA, A.G.; MARQUES, A. L. B.; BAUGIS, G. L.; FONSECA, R. C. O.; SONG, C. ZHANG, J.; MARQUES, E. P. *Fuel*, **2012**, 91, 26–32.
37. TURUNEN, M.; PERANIEMI, S.; AHLGRÉN, M. e WESTERHOLM, H. *Analytical Chimica Acta*, **1995**, 311, 85-91.
38. IWASAKI, K.; TANAKA, K. *Analytical Chimica Acta.*, **1982**, 136, 293-299.



REMOÇÃO DE GLIFOSATO E TURBIDEZ EM MEIO AQUOSO POR MEIO DA CLARIFICAÇÃO COM TANFLOC



GLYPHOSATE AND TURBIDITY REMOVAL IN WATER CONDITIONS BY CLARIFICATION WITH TANFLOC

SILVA, Julia Thais Bueno^{1*}; ROCHA, Ketley Costa²; CUBA, Renata Medici Frayne³;

^{1,2} Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Escola de Engenharia,
Av Universitária, 1.440, Setor Universitário, cep 74605-010, Goiânia – GO, Brasil
(fone: +55 62 3946-1000)

³ Universidade Federal de Goiás, Departamento de Engenharia, Avenida Esperança, s/n, cep 74690-900,
Goiânia – GO, Brasil
(fone: +55 62 3521-1000)

* Autor correspondente
e-mail: juliathaisbueno@gmail.com

Received 08 March 2018; received in revised form 1st July 2018; accepted 11 July 2018

RESUMO

A partir do progresso no setor agrícola, ocasionou-se um indevido domínio sobre o uso de defensores agrícolas, herbicidas, inseticidas, que afetam negativamente o meio ambiente até os dias de hoje. Portanto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência do coagulante natural Tanfloc, na etapa de clarificação quanto à remoção do herbicida glifosato e do parâmetro turbidez empregando jar test sob diferentes condições de pH e concentrações de coagulante. Como resultado, foi obtido que para a faixa de pH 5-5,5 o Tanfloc se mostrou bastante eficiente, com uma porcentagem de remoção de glifosato aproximadamente 98% utilizando concentrações menores e remoção de turbidez 21,69%. Já para a faixa de pH entre 6,8-7,3 não apresentou resultados proveitosos, sendo que para algumas concentrações não foram possível detectar as remoções do herbicida. Nas concentrações em que foram detectadas remoções, a porcentagem de remoção de glifosato obteve-se uma média de aproximadamente 89% e uma média de 20,24% de remoção de turbidez. Apesar do coagulante natural não ter se mostrado tão eficiente na faixa de pH neutra, o produto pode ser considerado alternativo no tratamento quanto ao uso de coagulantes metálicos, componentes que produzem lodo com características químicas e que podem trazer consequências ambientalmente negativas.

Palavras-chave: *Coagulante natural, eficiência, concentração, pH.*

ABSTRACT

With the progress in the agriculture sector, improper domains of pesticides, herbicides, and insecticides have grown, which have been negatively affected the environment until the present day. Therefore, the present work has as objective to evaluate the efficiency of the natural coagulant Tanfloc in the clarification stage with respect the herbicide glyphosate removal and the turbidity parameter by using jar test with different pH conditions and coagulant concentration. As a result, was obtained that for the pH range of 5-5.5 the natural coagulant has shown more efficient, with a glyphosate percentage removal of approximately 98.0% using low concentrations and turbidity removal of 21.69%. On the other hand, for the pH range of 6.8 to 7.3, the coagulant has not shown profitable results, considering that, for some concentrations, it was not possible to detect the herbicide removal. In the concentrations that were detected removal, the average glyphosate percentage removal was approximately 89% and an average of 20.24% of turbidity removal. In summary, although the natural coagulant has not shown remarkably efficient in the neutral pH range, the product may be considered an alternative device in water treatment with the respect of the use of metallic coagulants, which produce sludge with chemistry characteristics that may negatively affect the environment.

Keywords: *Natural coagulant, efficiency concentration, pH.*

INTRODUÇÃO

A modernização das técnicas utilizadas na agricultura que permitiram aumento considerável na produção a partir de 1970, além dos benefícios, trouxe inúmeros impactos ambientais negativos (OCTAVIANO, 2010) ocasionados, principalmente, pela inadequada gestão das atividades que suportam o setor.

Entre essas atividades destaca-se o uso de agroquímicos que, nos últimos 40 anos, aumentou 700% enquanto que o aumento da área agrícola plantada foi de 78%, valor esse que equivale a consumo médio anual superior a 300 mil toneladas de produtos comerciais (SPADOTTO; GOMES, s/d).

Entre os agrotóxicos destaca-se a classe dos herbicidas, utilizados para destruir ou inibir o crescimento de ervas daninhas. Nessa classe o glifosato foi o composto mais comercializado (62,4%) no ano de 2012 totalizando mais de 180 mil toneladas (IBGE, 2015).

O glifosato, quimicamente classificado como organofosforado, é um herbicida pós-emergente altamente efetivo e não seletivo que apresenta uma alta solubilidade em água (PEREIRA, 2010) e quando adsorvido à partículas do solo ou sedimentos aquáticos este apresenta elevada persistência biológica e fotoquímica (AMARANTE JUNIOR; SANTOS, 2002).

Com relação a sua toxicidade, as conclusões são bastantes divergentes, pois enquanto trabalhos como o realizado por Williams, Kroes e Munro (2000) concluíram, após ampla revisão da literatura, que o glifosato não apresenta riscos potenciais à saúde humana e ambiente. Estudos mais recentes, como realizado por Paganelli *et al.* (2010), tem demonstrado que as formulações comerciais a base de glifosato tem efeitos tóxicos potenciais tanto para organismos aquáticos quanto a saúde.

Lajmanovich *et al.* (2010) e Yadav *et al.* (2013), ao avaliarem o efeito de formulações comerciais de glifosato em diferentes espécies de anfíbios, verificaram que, mesmo em concentrações ambientalmente esperadas, esses produtos apresentaram efeito letal sobre os organismos testados. Situação essa que pode trazer consequências negativas para as espécies

estudadas.

Quanto à saúde humana, segundo estudos feitos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) em 2008, foi constatado que o glifosato indicava potencial cancerígeno (BRASIL, 2008), fato este corroborado em 2015 pela Agência Internacional do Câncer (IARC) que incluiu o herbicida glifosato na categoria de composto com prováveis efeitos carcinogênicos nos seres humanos (WHO, 2015). No mesmo ano o Instituto Nacional do Câncer (INCA) apoiou a decisão do IARC com a publicação de um documento alertando sobre os possíveis efeitos do glifosato na saúde humana (INCA, 2015).

Essa situação é preocupante, pois embora a aplicação do glifosato seja realizada primordialmente no solo, diferentes estudos tem demonstrado sua presença em ambientes aquáticos como, por exemplo, Suíça (HANKE *et al.*, 2010), Canadá (VAN STEMPTVOORT *et al.*, 2014), México (RUIZ-TOLEDO *et al.*, 2014) entre outros, sendo que no trabalho realizado no México foi apurado que as águas subterrâneas e superficiais teriam contaminação por glifosato, incluindo áreas naturais protegidas, amostras de água de sistema fluvial e de drenagem urbana.

Por essas situações a legislação brasileira por meio da Portaria 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde estabelece como padrão de potabilidade para o glifosato mais seu principal metabólito de degradação, o ácido aminometilfosfônico (AMPA) máxima concentração de $500\mu\text{gL}^{-1}$ (BRASIL, 2011) o que leva às estações de tratamento de água a adotarem sistemas de tratamento que removam esse composto do meio líquido.

Na literatura são apresentados diferentes métodos para a remoção de glifosato em meio líquido tais como, nanofiltração (SAITÚA; GIANNINI; PADILLA, 2012) ozonização, fotólise e fotocatalise (ASSALIN *et al.*, 2009), e principalmente adsorção (CARNEIRO *et al.*, 2015), tecnologias estas, que não são utilizadas nos sistemas de tratamento convencionais, principalmente devido aos custos envolvidos nesses processos (HU; ZHAO; SOROHAN, 2011).

Desta forma, informações sobre a capacidade de remoção do glifosato nas unidades que compõe os sistemas convencionais de tratamento de água se tornam relevantes do ponto de vista tanto de saúde pública quanto de

custos envolvidos no tratamento.

No Brasil, os sistemas de tratamento convencionais consistem, basicamente das etapas de clarificação, desinfecção, fluoretação e correção de pH.

Segundo Cardoso (2007 apud VAZ *et al.*, 2010), os dois termos, coagulação e floculação podem ser utilizados como sinônimos e consistem na remoção de substâncias coloidais (materiais em suspensão finamente divididos ou dissolvidos), por meio da desestabilização de cargas superficiais negativas das partículas que diminui a repulsão entre elas seguida pela agregação das mesmas formando flocos mais densos e com maiores velocidades de sedimentação (SCHOENHALS; SENA; JOSÉ, 2006; VAZ *et al.*, 2010).

A natureza dos produtos formados nesse processo é diretamente afetado pelo pH de origem da água, alcalinidade, temperatura, outras partículas, matéria orgânica, tipo e dosagem do coagulante (AMIRTHARAJAH; O'MELIA, 1990).

Coagulantes inorgânicos como sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) e cloreto férrico ($FeCl_3$) e polímeros auxiliares de coagulação, como por exemplo, os polímeros à base de poliácridamida (PAM), geralmente são os mais utilizados devido a razões econômicas (SANTOS *et al.*, 2014) e comprovação da eficácia por meio de diferentes estudos (GUEDES *et al.*, 2004; CAMPOS; DI BERNARDO; VIEIRA, 2005).

Porém, coagulantes metálicos, não são considerados ambientalmente eficazes, devido ao fato de que os lodos produzidos por esses sais disponibilizam íons solúveis que podem comprometer a saúde humana, como é o caso de sais de alumínio, que dependendo da dosagem de alumínio acumulada no organismo, pode ser tóxico causando grandes danos à saúde como doenças de coordenação motora e demência, Alzheimer e mal de Parkinson. (FERREIRA *et al.*, 2008). Além disso, o lodo produzido tem característica inorgânica de difícil manuseio e alto teor de umidade (VAZ *et al.*, 2010).

Devido a isso, coagulantes de origem natural e ambientalmente mais compatíveis vem sendo bastante empregados no tratamento de águas, como é o caso do Tanfloc. Além de ser um produto natural, renovável e biodegradável também mostra-se economicamente viável, já que requer

dosagens menores (VAZ *et al.*, 2010).

O Tanfloc é obtido a partir de processos de lixiviação da casca de arbóreas, como a da Acácia negra (*Acácia mearnsii de wild*), é constituído por tanato quartenário de amônio (VAZ *et al.*, 2010) cuja estrutura molecular encontra-se apresentada na Figura 1.

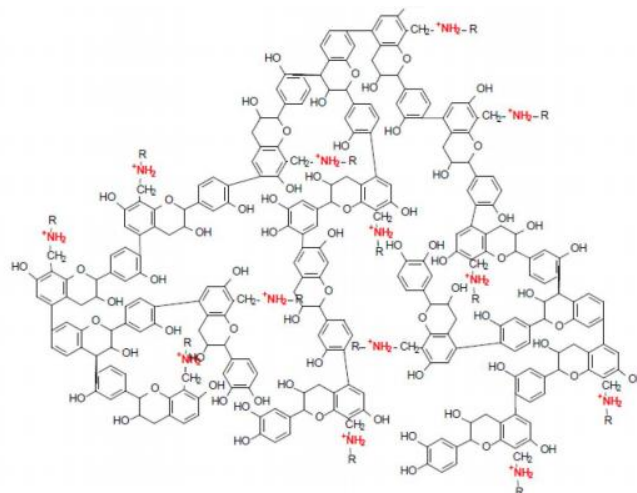


Figura 1. Estrutura do coagulante Tanfloc da empresa TANAC, obtido a partir do tanino extraído da Acácia Negra.

As propriedades coagulantes dos taninos se dá em função da desestabilização dos coloides por meio da eliminação da camada de solvatação, diminuindo o potencial zeta durante o processo de coagulação e, assim, permitindo a formação de flocos (SILVA, 1999).

Comprovados por estudos feitos por Vaz *et al.* (2010) e Bongiovani *et al.* (2010), o Tanfloc apresentou resultados positivos na remoção de cor e turbidez e possui benefícios de saúde pública e de preservação ambiental.

Desta forma, baseando-se na estrutura molecular do Tanfloc e na capacidade de o glifosato fazer ligações de hidrogênio em pHs ácido ou neutro, com material húmico (MAZZEI; PICCOLO, 2012), acredita-se que a remoção de glifosato em suas formulações comerciais poderia ser representativa durante a coagulação/floculação utilizando o Tanfloc como agente coagulante na remoção de turbidez.

Desta forma, o objetivo fundamental dessa pesquisa foi avaliar a eficiência do coagulante natural Tanfloc na remoção de glifosato e turbidez sob diferentes condições de

concentração de coagulante e valores de pH.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a verificação da remoção de glifosato e turbidez, foram realizados ensaios com Tanfloc da marca TANAC S.A. nas concentrações de $5,5 \text{ mgL}^{-1}$, 11 mgL^{-1} , 16 mgL^{-1} , 22 mgL^{-1} , 33 mgL^{-1} e 44 mgL^{-1} e duas faixas de pH sendo 5,0 a 5,5 e 6,8 a 7,3.

A concentração de glifosato utilizada nos ensaios foi de 8 mg.L^{-1} escolhida levando-se em consideração o limite de detecção do método de análise proposto por Tzaskos *et al.* (2012), e obtida por meio de diluições de solução estoque com concentração de 5 g.L^{-1} preparada a partir do produto comercial à base de sal de Di-amônio de Glifosato 445 g.L^{-1} (370 g.L^{-1} equivalente de ácido).

A água utilizada para os ensaios foi água bruta do manancial João Leite coletada na Estação de Tratamento de Água (ETA) Jaime Câmara da SANEAGO, cuja turbidez foi mantida entre 20 a 30 NTU utilizando-se lodo do decantador da ETA, quando necessário.

Os ensaios foram realizados em equipamento de jar test (Figura 2) utilizando seis jarros com capacidade de 2 litros cada, porém, o volume de água analisado foi de 1L por jarro. A correção do pH e turbidez nos valores desejados era feita em 6L de água que posteriormente eram divididos nos jarros.

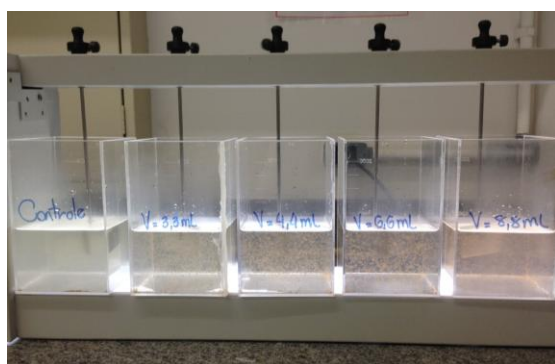


Figura 2: Equipamento jar test.

As condições de operação do equipamento foram adotadas de acordo com as condições utilizadas na ETA Jaime Câmara e se encontram apresentadas no Quadro 1.

Rotação (rpm)	260	190	30	Decantação
Tempo	30''	1'20''	20'	5'

Quadro 1: Condições de operação do equipamento.

Após as etapas de coagulação, floculação e decantação o pH, turbidez e concentração de glifosato eram medidos. Para a análise de glifosato segundo método proposto por Bhaskara e Nagaraja (2006) a amostra de água decantada era previamente filtrada em membrana de celulose com diâmetro de poro de $0,45 \mu\text{m}$ e o pH corrigido para o intervalo de 6,7 a 7,3.

Foi utilizado o programa Statistica para a construção dos diagramas de remoção de glifosato e turbidez a fim de realizar a análises estatísticas a partir dos resultados obtidos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os resultados de remoção do glifosato com o coagulante orgânico Tanfloc em ambas as faixas de pHs, encontram-se apresentados na Figura 3.

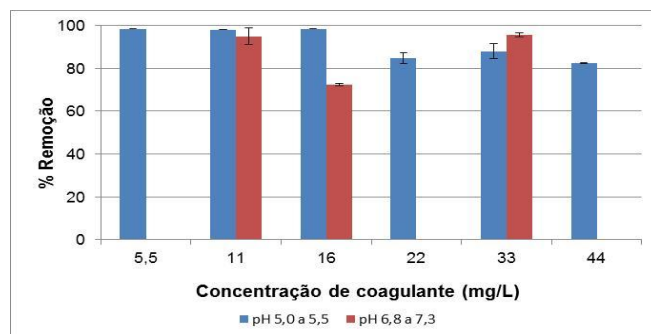


Figura 3: Comparação da eficiência de remoção do glifosato utilizando Tanfloc como coagulante nas faixas de pH 5,0 a 5,5 e 6,8 a 7,3.

Ao analisar os dados de remoção do glifosato com o auxílio do coagulante orgânico Tanfloc verifica-se que para a faixa de pH entre 5,0 a 5,5 a remoção foi de 98,0%, sendo que para as concentrações superiores a 16 mg.L^{-1} teve queda de aproximadamente 13% na eficiência que ficou em torno de $85\% \pm 2,84\%$.

Já, com relação à faixa de pH 6,8 a 7,3 a eficiência de remoção não apresentou

comportamento padrão, inclusive não sendo possível detectar remoção de glifosato nas concentrações de 5mg.L^{-1} , 22mg.L^{-1} e 44mg.L^{-1} de Tanfloc.

Com relação à remoção de turbidez, entre ambos os intervalos de pHs não houve diferença significativa, sendo $21,69\% \pm 1,18\%$ e $20,23\% \pm 1,77\%$, para as faixas ácida e neutra, respectivamente, o que leva a hipótese de que a diferença de remoção do glifosato comparando ambos os pHs não foi associado à remoção de turbidez.

Entretanto, ao comparar a eficiência de remoção de turbidez com a remoção do glifosato em uma mesma faixa de pH para as diferentes concentrações de coagulante, especificamente a faixa ácida, os resultados indicam uma relação direta entre ambos os parâmetros, sendo que o aumento da concentração de coagulante afetou negativamente a remoção de ambos.

No caso do intervalo de pH entre 5,0 a 5,5 para as concentrações de $5,5\text{mg.L}^{-1}$ a 16mg.L^{-1} a remoção média de turbidez e glifosato foi, respectivamente, $22,71\% \pm 0,59\%$ e $98,0\%$, enquanto que para as concentrações 22mg.L^{-1} , 33mg.L^{-1} e 44mg.L^{-1} a remoção média da turbidez foi de $20,68\% \pm 0,20\%$ e $85\% \pm 2,83$ para o glifosato.

Nota-se que com as maiores concentrações de coagulante a eficiência de remoção de turbidez e glifosato diminuíram em $8,9\%$ e $13,26\%$, respectivamente, quando comparadas às eficiências obtidas com as menores concentrações de coagulante.

Na Figura 4 são apresentados gráficos nos quais é possível avaliar o efeito conjunto da alteração do pH e concentração de coagulante na remoção do glifosato e turbidez.

Embora a atuação do Tanfloc seja efetiva em uma faixa de pH entre 4,5 a 8,0 (CORAL; BERGAMASCO; BASSETTIC, 2009), foi possível verificar na Figura 3 que tanto para o glifosato quanto para a turbidez a eficiência de remoção foi maior para as condições de menor pH e concentração de coagulante.

Oliveira e Cruz (2013) e Hameed *et al.* (2016) explicam que diferente dos coagulantes tradicionalmente utilizados que necessitam de ajuste do pH para seu melhor rendimento, o

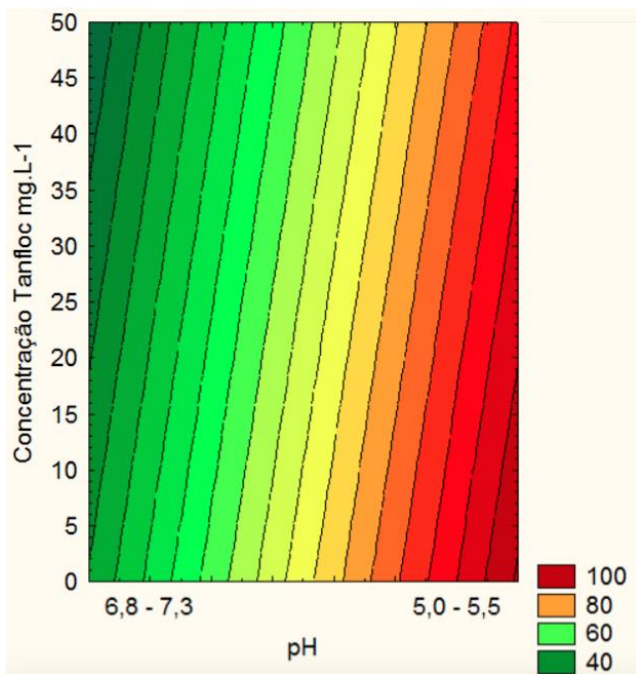
processo de coagulação ocorre diretamente pela fração catiônica natural presente em suas moléculas.

Desta forma, ao analisar a estrutura molecular do Tanfloc (Figura 1), nota-se que pHs ácidos favoreceriam a protonação da molécula o que poderia favorecer a remoção do glifosato por interações eletrostáticas, visto que este composto pode ser considerado polar (GALLI; MONTEZUMA, 2005) e ser capaz de fazer ligações de hidrogênio em pHs ácido ou neutro, com material húmico (MAZZEI; PICCOLO, 2012).

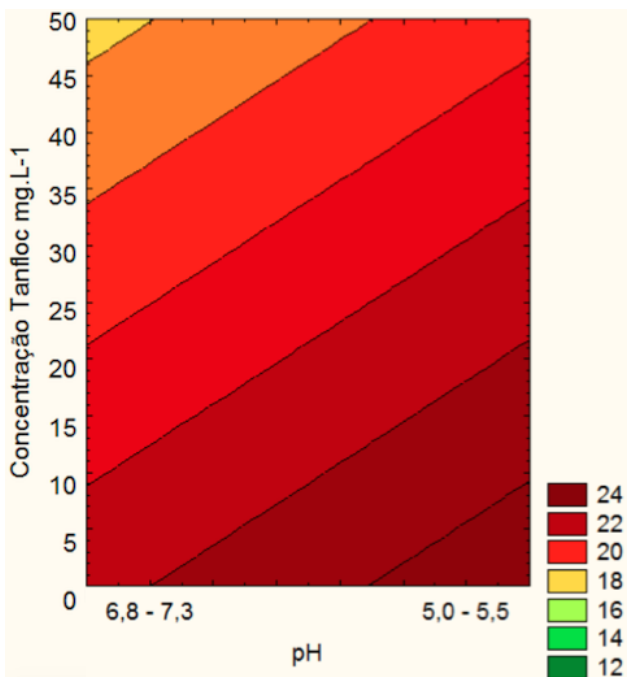
Beltran-Heredia *et al.* (2011) ao avaliarem a capacidade do Tanfloc na remoção do corante Alizarina verificou que em pH 4,0 a remoção foi de aproximadamente 100% enquanto que em pH 9,0 a eficiência caiu para 25%. Os autores explicam que a essa menor eficiência pode estar associada à desnaturação da estrutura polifenólica devido à interação dos ânions hidróxidos com a estrutura aromática da molécula.

Com relação à diminuição da eficiência de remoção de turbidez e glifosato com o aumento da concentração de coagulante, outros autores como Vaz *et al.* (2010) e Ströher *et al.* (2013) também verificaram esse fenômeno com relação à remoção de turbidez enquanto que Barrado-Moreno, Beltrán-Heredia e Martín-Gallardo (2016) na remoção de algas, sendo que, neste último os autores associaram o excesso de coagulante com a desestabilização das cargas superficiais das células o que influenciou diretamente no processo de coagulação/floculação das mesmas.

Nesse sentido, levando-se em consideração que a remoção tanto do glifosato quanto da turbidez sejam mediante processos eletrostáticos o excesso de coagulante no sistema pode ter atuado da mesma forma.



3A)



3B)

Figura 4: Efeito conjunto da alteração do pH e concentração de coagulante na remoção de glifosato (3A) e turbidez (3B).

CONCLUSÕES:

A maior eficiência de remoção do glifosato foi de 98,0% e a maior média de eficiência de remoção de turbidez foi de 22,71%±0,59%, ambos obtidos na utilização da faixa de pH de 5,0 a 5,5 e nas concentrações de

5,5; 11 e 16 mgL⁻¹. Ou seja, o coagulante natural Tanfloc se mostrou mais eficiente em águas de pH mais ácido e utilizando concentrações de menores de coagulante.

Além disso, é válido lembrar que coagulantes metálicos requerem uma quantidade maior no uso, assim encarecendo o custo do sistema. E, pelo fato de serem componentes químicos são capazes de produzirem lodo com características químicas de difícil disposição final.

Por isso, aconselha-se o uso de coagulantes naturais, de natureza biodegradável, como é o caso do Tanfloc, que mesmo em concentrações baixas obteve eficácia chegando a uma porcentagem de remoção de glifosato próxima de 100%, e porcentagens de remoção de turbidez admissíveis.

AGRADECIMENTOS:

Agradecimentos a Saneamento de Goiás S.A. por disponibilizar toda a água utilizada neste estudo.

REFERÊNCIAS:

1. AMARANTE JUNIOR, O. P.; SANTOS T. C. R. dos. Glifosato: Propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Quím. Nova**, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.
2. AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C. R.. Coagulation processes: Destabilization, mixing and flocculation. **Water quality and treatment**. 1 ed. Toronto: Ed. McGraw-Hill, 1990. 220 p.
3. ASSALIN, M. R.; MORAES, S. G. de; QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; DURAN, N.. Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, London, 45:1, p. 89-94, 2009.
4. BARRADO-MORENO, M. M.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; MARTÍN-GALLARDO, J.. Microalgal removal with natural coagulants. **Phycologia**, v. 55, n. 6, p. 688-696, 2016.
5. BELTRAN-HEREDIA, J.; SANCHEZ-MARTIN, J.; MARTIN-SANCHEZ, C.. Remediation of Dye-

- Polluted Solutions by a New Tannin-Based Coagulant Industrial. **Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 2, p. 686-693, 2011.
6. BHASKARA, B. L.; NAGARAJA, P.. Direct sensitive spectrophotometric determination of glyphosate by using ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations and environmental water samples. **Helvetica Chimica Acta**, v. 89, p. 2686-2693, 2006.
7. BONGIOVANI, M. C.; KONRADT-MORAES, L. C.; BERGAMASCO, R.; LOURENÇO, B. S. S.; TAVARES, C. R. G.. Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para obtenção de água potável. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 32, n. 2, p. 167-170, 2010.
8. BRASIL. Ministério da Saúde. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução RDC nº 10 de 22 de Fevereiro de 2008.
9. BRASIL. **Portaria nº 2.914 de 12 de Dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 12 dez 2011.
10. CAMPOS, S. X.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E. M.. Influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 10, n. 3, p. 194-199, 2005.
11. CARNEIRO, R. T. A.; TAKETA, T. B.; GOMES NETO, R. J.; OLIVEIRA, J. L.; CAMPOS, E. V. R.; DE MORAES, M. A.; DA SILVA, C. M. G.; BEPPU, M. M.; FRACETO, L. F.. Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 353-360, 2015.
12. CORAL, R. L. A.; BERGAMASCO, R.; BASSETTI, F. J.. Estudo da Viabilidade de Utilização do Polímero Natural (TANFLOC) em Substituição ao Sulfato de Alumínio no Tratamento de Águas para Consumo. **2nd International Workshop | Advances in Cleaner Production**, São Paulo, Brazil, 2009, 9p.
13. FERREIRA, P. C.; PIAI, K. A.; TAKAYANAGUI, A. M. M.; SEGURA-MUÑOZ, S. I.. Aluminium as a risk factor for Alzheimer's disease. **Revista Latino-Americana de Enfermagem**, v. 16, n. 1, p. 151-157, 2008.
14. GALLI, A. J. B.; MONTEZUMA, M. C.. Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura. ACADCOM Gráfica e Editora Ltda, 2005.
15. GUEDES, C. D.; PEREIRA, J. G.; DE LENA, J. C.; PAIVA, J. F. de. Coagulação/Floculação de suspensões ricas em óxidos de ferro por sulfato de alumínio. **Quím. Nova**, v. 27, n. 5, p. 715-719, 2004.
16. HAMEED, Y. T.; IDRIS, A.; HUSSAIN, S. A.; ABDULLAH, N.. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of Environmental Management**, 2016.
17. HANKE, I.; WITTMER, I.; BISCHOFBERGER, S.; STAMM, C.; SINGER, H.. Relevance of urban glyphosate use for surface waterquality. **Chemosphere**, v. 81, p. 422-429, 2010.
18. HU, Y. S.; ZHAO, Y. Q.; SOROHAN, B.. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. **Desalination**, v. 271, n. 1-3, p. 150-156, 2011.
19. IBGE. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável: Brasil 2015**. Rio de Janeiro: IBGE, 2015.
20. Instituto Nacional de Câncer José de Alencar Gomes da Silva (INCA). **Posicionamento do Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva acerca dos agrotóxicos**. (2015). Disponível em: http://www1.inca.gov.br/inca/Arquivos/comunicacao/posicionamento_do_inca_sobre_os_agrotoxicos_06_abr_15.pdf. Acessado em 12 mai 2017.
21. LAJMANOVICH, R. C.; PELTZER, P. M.; CABAGNA, M. C.; ATTADEMO, A. M.; JUNGES, C. M.. Toxicity of four herbicide formulations with glyphosate on *Rhinella arenarum* (Anura: bufonidae) tadpoles: B-esterases and glutathione S-transferase inhibitors. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, 2011.
22. MAZZEI, P.; PICCOLO, A.. Quantitative evaluation of noncovalent interactions between glyphosate and dissolved humic substances by

- NMR spectroscopy. **Environ. Sci. Technol.**, v. 46, p. 5939-5946, 2012.
23. OCTAVIANO, C.. Muito além da tecnologia: os impactos da Revolução Verde. **Com Ciência**, v. 120, 2010.
24. OLIVEIRA, I. M. de; CRUZ, V.. Tannin treated water for use in the emulsion polymerization of SBR. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 3, p. 326-330, 2013.
25. PAGANELLI, A.; GNAZZO, V.; ACOSTA, H.; LÓPEZ, S. L.; CARRASCO, A. E.. Glyphosate based herbicides produce teratogenic effects on vertebrates by impairing retinoic acid signaling. **Chem. Res. Toxicol.**, v. 23, p. 1586–1595, 2010.
26. PEREIRA, J.. Remoção de pesticidas em água utilizando adsorventes a base de borra de café. 2010. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Goiás, Goiânia.
27. RUIZ-TOLEDO, J.; CASTRO, R.; RIVERO-PÉREZ, N.; BELLO-MENDOZA, R.; SÁNCHEZ, D.. Occurrence of glyphosate in water bodies derived from intensive agriculture in a tropical region of Southern Mexico. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 93, n. 3, p. 289-293, 2014.
28. SAITÚA, H.; GIANNINI, F.; PADILLA, A. P.. Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: Process evaluation by means of toxicity tests and studies on operating parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227-228, p. 204-210, 2012.
29. SANTOS, F.S.; OLIVEIRA, S. M. de; VENEU, D. M.; CAMMAROTA, M. C.; YOKOYAMA, L.. Avaliação da eficiência do processo de coagulação/floculação aplicado ao tratamento primário de efluente da indústria petroquímica. **Engvista**, v. 16, n. 4, p. 404-413, 2014.
30. SCHOENHALS, M.; SENA, R. F.; JOSÉ, H. J.. Avaliação da eficiência do processo de coagulação/flotação aplicado como tratamento primário de efluentes de abatedouro de frangos. **Engenharia Ambiental: Espírito Santo do Pinhal**, v. 3, n. 2, p. 005-024, 2006.
31. SILVA, T. S. S. de. Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto. 1999. Dissertação (Mestrado) Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública.
32. SPADOTTO, C.A.; GOMES, M.A.F.. **Agrotóxicos no Brasil**. EMBRAPA, s/d.
33. STRÖHER, A. P.; MENEZES, M. L. de; PEREIRA, N. C.; BERGAMASCO, R.. Utilização de coagulantes naturais no tratamento de efluente proveniente de lavagem de jeans. **Engvista**, v. 15, n. 3. p. 255-260, 2013.
34. TZASKOS, D. F.; MARCOVIEZ, C.; DIAS, N. M. P.; ROSSO, N. D.. Development of sampling for quantification of glyphosate in natural waters. **Ciênc. Agrotec: Lavras**, v. 36, n. 4, p. 399-405, 2012.
35. VAN STEMPVOORT, D. R.; ROY, J. W.; BROWN, S. J.; BICKERTON, G.. Residues of the herbicide glyphosate in riparian groundwater in urban catchments. **Chemosphere**, v. 95, p. 455, 2014.
36. VAZ, L. G. L.; KLEN, M. R. F.; VEIT, M. T.; SILVA, E. A. da; BARBIERO, T. A.; BERGAMASCO, R.. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética química: São Paulo**, v. 35, n. 4, p. 45-54, 2010.
37. WILLIAMS, G. M.; KROES, R.; MUNRO, I. C.. Safety evaluation and risk assessment of the herbicide roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. **Regulatory Toxicology Pharmacology**, 31, p. 117–165, 2000.
38. World Health Organization (WHO) / International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs Volume 112: **evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides** (2015) Disponível em: <https://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/MonographVolume112.pdf>. Acessado em 12 mai 2017.
39. YADAV, S. S.; GIRI, S.; SINGHA, U.; BORO, F.; GIRI, A.. Toxic and genotoxic effects of Roundup on tadpoles of the Indian skittering frog (*Euflyctis cyanophlyctis*) in the presence and absence of predator stress. **Aquat. Toxicol.** p. 123-133, 2013.



VOLUME DE ÁGUA PERDIDO EM SAA, NA REGIÃO NORTE E CENTRO-OESTE



LOST WATER VOLUME IN WATER SUPPLY SYSTEM, IN NORTH AND CENTRAL WEST REGION

SANTOS, Amanda Barros dos^{1*}; DIAS, Éverton Costa²; SILVA, Gabriel Pereira Colares da³; RIBEIRO, Renan Puyal⁴; SILVA, Addyson Macedo⁵.

^{1,2,3,4,5}Universidade Federal do Pará, Faculdade de Sanitária e Ambiental, Instituto de Tecnologia, Rua Augusto Corrêa, 1 - Guamá, cep 66075-110, Belém – PA, Brasil
(fone: +55 913201-7000)

* Autor correspondente
e-mail: amandabarros.eng@gmail.com

Received 27 January 2018; received in revised form 05 May 2018; accepted 07 May 2018

RESUMO

Devido os acontecimentos dos últimos anos, quando, principalmente, a região Sudeste brasileira atravessou um dos piores períodos de escassez hídrica, houve um processo de conscientização a nível nacional para a necessidade dos cuidados com a qualidade e quantidade de água. Sendo assim, atualmente no cenário nacional e mundial está se buscando minimizar cada vez mais o desperdício de água agindo principalmente, nos próprios sistemas de abastecimento de água, que possuem os maiores índices de perdas deste líquido. Desta forma, objetiva-se determinar o volume de água (1000m³/ano) desperdiçado em SAA (Sistema de Abastecimento de Água), com base na quantidade de água produzida e consumida, na região Norte e Centro-Oeste do Brasil e, a partir disso, comparar as perdas existentes nas respectivas regiões, para o ano de 2015. Com base na análise dos dados, constatou-se que o abastecimento de água nas regiões Norte e Centro-Oeste apresentou altos índices de perdas, 43% e 37%, respectivamente. Ações como manutenção de acessórios hidro sanitários e eliminação de vazamentos na residência, operação e manutenção mais eficientes do sistema e melhoria na gestão comercial das prestadoras de serviço, são medidas para combate e redução às perdas de água.

Palavras-chave: Perdas; Volume; População.

ABSTRACT

Due to the events of the last years, when, mainly the Southeast region of Brazil has experienced one of the worst periods of water shortage, there has been a process of national awareness for the need of care with the quality and quantity of water. Therefore, currently in the national and world scenario is seeking to minimize the waste of water, acting mainly in the water supply systems, which have the highest loss rates of this liquid. In this way, the objective is to determine the volume of water (1000m³ / year) wasted in SAA (Water Supply System), based on the amount of water produced and consumed in the North and Central-West region of Brazil and, from this, compare the losses in those regions, for the year 2015. Based on the analysis of the data, it was verified that the water supply in the North and Central-West regions presented high losses rates, 43% and 37%, respectively. Actions such as maintenance of sanitary fittings and elimination of leaks in the residence, more efficient operation and maintenance of the system and improvement in the commercial management of service providers, are measures to combat and reduce water losses.

Keywords: Losses; Volume; Population;

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das cidades e crescimento demográfico demanda a cada dia, quantidade significativa de água para o consumo,

dessa maneira tornando sua disponibilidade mais escassa. Esse aumento associado à falta de monitoramento e controle de desperdícios desse recurso, poderá gerar danos nos serviços de abastecimento de água, podendo causar perdas

nos sistemas de abastecimento. As medidas de eficiência energética em sistemas de saneamento podem ser divididas em ações administrativas e operacionais (CONDURÚ; PEREIRA, 2014).

Um dos maiores desafios encontrados, atualmente, no Brasil, é saber destinar, de forma adequada, a água para uma população que cresce ao longo dos anos. Segundo dados do IBGE (2014), a região Sudeste do país, com destaque ao estado de São Paulo; teve um crescimento populacional significativo. Vale ressaltar que esta região foi palco de uma das maiores crises hídricas a partir do ano de 2014, sendo gerenciamento inadequado de tal recurso um dos principais motivos para a problemática (DIAS *et al*, 2017).

A distribuição de água nas regiões brasileiras está condicionada com as características geográficas de cada região e as mudanças de vazão dos rios, que variam de acordo com as condições climáticas. Apesar de ser um recurso abundante para os brasileiros, ele não é inesgotável. Outro ponto a ser ressaltado está no acesso à água potável que infelizmente não é igual para todas as pessoas (ARAÚJO, 2015).

Diversos fatores afetam o consumo de água nas cidades e podem ser classificados como de ordem geral e específica. Entre os de ordem geral, encontra-se o tamanho da cidade, suas características, tipo e quantidade de indústrias, hábitos higiênicos e destino dos dejetos. Quanto aos específicos, pode-se destacar a modalidade e a qualidade do suprimento, o custo da água, a pressão na rede e o controle do próprio consumo. (GOMES, 2009).

Comparando o volume de água retirado dos mananciais e o volume consumido pela população, é perdido certa quantidade ao longo dos processos de produção e distribuição, no sistema. As perdas de água são resultado da subtração entre o volume total captado e a soma dos volumes medidos consumidos, assim, elas ocorrem desde a captação no manancial até a distribuição, ou seja, quando a água tratada finalmente chega ao seu destino. Os desperdícios de Energia Elétrica nos Sistemas de Abastecimento de Água e Esgotamento Sanitário, normalmente, são decorrentes de fatores como: desperdícios de água; mau

dimensionamento dos sistemas; manutenções precárias. (PIMENTEL, 2010). Segundo Recesa (2008), para produzir 1 m³ de água potável é necessário cerca de 0,6 KWh de energia elétrica, tendo em vista que essa energia é incorporada às perdas de volumes de água, em SAA.

Assim, o setor de abastecimento de água, apresenta perdas significativas, que são inerentes às suas atividades de engenharia e gestão. (GOMES, 2005). É estimado que as evasões, apenas de água tratada no Brasil, representam uma perda de 35,9% do faturamento das prestadoras de serviço (BRASIL, 2010; GOMES e BEZERRA, não datado; TSUTIYA, 2005). Estudo publicado pelo Instituto Trata Brasil (TONETO JUNIOR *et al*, 2013) apontou que uma redução de 10% nas perdas das companhias brasileiras agregaria R\$ 1,3 bilhão à receita operacional com água.

As perdas de água podem ser classificadas em perdas reais ou perdas aparentes. De tal modo que, as perdas reais são avaliadas pela diferença entre o volume de entrada e o de saída em um Sistema de Abastecimento de Água (SAA) e relaciona-se aos vazamentos; por conseguinte, as perdas aparentes são decorrentes de falhas nos equipamentos de medição e erro no cadastro do sistema e fraudes nas ligações, esse tipo de perda é diretamente associado às perdas de faturamento, já que a água foi consumida, porém não foi faturada (TSUTIYA, 2001)

Ainda de acordo com Programa Nacional de Combate ao Desperdício de Água do governo federal, que procura auxiliar as companhias de saneamento no planejamento e redução de perdas em sistema de abastecimento de água, as perdas podem ser subdivididas em perdas físicas e não físicas. As perdas físicas correspondem a água que é subtraída do sistema não sendo consumida pelo usuário final. Geralmente ocorrem por vazamentos nos diversos componentes do sistema, perdas operacionais como por exemplo perdas de água durante o processo de lavagem dos filtros e limpeza dos decantadores ou ainda por problemas operacionais. Já as perdas não físicas são águas produzidas e consumidas, porém não revertidas em faturamento, tendo como principais causas as ligações clandestinas ou irregulares, ausência ou deficiência na micromedição, gerenciamento ineficiente de consumidores, entre eles: cadastro de consumidores, sistema

de leitura, gestão do parque de hidrômetros instalados, gestão de grandes consumidores, etc. (Programa Nacional de Combate ao Desperdício de Água - PNCDA).

A água além de ser um recurso essencial à vida, tem grande importância socioeconômica, política e cultural, especialmente pela sua distribuição geográfica irregular no planeta (SHIKLOMANOV, 1998). Tendo em vista que a região Norte do Brasil apresenta enorme capacidade hídrica, devido ao grande volume de água nos rios, lagos e igarapés essa considerável disponibilidade facilita a ocorrência de grandes perdas e desperdícios de água, especialmente pelas dificuldades de controle operacional e pela pequena preocupação dos consumidores em economizar água. A região Centro-Oeste é a segunda maior, em território nacional, sendo ultrapassada apenas pela região Norte, por outro lado é a região menos populosa, desse modo possui grandes populações urbanas e grandes vazios demográficos (IBGE).

Desta forma, objetiva-se determinar o desperdício de volume de água (1000m³/ano) em SAA, com base na quantidade de volumes de água (produzido e consumido) na região Norte e Centro-Oeste do Brasil e, a partir disso, comparar as perdas existentes nas respectivas regiões, para o ano de 2015.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa consistiu em estudo exploratório de literatura técnica especializada de SAA (livros, artigos técnicos e científicos), em ferramentas de avaliação de desempenho e no panorama da relação água e perdas. As investigações e análises foram desenvolvidas em duas etapas, descritas a seguir:

2.1. Levantamento de Dados do SNIS.

2.1.1. Coleta dos Dados Diretamente do Site dos SNIS.

Compreende o levantamento dos dados de volumes, população do SNIS, dividindo entre as regiões Norte e Centro-Oeste, no ano de 2015. Esses dados foram utilizados na elaboração de gráficos e tabelas por intermédio do Microsoft Excel. Tendo em vista os dados coletados no SNIS, para cada estado foram considerados, além das empresas de abastecimento de água, os seguintes indicadores

de prestadores de serviços: Locais de Direito Público (LPu), Locais de Empresa Privada (LEP) e Locais de Direito Privado com administração pública (LPr).

2.1.2. Elaboração De Tabelas e Gráficos a Partir dos Dados de Energia, Volume e População.

A sistematização dos dados ocorreu por meio do Software Excel, na criação de tabelas que organizam as informações e simplificam a análise das mesmas. Os dados do SNIS constituem em Volumes de Água Produzido e Consumido em SAA por ano (1000 m³/ano) e População atendida (habitantes), para cada empresa prestadora de serviços de abastecimento.

2.2. Catalogação dos Dados Levantados

2.2.1. Cálculo das Perdas de Água

Calculou-se a quantidade de Perdas em Volume de Água (1000m³/ano), a partir dos Volumes Produzido e Consumido.

Equação 1: Cálculo do volume perdido em SAA.

$$V_{\text{perdido}} = V_{\text{produzido}} - V_{\text{consumido}} \quad (\text{Eq. 1})$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

De acordo com as etapas e atividades desenvolvidas foi possível elaborar uma importante análise sobre o volume perdido na região Norte e Centro-Oeste, evidenciando assim os percentuais de perdas por estado em cada região. Desse modo, analisa-se que o abastecimento de água é realizado por intermédio de infraestrutura, a qual se destina à retirada de água do meio ambiente, a adaptação à legislação vigente, o transporte e a distribuição de água em quantidade e qualidade aos consumidores sem interrupções.

Fundamentalmente, todo o volume de água retirado dos mananciais deveria ser entregue à população consumidora, seguindo também os padrões de potabilidade, todavia, em prática não há tal ocorrência, devido a parte da água captada ser perdida, ao longo de sua produção e distribuição - em vazamentos nas unidades de SAA - bem como é desperdiçada pelo uso irracional na sua operação - como a lavagem dos filtros, limpeza de reservatórios.

Tendo em vista as questões e análises de

perdas, a gestão de um sistema de abastecimento de água deve propor metas de redução de perdas, de tal modo que as mesmas cheguem ao nível em que o balanço entre o investimento (programas e ações de combate às perdas) e o retorno financeiro (arrecadação pela água consumida) seja interessante para a empresa.

A Figura 1 mostra os Volumes Consumidos e perdidos (1000 m³) em SAA, no ano de 2015. Nota-se que o Pará apresenta o maior índice de perdas e consumo, conseqüentemente apresentando o maior volume produzido, de modo geral os volumes comportam-se de maneiras diferentes, tendo em vista que em três estados temos um volume perdido acima do próprio volume consumo, e nos outros quatro estados, as perdas encontram semelhantes, se comparadas ao volume consumido.

Dessa forma, de acordo com a Tabela 1, constata-se que no ano de 2015, o Pará apresentou 103.491, 67 (1000m³) sendo o maior índice de volume perdido, Acre 31.147,94 (1000 m³) sendo o menor índice, porém o Acre é o que menos produz volume de água, dentre todos os Estados da Região Norte. Neste cenário, verificou-se que o total de perdas de volumes de água em SAA do ano de 2015 (401.012,65 x 1000m³). Dessa forma, a porcentagem do Volume Perdido total pelo total produzido de cada Estado no ano de 2015 foi de 43%.

A Figura 2 mostra os Volumes Consumidos e perdidos (1000 m³) em SAA, no ano de 2015, nota-se que Mato Grosso apresenta o maior índice de perdas consumo de água, enquanto Goiás mostrou maior Consumo de água, e perdas mínimas de 27% (tabela 2). De tal modo os volumes comportam-se de maneira semelhante na variação de estado para estado.

Dessa forma, de acordo com a Tabela 2, constata-se que no ano de 2015, o Mato Grosso apresentou 138.036,41 (1000 m³) sendo o maior índice de volume perdido, Mato Grosso do Sul possuiu 73.394,75 (1000 m³) sendo o menor índice. Neste cenário, verificou-se que o total de perdas de volumes de água em SAA do ano de 2015, na região Centro-Oeste foi de 405.310,98 (1000m³). Dessa forma, a porcentagem do Volume Perdido total pelo total produzido de cada Estado no ano de 2015 foi de 37%.

CONCLUSÕES:

A partir das informações e análises abordadas, as regiões Norte e Centro-Oeste são avaliadas como repletas de problemáticas envolvendo SAA. O elevado índice de perdas em volumes de água informa, por conseguinte, alto indicador de possível redirecionamento dessa água à população, a fim de que ocorra reaproveitamento.

Tendo em vista que esses problemas de perdas envolvem também necessidade de racionalização da água, visto ser um recurso natural finito, sua escassez causa problemas econômicos, sociais e ambientais, prejudicando diretamente a sustentabilidade da região. Assim, tratando-se de perdas reais, as prestadoras de serviços são responsáveis pela manutenção dos SAA apenas até as portas residenciais. A partir desse estágio, cada morador recebe a responsabilidade de manutenção em seus aparelhos para que, dessa forma, transcorra diminuição de perdas físicas de água.

As medidas de combate às perdas físicas, em sistemas de abastecimento de água, produzem benefícios diretos relativos à economia na produção da água tratada e na energia necessária para o bombeamento. É existente uma sinergia entre a economia conjunta de água e de energia por conta das ações de combate as perdas físicas.

REFERÊNCIAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – ABES. Perdas em sistemas de abastecimento de água: diagnóstico, potencial de ganhos com sua redução e propostas de medidas para o efetivo combate. Disponível em: <http://www.abes-sp.org.br/arquivos/perdas_resumo.pdf>. Acesso em: 10 mai. 2014.
2. BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) – 2011. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>.
3. _____. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Nota Técnica - estimativas da população dos municípios brasileiros com data de referência em 1º de julho de 2014. Disponível em: <https://ww2.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/pdf/analise_estimativas_2014.pdf>. Acesso em: 23 mai. 2017

4. _____. Ministério das Cidades. SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO: Diagnóstico dos serviços sobre água e esgoto. 2015. Disponível em: <www.snis.gov.br>. Acesso em: 01 mar. 2017.
5. BRASIL. RECESA, Abastecimento de água: gerenciamento de perdas de água e energia elétrica em sistemas de abastecimento: guia do profissional em treinamento (nível 2). Salvador, 2008.
6. _____. Programa Nacional de Combate ao Desperdício de Água. PERDAS EM SISTEMAS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA E O PROGRAMA NACIONAL DE COMBATE AO DESPÉRDIO DE ÁGUA. Disponível em: <<http://www.pmss.gov.br/index.php/biblioteca-virtual/programa-nacional-combate-ao-desperdicio-agua-pncda>>.
7. DIAS, E. C.; SILVA, A. M.; SANTOS, A. B, dos; SILVA, G. P. C. da; RIBEIRO, R. P. Crescimento populacional e recursos naturais: uma relação ainda insustentável. In: CONGRESSO AMAZÔNICO DE MEIO AMBIENTE E ENERGIAS RENOVÁVEIS, 2, 2017, Belém-PA. Anais eletrônicos... Belém: Universidade Federal Rural da Amazônia, 2017. Disponível em: <<https://www.even3.com.br/anais/camaer2016/31401-CRESCIMENTO-POPULACIONAL-E-RECURSOS-NATURAIS--UMA-RELAÇÃO-AINDA-INSUSTENTAVEL>>. Acesso em: 27 fev. 2018.
8. LAMBERT, Allan; HIRNER, Wolfram. Losses from Water Supply Systems: Standard Terminology and Recommended Performance Measures. The Blue Pages, 2000.
9. GEBRIM, D. V. B. Otimização operacional de sistemas de abastecimento de água com objetivo de redução de custo de energia elétrica. 2013. 141 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2013. Orientação de Sergio Koide. Disponível em: <<http://www.ptarh.unb.br/downloads/dissertacoes/157-2013.pdf>>. Acesso em: 10 mai 2014.
10. GONÇALVES, R.F. Uso racional de água e energia; Conservação de água e energia em sistemas prediais e públicos de abastecimento de água. Editora ABES. Vitória, 2009.
11. GOMES, H.P. Sistema de Saneamento: eficiência energética. João Pessoa: Editora universitária/UFPB, 2010. Disponível em: <http://www.lenhs.ct.ufpb.br/wp-content/uploads/arquivos/Livro_Eficiencia_Energetica.pdf>. Visitado em: 25 de jun. de 2012.
12. ARAUJO, P. D. Ministério do Meio Ambiente. ÁGUA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/AGUA>. Acesso em: 11 set. 2015.
13. TONETO JÚNIOR, R; SAIANI, C.C.S.; RODRIGUES, R.L. 2013. Perdas de Água: Entraves ao avanço do saneamento básico e riscos de agravamento á escassez hídrica no Brasil. São Paulo: Insituto Trata Brasil, 51p
14. TSUTIYA, M.T. Abastecimento de água. 3ª Edição. São Paulo – Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
15. TSUTIYA, M. T.; Redução do custo de energia elétrica em sistemas de abastecimento de água. 1. ed. São Paulo: Associação Brasileira de engenharia sanitária e ambiental. 2001, 185 p.
16. PIMENTEL, H.G.B. Saulo de Tarso Marques. Sistemas de Saneamento- Eficiência Energética – UFPB. Paraíba, 2010.
17. PEREIRA, J.A.R; CONDURÚ, M.T. Elaboração de trabalhos acadêmicos – normas, critérios e procedimentos. 5ª Edição – Revista, Ampliada e Atualizada pela ABNT. Belém, 2013.
18. PEREIRA, J. A. R.; CONDURÚ, Marise Teles. Abastecimento de Água - informação para eficiência hidroenergética. 1. ed. João Pessoa: UFPB, 2014. v. 1. 156p.
19. SHIKLOMANOV, I. A. World water resources: A new appraisal and assessment for the 21st century. St Petersburg: UNESCO, 1998.

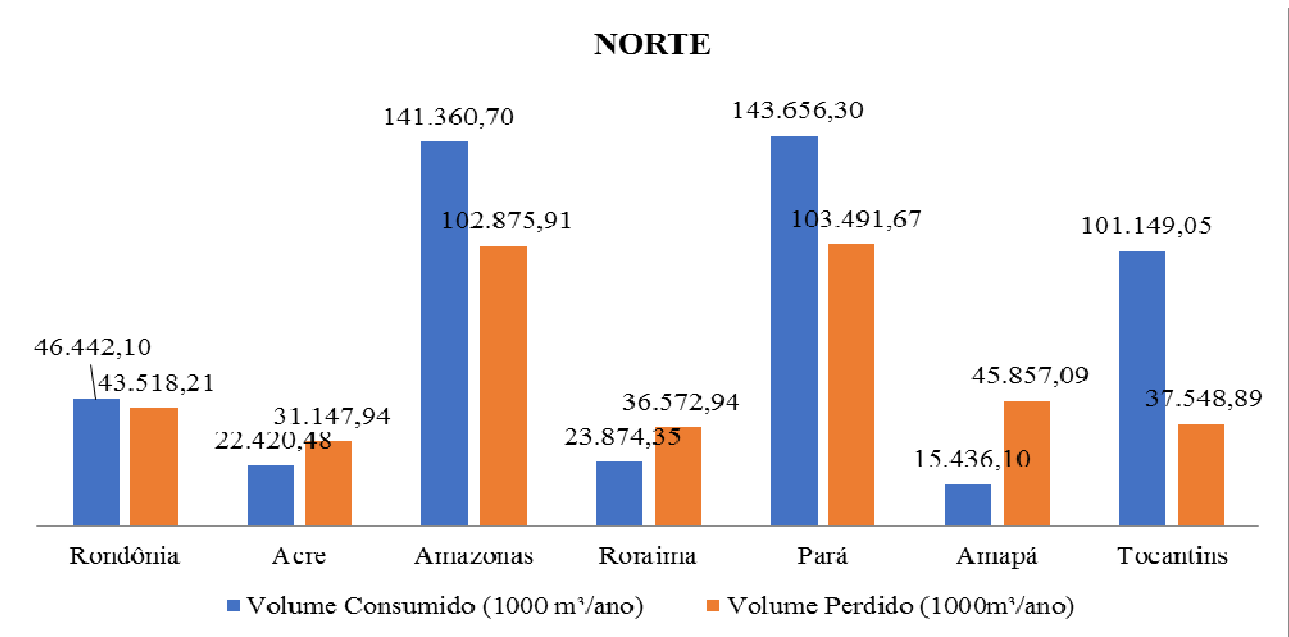


Figura 1: Comparação dos Volumes Consumido e o Volume perdido em 1000m³, entre os Estados da Região Norte referentes ao ano de 2015.

Fonte: SNIS (2015).

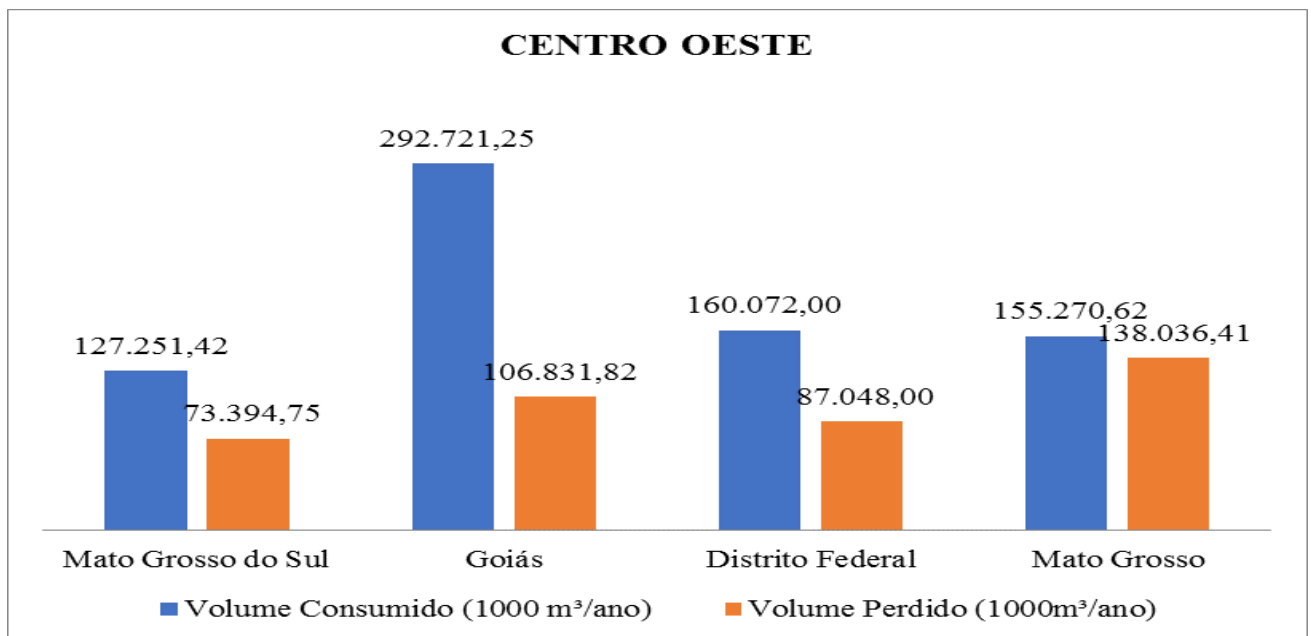


Figura 2. Comparação dos Volumes Consumido e o Volume perdido (1000m³), entre os Estados da Região Centro-Oeste referentes ao ano de 2015.

Fonte: SNIS (2015).

Tabela 1: Volumes de Água Produzido, consumido, perdido e percentuais de perdas em SAA por Estado da Região Norte.

Estados	Volume Produzido (1000 m ³ /ano)	Volume Consumido (1000 m ³ /ano)	Volume Perdido (1000m ³ /ano)	Percentuais de Perdas
Rondônia	89.960,31	46.442,10	43.518,21	48%
Acre	53.568,42	22.420,48	31.147,94	58%
Amazonas	244.236,61	141.360,70	102.875,91	42%
Roraima	60.447,29	23.874,35	36.572,94	61%
Pará	244.204,46	143.656,30	103.491,67	42%
Amapá	61.293,19	15.436,10	45.857,09	75%
Tocantins	169.310,59	101.149,05	37.548,89	22%
TOTAL	923.020,87	494.339,08	401.012,65	43%

Fonte: SNIS (2015)

Tabela 2. Volumes de Água Produzido, consumido, perdido e percentuais de perdas em SAA por Estado da Região Centro-Oeste, no ano de 2015.

Estados	Volume Produzido (1000 m ³ /ano)	Volume Consumido (1000 m ³ /ano)	Volume Perdido (1000m ³ /ano)	Percentuais de Perdas
Mato Grosso do Sul	200.646,17	127.251,42	73.394,75	37%
Goiás	399.553,07	292.721,25	106.831,82	27%
Distrito Federal	247.120,00	160.072,00	87.048,00	35%
Mato Grosso	293.307,03	155.270,62	138.036,41	47%
TOTAL	1.140.626,27	735.315,29	405.310,98	37%

Fonte: SNIS (2015).



TECNOLOGIA DE MEMBRANAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE PESCADO



MEMBRANE TECHNOLOGY FOR THE TREATMENT OF FISH INDUSTRY EFFLUENT

PONSANO, Elisa Helena Giglio^{1*}; PIRES, Helenice Aparecida²; OLIVEIRA, Dayse Lícia³; GARCIA, Andréa Fontes⁴

^{1, 2, 3}Unesp Univ Estadual Paulista, Faculdade de Medicina Veterinária de Araçatuba, Departamento de Apoio, Produção e Saúde Animal, Rua Clóvis Pestana, 793, CEP 16050-680, Araçatuba – SP, Brasil (fone: +55 18 3636 1381)

⁴UniSalesiano Centro Universitário Católico Salesiano Auxilium, Rodovia Senador Teotônio Vilela 3821, CEP 16016-500, Araçatuba – SP, Brasil. (fone: +55 18 36365252)

* Autor correspondente
e-mail: elisahgp@fmva.unesp.br

Received 5 December 2017; received in revised form 06 May 2018; accepted 07 May 2018

RESUMO

A filtração por membranas desponta como uma alternativa para o tratamento de efluente de processamento de pescado. O objetivo deste trabalho foi verificar a capacidade da filtração por membranas em reduzir a carga poluente do efluente de processamento de tilápias. As filtrações foram realizadas com membranas de 150, 30 e 10 kDa. Os parâmetros físicoquímicos do efluente *in natura* e dos permeados foram comparados entre si e com os padrões de lançamento previstos na legislação brasileira para avaliar a possibilidade de descarte direto em corpos d'água. As três membranas apresentaram o mesmo potencial para remover sólidos totais, nitrogênio e nitrito do efluente. As membranas de 30 e 10 kDa provocaram efeitos semelhantes quanto à remoção da Demanda Química de Oxigênio e de proteínas. Os parâmetros óleos e graxas, pH e sólidos fixos não se alteraram com as filtrações. Todas as membranas foram eficazes na redução da cor do efluente. O efluente *in natura* já atendia aos padrões de lançamento quanto a temperatura, pH, nitrogênio total e nitrito e o uso das membranas permitiu o atendimento aos padrões para materiais flutuantes. A cor e o teor de óleos e graxas dos permeados esteve acima do permitido para o lançamento em águas doces, sugerindo a utilização de operações adicionais para o atendimento à legislação.

Palavras-chave: *demanda química de oxigênio, proteínas, sólidos totais, ultrafiltração*

ABSTRACT

Membrane filtration emerges as an alternative for the treatment of fish processing effluent. The aim of this work was to verify the ability of membrane filtration on reducing the pollutant load of tilapia processing effluent. The filtrations were performed with 150, 30 and 10 kDa membranes. The physicochemical parameters of the effluent *in natura* and the permeates were compared among themselves and with the standards for launching foreseen in the Brazilian legislation to evaluate the possibility of direct disposal in water bodies. The three membranes had the same potential to remove total solids, nitrogen and nitrite from the effluent. Membranes 30 and 10 kDa caused similar effects on the removal of Chemical Oxygen Demand and proteins. Oils and greases, pH and fixed solids did not change with the filtrations. All the membranes were effective in reducing the color of the effluent. The effluent *in natura* was already in agreement with the standards for discharge regarding to temperature, pH, total nitrogen and nitrite, and the use of the membranes allowed it to meet the standards for floating materials. The color and the content of oils and grease in permeates were above the levels allowed for the discharge in freshwater, so suggesting the use of an additional operation to comply with the legislation.

Keywords: *chemical oxygen demand, proteins, total solids, ultrafiltration.*

1 INTRODUÇÃO

A indústria de alimentos é a que apresenta, dentre todas, o maior consumo de água, já que ela é utilizada em várias etapas dos processos produtivos industriais (Casani *et al.*, 2005). A indústria de pescado, por exemplo, consome grandes quantidades de água em operações como limpeza, abate, descabeçamento e evisceração, filetagem, lavagem, resfriamento, descongelamento, acondicionamento, etc. (Cristovão *et al.*, 2012).

No caso de indústria de enlatados, etapas adicionais também requerem água, tais como salga, enlatamento, cozimento, lavagem de latas e autoclavagem. Além disso, a água também é consumida para a lavagem de chão, utensílios e equipamentos (Rodrigues *et al.*, 2017).

Após utilizadas, essas águas originam as águas residuárias, ou efluentes, que apresentam características distintas, de acordo com o volume e o tipo de processamento industrial (Giordano, 2004). Uma indústria de processamento de pescado com produção média de 100 t por hora, por exemplo, pode produzir entre 20.000 a 40.000 L de efluente por hora, com parâmetros físicos e químicos variáveis (Afonso; Borquez, 2002a).

A caracterização físicoquímica do efluente é importante para saber se ele atende aos padrões regulamentares para o lançamento em corpos d'água ou para reuso e/ou reciclagem e, no caso do não atendimento, ele deve receber tratamento até atingir adequação ao destino (Rodrigues *et al.*, 2017). O tratamento dos efluentes industriais, portanto, se justifica por razões econômicas e ambientais (Cristovão *et al.*, 2012).

A produção global de pescado tem aumentado nas últimas décadas, o que vem ao encontro da segurança alimentar para uma população estimada em 9 bilhões de pessoas em 2050 (FAO, 2016), uma vez que o pescado representa uma fonte proteica de boa qualidade e com preços acessíveis para a população mais vulnerável (FAO, 2013).

Em 2014, a produção mundial de pescado atingiu 167,2 milhões de toneladas, com destaque para a produção por aquicultura, em crescimento vertiginoso. Naquele mesmo ano, o Brasil figurava como 14º produtor mundial de pescado nessa modalidade (FAO, 2016).

Dados nacionais apontam a tilápia como a espécie mais cultivada em pisciculturas de águas continentais no Brasil (Brasil, 2012), devido a características próprias da espécie, tais como facilidade de reprodução, excelente capacidade de crescimento em diferentes condições e resistência a doenças, além da boa aceitação do mercado consumidor (FAO, 2014).

Porém, em consequência da produção crescente de pescado, o setor de beneficiamento também vem crescendo e gerando grandes quantidades de efluentes para os quais o tratamento é particularmente difícil devido ao alto conteúdo de matéria orgânica e de sais que possuem (Cristovão *et al.*, 2012). O tratamento convencional dos efluentes é realizado por coagulação e flotação por ar dissolvido. Entretanto, esses processos têm perdido espaço, principalmente por apresentarem o inconveniente da grande quantidade de lodo produzido, o que demanda custos adicionais para o descarte correto (Kuca; Szaniawska, 2009).

A tecnologia de membranas é um processo utilizado para separar substâncias dissolvidas e partículas finas de soluções. A membrana age como uma barreira semipermeável e seletiva, que separa as partículas com base em seu peso molecular e é caracterizada pelo tamanho de seu poro ou pelo peso molecular da partícula que retém (chamado peso de corte, expresso em KDa), originando os diferentes tipos de filtração: microfiltração (100 – 500 KDa), ultrafiltração (20 – 150 KDa), nanofiltração (2 – 20 KDa) e osmose reversa (0,2 – 2 KDa) (Muro *et al.*, 2012).

A filtração por membranas é dirigida por pressão e pode ser conduzida de duas formas distintas: filtração frontal (*dead-end* ou convencional) e filtração em fluxo cruzado ou tangencial (*cross-flow*) (Habert *et al.*, 2006) (Figura 1). A filtração tangencial apresenta vantagens sobre a frontal, tais como menor entupimento e constância de fluxo e, por isso, é a mais utilizada industrialmente (Ghiggi, 2011; Shrinivass; Sharma, 2010).

A tecnologia de membranas para o tratamento de efluentes vem encontrando uso crescente na indústria do pescado, em particular a ultrafiltração e a nanofiltração. As vantagens dessa técnica sobre os processos convencionais são a boa qualidade do permeado obtido, que pode ser reciclado na própria planta de processamento, além da possibilidade simultânea de recuperação das proteínas

concentradas no retentado (Afonso *et al.*, 2004).

O uso da tecnologia de membranas para o tratamento de efluentes da indústria de pescado permite a recuperação de uma série de compostos valiosos tais como proteínas, enzimas e colágeno e, assim, não apenas reduz o risco de poluição ambiental mas, também, incrementa os benefícios econômicos para a indústria (Shriniwass; Sharma, 2010)

Considerando o cenário favorável para a produção de pescado em nível mundial e nacional, o uso da filtração por membranas pode representar uma alternativa para o tratamento dos efluentes provenientes da industrialização. O objetivo deste trabalho foi testar a aplicação da filtração por membranas para a redução da matéria orgânica de efluente de processamento de tilápias.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Efluente

O efluente utilizado no experimento foi obtido de indústria de abate, filetagem e congelamento de tilápias (*Oreochromis niloticus*), localizada no município de Aparecida do Taboado - MS, com produção média estimada em 30 mil toneladas de peixe por ano. As amostras foram coletadas do tanque de lavagem, operação prévia ao congelamento (Figura 2).

2.2 Caracterização Físicoquímica do Efluente *In Natura* e dos Permeados

Sólidos totais, sólidos fixos, óleos e graxas, proteínas e pH foram quantificados conforme as técnicas descritas em APHA *et al.* (2005). Nitrogênio total e nitrito foram determinados por métodos colorimétricos (métodos Hach 8075, 8038 e 8507, respectivamente). A cor foi determinada em espectrofotômetro (método Hach 8025). A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada segundo a metodologia de Jirka; Carter (1975), com adaptações, em que a digestão química foi realizada em reator (Hach DRB - 200) e a análise colorimétrica foi realizada em espectrofotômetro (Hach DR - 2800), a partir de curva de calibração apropriada.

2.3 Tratamentos

O efluente *in natura* foi submetido a uma filtração prévia em tecido musseline (160 fios/polegadas) para a retenção de partículas grosseiras. Em seguida, foram realizadas as filtrações tangenciais em circuito fechado, utilizando um sistema constituído de tanque de recepção e concentração, bomba hidráulica, adaptador para membrana e manômetro (Figura 3). Foram testados três módulos de membrana: M1 - 150 kDa, M2 - 30 kDa e M3 - 10 kDa (Microdyn-Nadir). A membrana de 150 kDa era constituída de acetato de celulose e as membranas de poros menores (30 e 10 kDa) eram constituídas de polietersulfona. As filtrações foram realizadas em temperatura ambiente, partindo de 50 L e com recirculação do retentado, até a obtenção de 8% do volume inicial

Dessa forma, o experimento contou com quatro tratamentos. Um deles correspondeu ao efluente sem qualquer filtração (EN) e os outros três corresponderam ao efluente filtrado com as membranas M1, M2 e M3. Foram realizadas três repetições de cada filtração.

A velocidade de escoamento foi calculada pela medição do permeado gerado em cada filtração dentro de um determinado período de tempo. A eficiência das membranas em remover material poluente do efluente foi expressa em % de rejeição, conforme sugerido por Afonso *et al.* (2004), utilizando a Equação 1.

2.4 Análise de Conformidade com a Legislação para o Descarte Direto

Para a análise de possibilidade de descarte direto em corpos d'água, os valores obtidos nas análises físico-químicas do efluente *in natura* e dos permeados foram comparados com os padrões de lançamento previstos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA (Brasil, 2011).

2.5 Análise Estatística

Os resultados dos parâmetros físico-químicas do efluente *in natura* e do permeado de cada filtração foram submetidos à análise de variância, seguida do teste de Tukey para a comparação das médias, duas a duas. O programa utilizado foi o software Action Versão 2.9 e adotou-se o nível de significância de 5%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As três membranas apresentaram o mesmo potencial para remover sólidos totais, nitrogênio e nitrito do efluente da indústria de processamento de tilápias (Tabela 1). No entanto, os valores de pH, óleos e graxas e sólidos fixos não diferiram entre os tratamentos ($p > 0,05$). Os tratamentos realizados com as membranas de 30 e 10 kDa resultaram em efeitos semelhantes quanto à remoção de DQO e de proteínas do efluente. Os resultados obtidos para a recuperação de proteínas foram próximos aos alcançados por Afonso *et al.* (2004), que obtiveram 62% de rejeição utilizando membrana de 15 kDa para filtrar efluente de processamento de peixe.

Todos os tratamentos foram eficazes na redução da cor do efluente, sendo que a membrana de 10 kDa apresentou maior porcentagem de rejeição, 91,17%, deixando o permeado com a cor aparente muito próxima da permitida para o lançamento em águas doces, que é de 75 mg Pt/L (Figura 4) (Brasil, 1986).

As velocidades de escoamento foram, respectivamente, 2 L/min, 0,6 L/min e 0,07 L/min para os tratamentos com as membranas de 150, 30 e 10 kDa. Considerando que as porcentagens de rejeição de proteínas, sólidos totais, DQO e cor não diferiram entre T2 e T3, sugere-se o uso da membrana de 30 kDa para promover a redução de matéria orgânica do efluente resultante do processamento industrial de tilápias, já que, nessa porosidade, ela apresenta maior velocidade de escoamento e menor ocorrência de entupimentos que a membrana de 10 kDa. Apesar de não sofrer entupimento e apresentar uma filtração mais rápida, a rejeição de proteínas e de DQO alcançada com a membrana de 150 kDa (T1) não foi significativa ($p > 0,05\%$).

Um problema encontrado no uso da tecnologia de membranas é o entupimento, que diminui a velocidade de escoamento e requer operações de limpeza frequentes, o que pode dificultar seu uso em escala industrial em função do aumento no tempo de tratamento e na mão de obra. No entanto, esse não deve ser considerado um impeditivo para o uso da técnica, uma vez que um ciclo de limpeza ácido/base é capaz de recuperar a permeabilidade das membranas (Afonso; Borquez, 2002b; Afonso *et al.*, 2004) e

pode ser planejado durante o tratamento, conforme realizado neste estudo.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 430 (Brasil, 2011), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores desde que obedecem a algumas condições e padrões. O efluente *in natura* já se enquadrava na legislação quanto a temperatura (inferior a 40°C), pH (entre 5 a 9), nitrogênio total (até 1,27 mg/L) e nitrito (até 1 mg/L). O uso de filtração por membranas permitiu o atendimento aos padrões de materiais flutuantes, porém, o teor de óleos e graxas resultantes em todos os tratamentos ainda esteve acima do permitido para o lançamento do permeado em águas doces (até 0,05 g/L).

Cristovão *et al.* (2014) testaram o uso das operações de sedimentação, coagulação/floculação e flotação por ar dissolvido no tratamento primário de efluente industrial de pescado enlatado e concluíram que a sedimentação por 1,5 h foi suficiente para atingir as máximas remoções de óleos e graxas e sólidos totais. Portanto, uma possibilidade para aumentar a remoção de óleos e graxas do efluente estudado, de modo a fazê-lo alcançar o padrão para lançamento é combinar a tecnologia de membranas com operações preliminares tais como sedimentação ou flotação. Essas operações, além de serem simples e eficientes, não requerem a utilização de produtos químicos, permitindo o aproveitamento das substâncias recuperadas, por exemplo, em formulações de ração animal (González, 1996). A combinação da tecnologia de membranas para o tratamento de efluentes de indústria de pescado com outros processos físicos ou bioquímicos permite a obtenção de produtos valiosos com alto grau de pureza e pode até mesmo alcançar a obtenção de água para reciclagem (Shrinivass; Sharma, 2010).

Outra possibilidade para aumentar a eficiência da remoção da carga poluente do efluente da indústria de pescado é combinar filtrações com membranas de porosidades decrescentes, como fizeram Afonso; Borquez (2002b), que utilizaram microfiltração seguida de nanofiltração para tratar o efluente de indústria de farelo de peixe. De acordo com Muro *et al.* (2012), um pré-tratamento bem escolhido e a seleção adequada da configuração da membrana

são fundamentais para maximizar a remoção de substâncias dos resíduos industriais.

Novas investigações deverão ser conduzidas focando o uso de operações adicionais ou combinações de membranas de porosidades diferentes com o objetivo de melhorar a remoção da carga poluente do efluente de indústria de processamento de tilápias e, mais além, buscando a recuperação de compostos de interesse econômico, tais como peptídeos com atividades biológicas.

4 CONCLUSÕES

As filtrações com membranas de 10 e 30 kDa reduziram as porcentagens de proteínas, sólidos totais, DQO e cor do efluente de processamento de pescado, porém, a cor e o teor de óleos e graxas dos permeados resultantes ficaram acima do permitido para o descarte.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Processo 2015/25853-1) pelo auxílio financeiro e à CAPES pela bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

1. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Ed. American Public Health Association, Washington, 2005.
2. Afonso, M.D., Borquez, R. *Desalination*, 2002, 142, 29. a
3. Afonso, M.D., Borquez, R. *Desalination*, 2002, 151, 131. b
4. Afonso, M.D., Ferrer, J., Borquez, R. *Trends Food Sci. Technol.*, 2004, 15, 506.
5. BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura. *Boletim estatístico da pesca e aquicultura: Brasil 2010*. Brasília: Ministério da Pesca e Aquicultura, 2012.
6. BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, DF, maio de 2011.
7. BRASIL. Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, DF, junho de 1986.
8. Casani, S., Rouhany, M., Knöchel, S. *Water Res.*, 2005, 39, 1134.

9. Cristovão, R.O. Botelho, C.M.S., Martins, R.J.E., Boaventura, R.A.R. *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinforma.*, 2012, 2, 237.
10. Cristovão, R.O. Botelho, C.M.S., Martins, R.J.E., Loureiro, J. M.; Boaventura, R.A.R. *Water Resour Ind.*, 2014, 6, 51.
11. FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *The State of world fisheries and aquaculture: contributing to food security and nutrition for all*. Roma: FAO, 2016.
12. FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *The state of world fisheries and aquaculture. Opportunities and challenges. Part one - World review of fisheries and aquaculture*. Roma: FAO, 2014.
13. FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Incrementar o consumo e o comércio inter-regional de pescado pode contribuir para a luta contra a fome na América Latina e Caribe*. Roma: FAO, 2013.
14. Giordano, G. *Tratamento e controle de efluentes industriais*. [http://www.ufmt.br/esa/Modulo II Efluentes Industriais/Apost EI 2004 1ABES Mato Grosso UFMT2. pdf](http://www.ufmt.br/esa/Modulo%20II%20Efluentes%20Industriais/Apost%20EI%202004%201ABES%20Mato%20Grosso%20UFMT2.pdf). 2004.
15. González, J. P. *Wastewater treatment in the fishery industry*. FAO Fisheries technical paper – 355. Roma: FAO, 1996.
16. Ghiggi, F.F. *Tratamento de águas para consumo doméstico com membranas de ultrafiltração*. Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento de Engenharia Química. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2011
17. Habert, A.C.; Borges, C.P.; Nobrega, R. *Processos de separação por membranas*. Rio de Janeiro: E-papers. 2006.
18. Jirka, A.M., Carter, M.J., *Anal. Chem.*, 1975, 47, 1397.
19. Kuca, M.; Szaniawska, D. *Desalination*, 2009, 241, 227.
20. Muro, C.; Riera, F.; Díaz, M. C. Membrane separation process in wastewater treatment of food industry. In: Valdez, B. (Ed.). *Food Industrial Processes – methods and equipment*. Rijeka: Intech. 2012. 253.
21. Rodrigues, L. M.; Ferraciolli, V. D.; Luiz, D. B.; Naval, L. P. *Rev. Ambient. Água*,

- 2017, 12, 730.
22. Shrinivas, B. D.; Sharma, R. *Clean Technol.*, 2010, 368.

Equação 1

$$\text{Rejeição (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Concentração do componente no permeado}}{\text{Concentração do componente no efluente in natura}} \right) \times 100$$

Tabela 1 - Médias e desvios padrões dos parâmetros físico-químicos do efluente in natura (EN) e do permeado resultante das filtrações (M1, M2 e M3) e suas respectivas porcentagens de rejeição

Parâmetro	EN	M1	M2	M3
pH	7,27 ± 0,42	7,02 ± 0,51	6,95 ± 0,77	7,62 ± 0,93
Nitrogênio Total (mg/L)	1,06 ± 0,03 ^a	0,134 ± 0,035 ^b (87,32)	0,122 ± 0,025 ^b (87,48)	0,131 ± 0,043 ^b (87,54)
Proteína (%)	0,26 ± 0,06 ^a	0,18 ± 0,05 ^{ab} (31,08)	0,11 ± 0,02 ^b (56,28)	0,12 ± 0,04 ^b (51,81)
Óleos e graxas (g/L)	0,46 ± 0,26	0,31 ± 0,02 (32,33)	0,23 ± 0,17 (49,46)	0,19 ± 0,13 (59,93)
Sólidos fixos (g/L)	1,18 ± 0,21	1,06 ± 0,05 (9,77)	1,00 ± 0,12 (15,21)	0,97 ± 0,16 (17,62)
Sólidos totais (g/L)	3,99 ± 0,33 ^a	2,27 ± 0,23 ^b (43,13)	1,99 ± 0,28 ^b (49,87)	2,01 ± 0,94 ^b (49,64)
Nitrito (mg/L)	0,41 ± 0,05 ^a	0,096 ± 0,05 ^b (76,57)	0,06 ± 0,008 ^b (84,21)	0,06 ± 0,03 ^b (83,97)
DQO (mg.L⁻¹)	1854,67 ± 139,3 ^a	1199,83 ± 157,0 ^{ab} (35,30)	1089,5 ± 384,9 ^b (41,26)	1089,33 ± 370,5 ^b (41,27)
Cor (mg Pt/L)	873 ± 69,31 ^a	240,5 ± 28,51 ^b (72,51)	212,67 ± 72,95 ^{bc} (75,64)	77 ± 10,58 ^c (91,17)

M1- membrana de 150 kDa; M2-membrana de 30 kDa; M3- membrana de 10 kDa

^{a,b,c}Médias seguidas de letras diferentes, na linha, diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

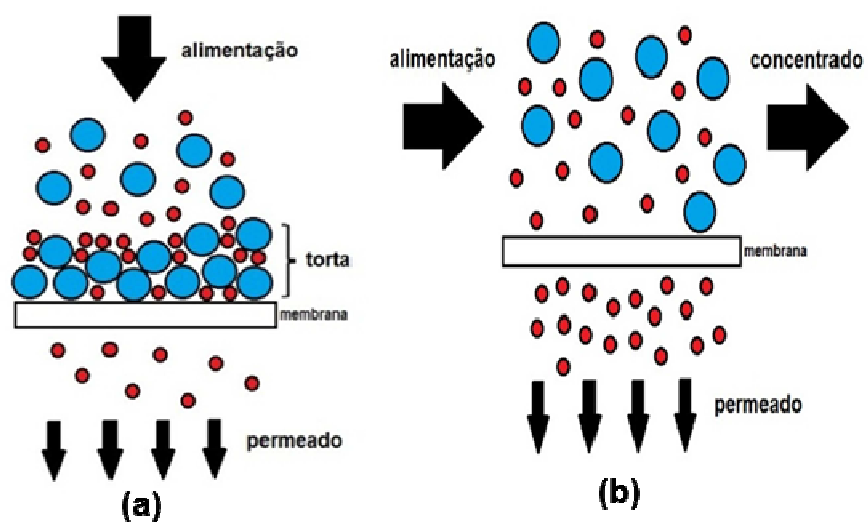


Figura 1. Tipos de filtração por membranas (a) frontal (b) tangencial. (Fonte: Ghiggi, 2011).



Figura 2. Vista do tanque de lavagem dos filés, de onde foi coletado o efluente utilizado nos experimentos.

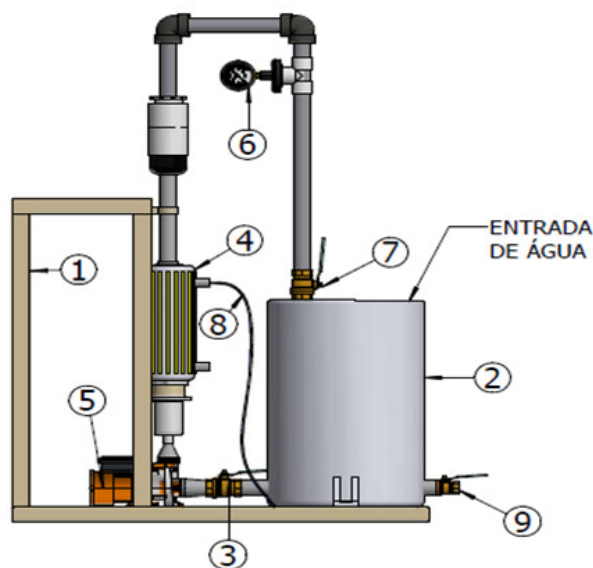


Figura 3. Esquema do sistema de filtração tangencial utilizado no experimento. 1) alça para movimentação; 2) tanque de alimentação; 3) válvula controladora de vazão 1; 4) membrana; 5) bomba de alimentação; 6) manômetro; 7) válvula controladora de vazão 2; 8) saída do permeado; 9) saída do retentado.

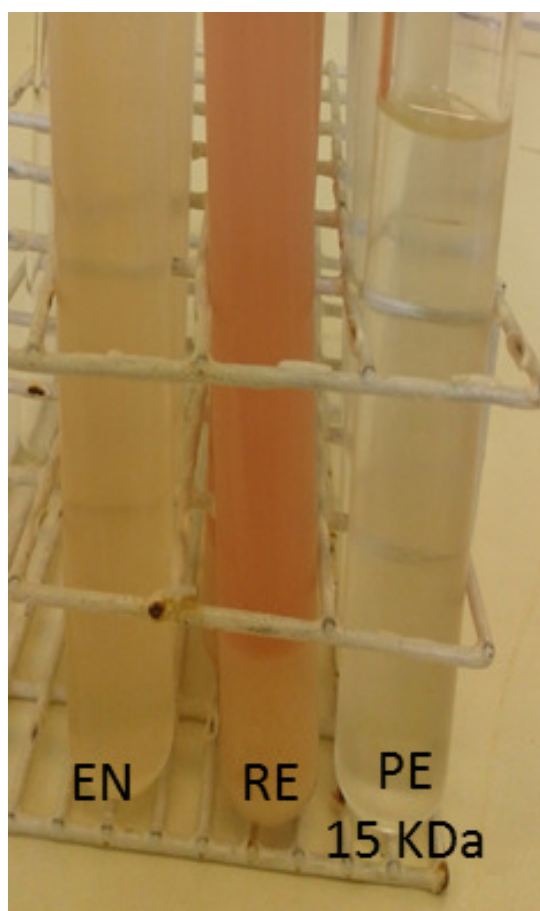


Figura 4. Aspectos do efluente antes e após a filtração tangencial com membrana de 15 kDa. EN: efluente *in natura*, não filtrado; RE: retentado obtido após a filtração; PE: permeado obtido após a filtração.



NEUROIDENTIFICAÇÃO COM AUTOCORREÇÃO NEURAL PARA GARANTIR A OPERAÇÃO DO CICLO ATUAL DO MOTOR ELÉTRICO COM AS CARACTERÍSTICAS ESTÁTICAS E DINÂMICAS DESEJADAS



NEUROIDENTIFICATION WITH Neuro-Self Tuning TO ENSURE THE OPERATION OF THE CURRENT LOOP OF THE ELECTRIC DRIVE WITH THE DESIRED STATIC AND DYNAMIC CHARACTERISTICS

НЕЙРОИДЕНТИФИКАЦИЯ С НЕЙРОСАМОНАСТРОЙКОЙ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАБОТЫ ТОКОВОГО КОНТУРА ЭЛЕКТРОПРИВОДА С ЖЕЛАЕМЫМИ СТАТИЧЕСКИМИ И ДИНАМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

BUYANKIN, Viktor M.¹

¹Bauman Moscow State Technical University 105005, 5 Second Baumanskaya Street, Moscow – Russian Federation

Corresponding author
e-mail: viktor-buyankin@yandex.ru

Received 21 March 2018; received in revised form 01 May 2018; accepted 10 May 2018

RESUMO

A síntese de reguladores neurais para sistemas de controle de acionamentos elétricos é considerada no artigo. O trabalho estável e as características da aplicação de reguladores neurais em circuitos fechados são analisados. Neuro-reguladores se auto-ajustam ao mudar os parâmetros do objeto de controle. As informações sobre a mudança nos parâmetros do objeto de controle são comparadas com as características ótimas desejadas do modelo de referência e os sinais de treinamento são gerados para os neuroreguladores, que fornecem as características estáticas e dinâmicas ótimas necessárias do acionamento elétrico.

Palavras-chave: *neuroregulador, síntese, materiais, treinamento, inteligência artificial.*

ABSTRACT

The synthesis of neural regulators for control systems of electric drives is considered in the article. The stable work and features of the application of neural regulators in closed circuits are analyzed. Neuro-regulators self-adjust when changing the parameters of the control object. Information on the change in the parameters of the control object is compared with the optimal desired characteristics of the reference model, training signals are generated for the neuroregulators, which provide the necessary optimal static and dynamic characteristics of electric drive.

Keywords: *neuroregulator, synthesis, materials, training, artificial intelligence.*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматривается синтез нейрорегуляторов для систем управления электроприводами. Проанализирована стабильная работа и особенности применения нейрорегуляторов в замкнутых цепях. Нейрорегуляторы самонастраиваются при изменении параметров объекта управления. Информация об изменении параметров объекта управления сравнивается с оптимальными желаемыми характеристиками эталонной модели, генерируются сигналы обучения для нейрорегуляторов, которые обеспечивают необходимые оптимальные статические и динамические характеристики привода.

Ключевые слова: *нейрорегулятор, синтез, материалы, обучение, искусственный интеллект.*

INTRODUCTION

The architecture of the neural network plays an important role in the effectiveness of training. The dimension of the input and output layers of the neural network is determined from the conditions of the problem or training sample.

As it was proved in (Uglov *et al.*, 2007), with the help of a three-layer neural network it is possible to approximate any function with arbitrarily given accuracy. The accuracy of the approximation depends on the number of neurons in the hidden layer. The greater the number of neural elements in the hidden layer, the greater the accuracy.

Control of the technical condition of the product in the process of diagnosis is carried out with the help of neural predictors (Uglov *et al.*, 2007). A neural predictor is a mathematical model based on an artificial neural network that predicts the output state vector of a product by its prehistory one step forward (Wang and Hong, 2000). To use the neural predictor, it must be trained on the data obtained during the diagnosis of a serviceable product when it operates in various dynamic modes. In training, the neural network approximates the functional dependence between the input signals X and the output signals Y (Cho, 2016).

As an example (Masalimov and Munasypov, 2017), for the input signals, the voltages on the windings, the angular velocity and the resistance moment received in the ins from the sensors, and additionally the same signals delayed for some time, act (Gholamiand Sotskov, 2014). The output signal is the predicted one-step electric current in the winding (Buyankin and Rusakov, 2004).

After training, the neural predictor connects to the object of diagnosis. The prediction accuracy of the predictor depends on the training time, the amount and quality of training samples (Buyankin and Rusakov, 2004).

When the correct object of diagnosis (motor) output signal predictor almost coincides with the actual measured current, and in the event of a fault occurs mismatch Δ (Kondrat'ev and Tyumentsev, 2013). The size and sign of misalignment, as well as the rate of change in the value of misalignment, can diagnose the

technical condition of the product (Fessant *et al.*, 1996).

Forecasting of the state of OD is carried out on the same principle as the formation of a training sample (Wang and Hong, 2000; Pu and Xu, 2001; Liao *et al.*, 2008; Wu and Feng, 2017; Yamada, 2010). There are two possibilities: one-step and multi-step forecasting (Yousif *et al.*, 2015). One-step forecasting is used for short-term forecasts. This forecast is carried out only for the required time interval (mileage), for this purpose the real technical condition of OD is used (taken into account), not the predicted value, for the realization of the forecast at the next step (Kondo C. and Kondo T., 2009; Fessant *et al.*, 1996; Lee, 2001; Sen-linand Meiqin, 2005; El Shazly M. R. and El Shazly H., 1999).

MATERIALS AND METHODS

Multistage forecasting is used to implement long-term forecasting and is intended to determine the basic pattern of changes in the technical condition of the product, for a certain period of time in the future. Thus the forecasting system uses the received (output) data for the established time intervals (runs). Suppose the system has learned to recognize the technical condition of the product at a certain time interval (mileage). The system then predicted the technical condition of the product (OD) at the next time interval of interest to the researcher, when the last of the known images were submitted to its input. After that, the system makes further forecasting and the next image received by the system is submitted to the input. The last element of this image in the specified work interval (mileage) of the item is the forecast of the system.

The proposed method of predicting the technical condition of the product on the basis of the mathematical apparatus of artificial neural networks allows obtaining performance by parallelizing the flows of processing diagnostic information and improving the reliability of the forecast.

RESULTS AND DISCUSSIONS:

Let us consider a single-circuit electric motor current circuit control system which is presented in Fig. 1.

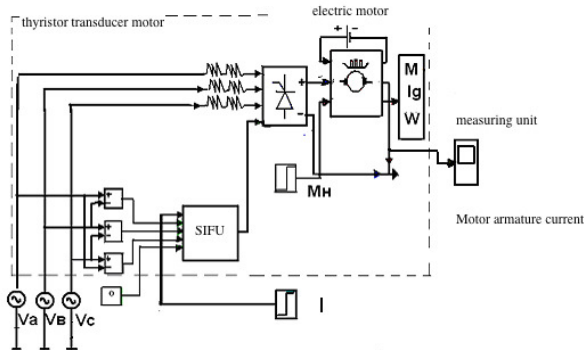


Figure 1. A functional diagram of electric motor current control in MATLAB environment

The real work of the electric drive shown in Fig. 1 can only be described approximately by a system of linear and nonlinear equations (Buyankin and Rusakov, 2004):

The equation of the field winding (Eq. 1):

$$u_B = L_B \frac{di_B}{dt} + r_B i_B \quad (\text{Eq. 1})$$

The equation of the field winding (Eq. 2):

$$u_A = L_A \frac{di_A}{dt} + r_A i_A + e_A \quad (\text{Eq. 2})$$

The equation of moments on the motor shaft (Eq. 3):

$$J \frac{d\omega_m}{dt} = M - M_H \quad (\text{Eq. 3})$$

The equation for thyristor Converter (Eq. 4):

$$\begin{aligned} \Phi_B &= k_\phi i_B, \\ e_A &= k_g \omega_m \Phi_B, \\ M &= k_m i_A \Phi_B, \\ U_Z &= U_m (1 + \cos(\alpha)) / 3.14 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 4})$$

where,

U_B voltage in the excitation winding,

i_B excitation current,

r_B active resistance of the field winding,

L_B coil inductance,

Φ_B the magnetic flux of the field winding,

U_A armature voltage,

i_A armature current,

e_A are EMF anchors

r_A the resistance of the armature,

L_A the inductance of the armature,

J moment of inertia,

W frequency of motor rotation,

M motor torque,

M_H load torque,

k_s the ratio of the EMF of the motor,

k_m moment coefficient of the motor,

U_m the amplitude of the voltage,

α the angle of firing of the thyristors.

The transient can determine the parameters of the current circuit and obtain a differential expression of the output current signal of the motor (Eq. 5).

$$I_{A_k} = F_0 [U_k + U_{k-1} + U_{k-2} + \dots + U_{k-n}] \quad (\text{Eq. 5})$$

Developed a neural network to the identification operation current loop of the motor and provide training of the neural network

scheme depicted in Fig. 2. The neural network has four neurons in the input layer and one neuron in the output.

Equations SP neuroregulator have the following form:

$YN_1 = YN_0 * Z^{-1}$ – The output signal of the neural network, delayed for one clock cycle (Eq. 6):

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= XN_0 * w_{11} + YN_1 * w_{12} + b_{11} \\ y_2 &= XN_0 * w_{21} + YN_1 * w_{22} + b_{12} \\ y_3 &= XN_0 * w_{31} + YN_1 * w_{32} + b_{13} \\ y_4 &= XN_0 * w_{41} + YN_1 * w_{42} + b_{14} \\ y_{11} &= purelin(y_1) \\ y_{12} &= purelin(y_2) \\ y_{13} &= purelin(y_3) \\ y_{14} &= purelin(y_4) \end{aligned} \right\} \quad (\text{Eq. 6})$$

Equations of the first neuron input layer (Eq. 7):

$$y_{222} = W_{21} * y_{11} + W_{22} * y_{12} + W_{23} * y_{13} + W_{24} * y_{14} + B_{21} \quad (\text{Eq. 7})$$

Equations of the second output layer of neurons (Eq. 8):

$$YN_0 = purelin(y_{222}). \quad (\text{Eq. 8})$$

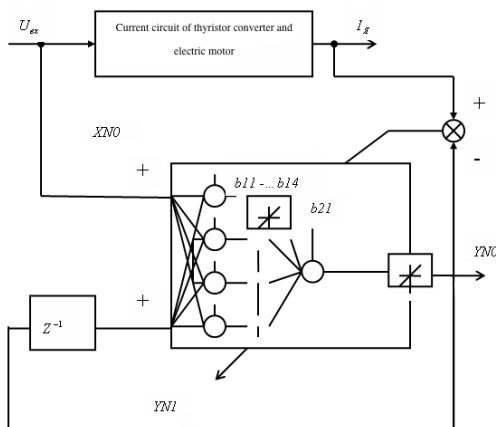


Figure 2. Training Scheme of the neural network

As a result, after training, the transition process of the neural network with the required specified accuracy repeats the transition process of the nonlinear system of the thyristor

Converter and motor, that is, completely copes with the task of identification.

We will neurosemantics current loop of the drive. The block diagram of the circuit neuro-self tuning unit with near identical shown in Fig. 3.

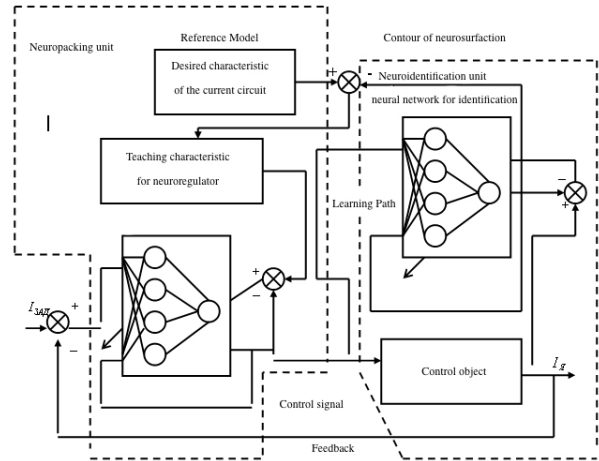


Figure 3. Block diagram of neuro-self tuning circuit

Contour neuro-self tuning consists of the reference model with the desired characteristics of the current loop. The desired output signal is described by the following difference equation (Eq. 9):

$$I_{Ag_k} = Fg[Iz_k + Izg_{k-1} + Izg_{k-2} + \dots + Izg_{k-n}] \quad (\text{Eq. 9})$$

Data block near identical data is compared with the reference model, by comparing obtained signals learning to neuro regulator.

Neuro-regulator has an integrally proportional structure to perform the role of compensation of electromagnetic time of the motor, which significantly improves the static and dynamic characteristics of the current circuit.

Equations SP neuroregulator have the following form:

The signal at the input of the neural network (Eq. 10):

$$IZ = XN0 \quad (\text{Eq. 10});$$

The signal at the entrance of the neural network, delayed by one stroke (Eq. 11):

$$XN1tk = XN0tk * Z^{-1} \quad (\text{Eq. 11})$$

The signal at the output of the neural network, delayed for one clock cycle (Eq. 12):

$$YN1tk = YN0tk * Z^{-1} \quad (\text{Eq. 12})$$

Equations of the first input layer (Eq. 13):

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= XN0tk * w_{11} - XN1tk * w_{12} + YN1tk * w_{13} + b_{11} \\ y_2 &= XN0tk * w_{21} - XN1tk * w_{22} + YN1tk * w_{23} + b_{12} \\ y_3 &= XN0tk * w_{31} - XN1tk * w_{32} + YN1tk * w_{33} + b_{13} \\ y_4 &= XN0tk * w_{41} - XN1tk * w_{42} + YN1tk * w_{43} + b_{14} \\ y_{11} &= \text{purelin}(y_1) \\ y_{12} &= \text{purelin}(y_2) \\ y_{13} &= \text{purelin}(y_3) \\ y_{14} &= \text{purelin}(y_4) \end{aligned} \right\} (\text{Eq.13})$$

Equations of the second output layer (Eq. 14):

$$\left. \begin{aligned} y_{222} &= W_{21} * y_{11} + W_{22} * y_{12} + W_{23} * y_{13} + W_{24} * y_{14} + B_{21} \\ YN0tk &= \text{purelin}(y_{222}) \end{aligned} \right\} (\text{Eq. 14})$$

The work of the neuroregulator is described by a difference expression (Eq. 15):

$$U_k = U[E_k + E_{k-1} + E_{k-2} + \dots + E_{k-n}] (\text{Eq. 15})$$

where

$$\begin{aligned} E(k) &= I_z(k) - I_{\mathcal{A}}(k) \\ E(k-1) &= I_z(k-1) - I_{\mathcal{A}}(k-1) \\ E(k-2) &= I_z(k-2) - I_{\mathcal{A}}(k-2) \\ &\dots \\ E(k-n) &= I_z(k-n) - I_{\mathcal{A}}(k-n) \end{aligned}$$

The different parameters of the motor (different inductors) were obtained by the family educational characteristics of neuroregulator.

As a result of neuroregulator training, the current circuit with neuro-self tuning has a transient process coinciding with the desired transient process of the reference model. When

changing the parameters of a nonlinear system of thyristor Converter and the motor unit near identical keeps track of these changes when comparing with the parameters of the reference model creating a new training feature for neuroregulator and at the end of the transition process current loop remains as before without any changes coincident with the desired Fig.4.

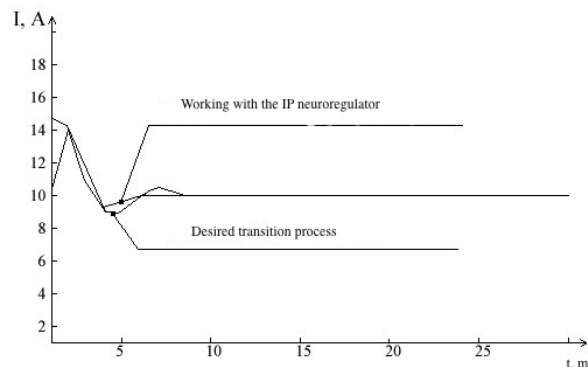


Figure 4. The transients of the armature current of the electric motor in a current loop

Thus, the control system with neuro-identification with neuro-self tuning and neuroregulator provides the current circuit with the desired static and dynamic characteristics despite changes in the parameters of the motor.

CONCLUSIONS:

Traditional control methods based on classical concepts of automatic control theory for linear systems have achieved sufficient perfection so far. In principle, using, for example, modal control methods or subordinate control systems, it is possible to synthesize systems that provide a high quality of both static and dynamic control indicators of electric drive coordinates. In the analytical synthesis of parameters of such systems are widely used matrix, root, topological methods, which have received significant development in recent years.

However, this control requires the introduction of external feedbacks for most of the coordinates of the actuator. This not only complicates the system but also makes it difficult to implement it when it is necessary to have information about hard-to-measure coordinates, such as, for example, the elastic moment in a certain kinematic connection. The use of

observers to measure such coordinates significantly complicates the electromechanical system. Another disadvantage of such systems may be the inability to implement the synthesized control laws for various reasons.

Obviously, to eliminate the above shortcomings could be the introduction into the system of a non-linear regulator, which had at the entrance information on the easily measured one or more coordinates and would provide the required control of the electric drive. Such regulators may include neuro-controllers-technical devices built on the basis of artificial neural networks of different organizations, which can be implemented using different hardware or firmware.

As shown by earlier studies, for the realization of closed control systems with a neural network to control a DC motor sequential excitation is enough one feedback on motor speed, with the discretization of a pure delay unit. In these works, the mechanical part of the electric drive was represented by a one-mass design scheme. However, in the real drive system kinematic constraints are not perfectly rigid and therefore the performance of an electromechanical system as a single-mass can lead to significant errors. Elastic elements can cause resonance modes, the appearance of large dynamic overloads in the elements of the electric drive, the development of fatigue phenomena and failures. If the synthesis of the system does not take into account the elastic kinematic connection, it can lead to differences in the nature of the movement of the Executive body and the motor shaft from the design, that is, to a violation of the specified operating mode of the mechanism. Thus there is a problem of synthesis of neural network control system of the two-mass electromechanical system with a sequential excitation motor.

REFERENCES:

- Buyankin V. M.; Rusakov V. M.; Influence of external disturbing influences on the accuracy of the microprocessor electric drive. *Bulletin of Bauman MGTU*. **2004**, 2, 54.
- Buyankin V. M.; Rusakov V. M.; Research of static and dynamic accuracy of microprocessor electric drive. *Bulletin of Bauman MGTU*. **2004**, 2, 52.
- Cho M. W.; Neural network regulation driven by autonomous neural firings. *J Korean Phys Soc*. **2016**, 69, 107-112.
- El Shazly M. R.; El Shazly H.; Forecasting currency prices using a genetically evolved neural network architecture. *Int Adv Econ Res*. **1999**, 5, 148.
- Fessant F.; Bengio S.; Collobert D.; On the prediction of solar activity using different neural network models. *Ann Geophys*. **1996**, 14, 20-26.
- Gholami O.; Sotskov Y. N.; Erratum to: "A neural network algorithm for servicing jobs with sequential and parallel machines". *Autom Remote Control*. **2014**, 75, 1716.
- Kondo C.; Kondo T.; Revised GMDH-type neural network algorithm self-selecting optimum neural network architecture. *Artif Life Robot*. **2009**, 14, 519-523.
- Kondrat'ev A. I.; Tyumentsev Y. V.; Application of neural networks for the design of flight control algorithms. II Adaptive tuning of neural network control law. *Russ Aeronaut (Iz VUZ)*. **2013**, 56, 257-265.
- Kondrat'ev A. I.; Tyumentsev Y. V.; Application of neural networks for synthesizing flight control algorithms. I neural network inverse dynamics method for aircraft flight control. *Russ Aeronaut (Iz VUZ)*. **2013**, 56, 135-144.
- Lee H. K. H.; Model Selection for Neural Network Classification. *J Classif*. **2001**, 18, 227-243.
- Liao X.; Zhang Y.; Yang S.; Lin C.; Research on fault location technology based on BP neural network in DWDM optical network. *Optoelectron Lett*. **2008**, 4, 452-455.
- Masalimov K. A.; Munasypov R. A.; Neural-network diagnostics of electrochemical machining. *Russ Eng Res*. **2017**, 37, 817-820.
- Pu Z.; Xu D.; Global Attractivity and Global Exponential Stability for Delayed Hopfield Neural Network Models. *Appl Math Mech*. **2001**, 22, 711-716.

14. Sen-lin Z.; Mei-qin L.; Stability analysis of discrete-time BAM neural networks based on standard neural network models. *J Zhejiang Univ A*. **2005**, *6*, 689-696.
15. Uglov J.; Jakaite L.; Schetinin V.; Maple C.; Comparing Robustness of Pairwise and Multiclass Neural-Network Systems for Face Recognition. *EURASIP J Adv Signal Process* (**2007**), doi:10.1155/2008/468693.
16. Wang B.-Z.; Hong J.; Artificial Neural Network Models for the Gap Discontinuities in Stripline Circuits. *Int J Infrared Millimeter Waves*. **2000**, *21*, 677-688.
17. Wu Y.; Feng J.; Development and Application of Artificial Neural Network. *WirelPersCommun*(**2017**), doi:10.1007/s11277-017-5224-x.
18. Yamada T.; Transformation of neural network weight trajectories on a 2D plane for a learning-type neural network direct controller. *Artif Life Robot*. **2010**, *15*, 413-416.
19. Yousif N.; Mace M.; Pavese N.; Borisyuk R.; Nandi D.; Bain P.; A network model of neural activity in essential tremor. *BMC Neurosci* (**2015**), doi:10.1371/journal.pcbi.1005326.



TECNOLOGIA DE INDUÇÃO NA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO DE ALTA VISCOSIDADE NO CAMPO DE TAZOVSKOYE

INDUCTION TECHNOLOGY IN HIGH-VISCOSITY OIL PRODUCTION AT TAZOVSKOYE FIELD



ИНДУКЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ВОПРОСАХ ДОБЫЧИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ ТАЗОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

KONESEV, Sergey Gennadyevich^{1*}; KHLIUPIN, Pavel Aleksandrovich¹; GREB, Andrey Vladimirovich¹; KONDRATIEV, Eduard Yurievich¹

¹ Ufa State Petroleum Technological University, zip code 450062, 1 Kosmonavtov str., Ufa, Privolzhskiy Federalnyy Okrug, Respublika Bashkortostan, Russia

* Corresponding author

e-mail: KonesevSG@yandex.ru

Received 12 March 2018; received in revised form 11 May 2018; accepted 11 May 2018

RESUMO

O artigo aborda os métodos de produção de petróleo viscoso e de alta viscosidade que também são relevantes para o campo de condensado de óleo e gás de Tazovskoye. As zonas afetadas pelo calor foram identificadas para garantir o desenvolvimento mais eficaz do campo de petróleo viscoso e de alta viscosidade. Estudos e resultados de pesquisas de patentes têm sido usados para determinar quatro métodos térmicos mais eficazes de controle de propriedades reológicas de alta viscosidade: aquecimento local, aquecimento por co-corrente, aquecimento de estágio local e aquecimento co-corrente local. Os sistemas térmicos existentes para a implementação destes métodos térmicos foram analisados e os sistemas eletrotérmicos baseados na tecnologia de indução foram escolhidos. A eficiência da tecnologia de indução é devido a uma alta gama de fluxo térmico formado e implementação de dois modos: manutenção de temperatura e aquecimento de emergência. O aquecimento local pode ser assegurado por um aquecedor de indução no fundo da área da face ou um gerador de vapor elétrico de indução para a ação térmica não apenas na área da face, mas em toda a formação de produção. Um dispositivo de aquecimento foi proposto com base nos resultados da pesquisa de patentes de sistemas de aquecimento por indução para óleo de alta viscosidade. Um componente versátil operado por um ímã foi proposto como um corpo de aquecimento do sistema de aquecimento por indução.

Palavras-chave: Óleo de alta viscosidade, Aquecimento por indução, Corrente parasita, Eletrotécnica, Linha de fluxo, Tubulação de processo, Tanque.

ABSTRACT

The article addresses viscous and high-viscosity oil production methods that are also relevant to Tazovskoye oil-gas condensate field. Heat-affected zones have been identified to assure the most effective development of the viscous and high-viscosity oil field. Study and patent research results have been used to determine four most effective thermal methods of high-viscosity oil rheological properties control: local heating, cocurrent heating, local stage heating, and local cocurrent heating. Existing thermal systems for the implementation of these thermal methods have been analyzed and electrothermal systems based on induction technology have been chosen. The efficiency of induction technology is due to a high range of the thermal flow formed and implementation of two modes: temperature maintenance and emergency heating. Local heating may be ensured by an induction downhole heater of the face area or an induction electric steam generator for the thermal action not only on the face area, but the entire producing formation. A heating device has been proposed based on results of the patent research of induction heating systems for high-viscosity oil. A versatile magnet-operated component has been proposed as a heating body of the induction heating system.

Keywords: high-viscosity oil, induction heating, eddy current, electrotechnics, flowline, process pipeline, tank.

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрены способы добычи вязких и высоковязких нефтей, актуальные, в том числе, для разработки Тазовского нефтегазоконденсатного месторождения. Определены зоны теплового воздействия для обеспечения наиболее эффективного режима разработки месторождения с вязкой и высоковязкой нефтью. По результатам исследований и патентной проработки определены четыре наиболее эффективных тепловых метода регулирования реологических свойств высоковязкой нефти: локальный нагрев, попутный нагрев, локально-ступенчатый нагрев, локально-попутный нагрев. Проведен анализ существующих термических систем для реализации данных тепловых методов и сделан выбор в пользу электротермических систем на основе индукционных технологий. Эффективность применения индукционных технологий обусловлена высоким диапазоном формируемого теплового потока и реализации двух режимов: поддержания температуры и аварийного разогрева. При этом локальный нагрев может быть выполнен в виде индукционного скважинного нагревателя зоны забоя, либо индукционного электропарогенератора для теплового воздействия не только на зону забоя, но и на продуктовый пласт в целом. На основе результатов патентных исследований индукционных систем нагрева для высоковязких нефтей предложено устройство для реализации процесса нагрева. В качестве нагревательного элемента индукционной нагревательной системы предложен многофункциональный электромагнитный компонент.

Ключевые слова: высоковязкая нефть, индукционный нагрев, вихревой ток, электротехнологии, промысловый трубопровод, технологический трубопровод, резервуары.

INTRODUCTION

The relevance of abnormal oil production is conditioned by the promising nature of viscous and bituminous oil field development, which is evidenced by numerous treatises and developments of scientists from the countries that have proven reserves of abnormal oil (Konesev *et al.*, 2013b, c, d). Research and development of the devices is ongoing to facilitate viscous minerals extraction, their further transportation and processing. Many oil companies such as Gazprom JSC, LUKOIL JSC, Tatneft JSC, Bashneft JSC, etc. have viscous oil fields. Possession of such natural resources urges companies to fund research and development of technical solutions.

However, at the present stage of technology development, devices used in Russia to produce, pump and process viscous and high-viscosity oil have been borrowed from foreign countries such as Canada, Norway and US.

Analytical review of existing advanced recovery and oil preconditioning methods based on electrophysical systems has shown that these systems may be divided into three groups based on the area of influence: wellhead and surface field equipment, linear well portion, face with producing formation (Konesev and Sadikov, 2012; Konesev *et al.*, 2011a, b, 2014; Konesev, 2005; Makulov *et al.*, 2008, 2009).

MATERIALS AND METHODS:

Oil and gas producer Gazprom dobychaYamburg LLC has in as its asset a license area at Tazovskoye oil-gas condensate field (TOGCF) with reserves of high-viscosity oil with dynamic viscosity of up to 170 MPa·s. This oil complicates the processes of hydrocarbon production, preparation and transportation.

The authors use the data of Gazprom dobychaYamburg LLC on physical and chemical properties of the oil produced to assess efficiency of the fluid rheological properties control technology. Oil chemistry depends on a field to a large extent and it ranges from paraffin hydrocarbons to naphthene and asphaltene hydrocarbons containing cycloparaffin hydrocarbons. Oil viscosity is mainly affected by gum content (at TOGCF – 7.16%), with the freezing point of minus 25 °C.

Plot of fluid kinematical viscosity against temperature has been built based on the physical and chemical composition of the oil produced (fig. 1). The plot shows borders of the heated fluid state in dotted horizontal lines. It turns into high-viscosity oil at a fluid temperature of under 50 °C. In the temperature range of 50 to 80 °C, oil acquires the state typical of high-viscosity oil. This range is the optimal thermal regime for viscous oil production and pumping. At a temperature of over 80 °C, oil viscosity goes

down insignificantly, but it is accompanied with oil light fractionation and there is a risk of coking.

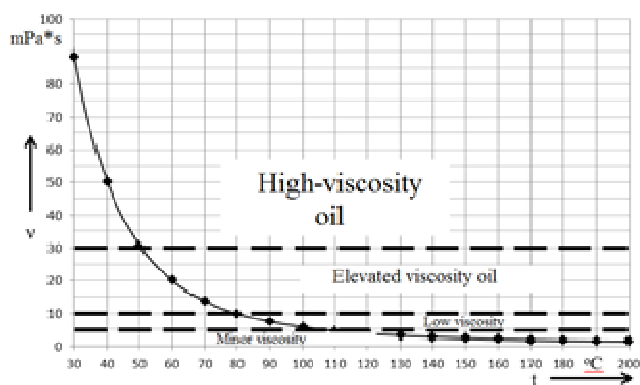


Figure 1. Kinematical viscosity dependence on temperature

Analysis results have been used to determine three focus areas for the design of technical solutions for the systems of thermal action on wellhead and field equipment, well, face and producing formation. The most effective, safe and energy-efficient heat formation and transfer systems are electrothermal systems that have been used in the oil industry since the middle of the last century. They include heating cables and constant and variable power tapes (self-adjusting), skin-systems for cocurrent temperature maintenance and industrial frequency induction systems.

Viscous and high-viscosity oil heating is subject to the temperature range and thermal action gradient, fire and industrial safety regulations. Existing heating systems have low energy efficiency and response rate; they do not yield efficient heat transfer and do not enable control over the heating process all through the facility. Besides, OGBAs require heating system operation in two major modes: emergency heating and temperature maintenance; thus, heating systems must have deep (10-15-fold) power adjustment (Thorat *et al.*, 2016; Pan *et al.*, 2012; Erikson *et al.*, 1990; Khlyupin, 2015). Fire and industrial safety of viscous and high-viscosity oil heat transfer at oil and gas complex facilities may be assured through the design and implementation of induction heating systems.

The methods and systems implemented using induction heating technology are discussed below.

2.1. Local face heating method and system

Several technical solution options are available:

- electric steam generator (ESG);
- induction downhole heater.

An induction downhole heater comprising a wellhead-assembled power and control unit, supply cable and heat exchanger down the hole is proposed for local heating. Compared to existing devices, induction downhole heater enables local fluid heating without interrupting the oil extraction process (Konesev *et al.*, 2013a).

Results of simulation analysis have been used to develop a local face heating system, which represents ESG. This device may be used for thermal treatment of high-viscosity oil producing formations, to re-establish formation's hydraulical connection with the well, enhance recovery of high-viscous oil formations, increase well debit and resume operation of non-commercial oil, natural gas, fresh, mineral and thermal water producers.

2.2. Local cocurrent heating method and system

The authors propose the method and induction heating system for its implementation. According to this method, heating is conducted to the scale formation depth using the heating system that comprises a line heating body as a running steel guide and a running supply core. Electric current is supplied to this core. This current is closed at the heating system's head to the line heating body. High-frequency electrical current is supplied to the supply core to affect the line heating body's metal with high-frequency field of the supply core. Electric current frequency is set at the lower threshold so that the penetration depth of the high-frequency field into the line heating body's metal is lower than its thickness. Primary heat release is arranged along the length of the line heating body by increasing the electric current frequency. Electric current is closed at the heating system's head between the line heating body and supply core with a locking dog. The locking dog is arranged on a ferromagnetic core. The temperature of the ferromagnetic core and its medium is controlled with the temperature sensor installed at the heating system's head and is adjusted by the control system in the required range when running the heating system. Next, after the heating system has been completely run into the

well, the heating control system puts the ferromagnetic core into the saturation mode and heat mainly releases along the length of the line heating body as the locking dog features decreasing dependence of resistance on saturation of its ferromagnetic core (Konesev *et al.*, 2015).

This method and its implementing device may be used for the preventive maintenance and repair of oil and gas producers and for the elimination of hydrate-wax plugs and maintenance of optimal thermal conditions in wells for the prevention and elimination of hydrate-wax and asphaltic resinous deposits on the inside of the tubing. The heating system proposed has broader functionality in terms of its application when removing DARP as it may be used to eliminate deposits with different fusing points. Enhanced reliability of the heating system is conditioned by a possibility to use magnetic materials that are stronger than ferrites.

2.3. Local stage heating method and system

The authors propose the method and induction heating system for its implementation that implies heating of the bottom-hole and linear portion of the tubing. The linear portion is heated with the local heaters that maintain the pumped fluid temperature in the range between DARP crystallization and oil emulsion coking temperature. Their location through the well is determined based on an operating procedure (Konesev *et al.*, 2016).

The proposed viscous fluid heating device to be used during oil field development comprises a heating system consisting of the bottom-hole zone heater, line heaters and control system. The bottom-hole zone heater and line heaters are local heating inductors arranged on the tubing throughout the length of the well and spaced according to an operating procedure.

In the method and its implementing device proposed, inductors are wrapped around the tubing, which ensures better magnetic coupling with the tubing compared to the lateral arrangement of the inductor. This inductor's arrangement ensures more effective absorption of the inductor-generated electromagnetic field by the tubing with resulting increase in the heating rate and heat efficiency. The required temperature conditions of well operation are ensured by the control system by way of

activating and deactivating inductors subject to operating practices. Besides, process controllability is enhanced by controlling the heat flow generated by each inductor. Since multiple inductors are engaged in operation with individual control enabled, installation has better controllability.

This method and its implementing device are to be used to heat borehole fluids, in particular, paraffin oil and high-viscosity mixtures directly in wells, to eliminate and prevent scale and plug formation in oil and gas producers and ensure rheological properties of viscous fluids.

RESULTS:

The team of authors have proposed a method of electrothermal stimulation of extended pipelines that implies pipeline heating using heating bodies designed as a versatile integrated electromagnetic component (VIEC) arranged on the pipeline. These heating bodies maintain the pumped fluid temperature in the range between DARP crystallization and pumped fluid coking temperature. Heating bodies are designed as two coiled conducting plates divided by an insulator. They are arranged on the pipeline and spaced according to temperature conditions and pumping operating procedure. Each heating body is additionally fitted with a switch connected to the end of the first and start of the second plate of the heating body.

The proposed device of electrothermal stimulation of extended pipelines comprises a power supply, control system, heating bodies arranged on the pipeline and designed as two coiled conducting plates divided by an insulator. They are arranged on the pipeline and spaced according to temperature conditions and pumping operating procedure. The positive pole of the power supply is connected to the start of the first plate of the heating body and the negative pole of the power supply is connected to the end of the second plate of the heating body. Each heating body is additionally fitted with a switch connected to the end of the first and start of the second plate of the heating body. Switches may be both controlled and uncontrolled by the control system.

Another design option is a device with the negative pole of the power supply and the end of the second plate of the heating body electrically connected to the pipeline.

Fig. 2 shows the induction heating system with heating bodies ($H\Theta_1 - H\Theta_n$): L_{cn} is the width of the n^{th} heating body (subject to the required local heating power), $L_{mc(n-1)}$ is the interval between the $(n-1)^{th}$ and n^{th} heating bodies (subject to the environmental heat output properties of pipeline section 1 between the $(n-1)^{th}$ and n^{th} heating bodies), where n is the total number of the heating bodies arranged on the pipeline 1, $K_1 - K_n$ are switches of the corresponding heating bodies. The heating process is controlled by control system 3, which determines switching frequency, and ИП 2 that sets the power value, to which heating bodies are charged. In case of an uncontrolled switch, the heating body is charged to the breakdown voltage equal to U_{zmax} , which is followed by electrical breakdown of the switch. Breakdown voltage of the uncontrolled switch is determined by required heat power.

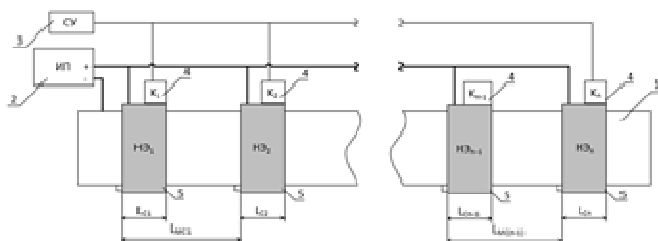


Figure 2. Induction heating system diagram

The device operates with an auxiliary main and may be powered by two wires from the positive and negative poles of the power unit. Another design option is a device with the negative pole of the power supply and the end of the second plate of the heating body electrically connected to the pipeline.

The device may operate with various control algorithms set by the control system and implement various thermal action modes subject to switching frequency of each heating body's switch.

The pumped fluid heating rate depends on the following parameters: fluid rate, electric power accumulated by the heating body, switching frequency and discharging circuit parameters.

The method proposed and its implementing device are to be used to heat viscous fluids, eliminate and prevent scale and plug formation in pipelines of various applications, in particular, directly in producers,

field and main oil lines and processing product lines. Besides, this device may be used at oil and gas, chemical, food industry facilities and other industries engaged in pipeline transportation of viscous fluids.

Thus, the method proposed and its implementing device may apply to oil and gas, chemical, food industry facilities and other industries engaged in pipeline transportation of viscous fluids.

The team of authors have proposed the device for viscous fluid transportation based on viscous oil induction heating (Konesev *et al.*, 2015). The device proposed comprises a carrier pipe, heat-insulating layer, heating body arranged on the pipe. The heating body is designed as two coiled conducting plates divided by an insulator. Each heating body's plate has outputs at the start and end of the plate brought out to a terminal block.

Another design option is a pipe with its terminal at the end of the second plate of the heating body electrically connected to the carrier pipe.

Fig. 3.a shows the pipe for viscous fluid transportation that comprises carrier pipe 1, heat-insulating layer 2, heating body 3, terminal block 4.

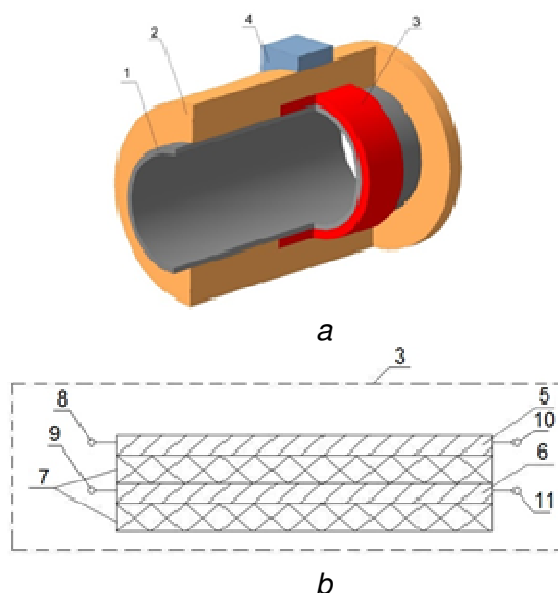


Figure 3. Elements of the induction heating system

a) pipe for viscous fluid transportation;

b) heating body (expanded view)

Fig. 3.b shows heating body 3 in expanded view that comprises two plates 5 and 6 divided by insulator 7. Each plate of the heating body has outputs 8,9 at the start and 10,11 at the end of the plate.

The pipe for viscous fluid transportation is made as follows: heating body 3 designed as conducting plates 5, 6 divided by insulator 7 is arranged on carrier pipe 1 (it is directly wrapped around the pipe or first wrapped around a cylinder-shaped frame and then slipped over the pipe). Outputs at the start 8, 9 and at the end 10, 11 of each conducting plate 5 and 6 are brought out to terminal block 4. Heat-insulating layer 2 is applied over carrier pipe 1 and heating body 3.

The pipeline comprising the pipes of the design described is assembled as follows. Adjacent pipe ends are connected; some pipes may be free of the heating body. Number and location of pipes with heating bodies are subject to an operating procedure.

Thus, heat losses during viscous fluid transportation are reduced thanks to the heat-insulating layer, efficiency of heat transfer to the carrier pipe is enhanced by the design and location of the heating body, assembly is made easier and more reliable due to an independent pipe and electrical connections and broader functionality is offered when designing pipelines with different viscous fluid transportation temperature conditions.

DISCUSSION:

Induction heating is traditionally used in the iron and steel industry for metal fusing, soldering and welding, base metal thermal treatment, shallow quenching. Outstanding scientists such as L. R. Neuman, A. V. Donskoy, N. M. Rodigin, A. B. Kuvaldin, V. B. Demidovich, S. A. Gorbakov, A. E. Slukhotskiy, N. P. Glukhanov, K. Z. Shepelyakovskiy, Yu. I. Blinov, V. V. Tsarevsky, S. V. Dzliev, M. N. Kudryash, G. I. Babat, A. M. Wineberg and others have made a major contribution to the study of theoretical and practical tasks in this field.

Compared to conventional induction heating, a focus on the study and settlement of tasks in fluid induction heating is lacking. Scientists A. N. Danilushkin, A. M. Batischev, D. A. Zinatulin, M. L. Strupinsky, N. N. Khrenkov, S. K. Zeman, S. G. Konesev, I. A. Makulov, Yu. A.

Nikitin and others are engaged in active research and settlement of practical tasks in this field.

The following enterprises are engaged in the development and industrial production of fluid induction heating systems in the Russian Federation and CIS: Gas-Project Engineering LLC, Ufa, Vikhr RDTB FSUE, Ufa, Induction Heater Factory LLC, Moscow, Special Systems and Technologies, Mytishchi, Siberian Engineering Machine Building Plant CJSC, Novosibirsk, Energodiagnostika Co. Ltd ERC, Ufa, etc.

CONCLUSIONS:

1. Use of electrophysical methods of thermal action in viscous fluid production, pumping and transportation is recognized as relevant. Analytical review of advanced recovery methods based on electrothermal systems shows that these systems are classified as follows in terms of their impact areas: wellhead zone, linear well portion and face area.

2. The following induction heating system design options have been proposed by the example of the well tubing: local, cocurrent, local cocurrent and local stage.

3. Considering increased complexity of installation and low operating reliability of concurrent and local cocurrent heating systems due to peculiarities of location of heating bodies for extended pipelines, the local stage heating method proposed by the authors is the most effective in terms of reliability, energy indicators and ease of installation.

4. A distinctive feature of the methods and devices designed is the use of VIEC as a heating body of the induction heating system, the operation algorithm of which is determined by the control system that adjusts switching frequency of each heating body, which, in its turn, determines the heating rate.

ACKNOWLEDGMENTS:

This article uses the materials of research work "Development of methods and devices of high-viscosity oil rheological proper-ties control based on energy-saving induction technology", contract No. 13/51/201 dated 12/08/2013 with Gazprom dobycha Yamburg LLC. Experimental

data has been obtained using the equipment provided by Energodiagnostika Co. Ltd Engineering Research Center.

REFERENCES:

1. Konesev, S. G.; Mavlitbayev, R. V.; Sadikov, M. R.; Kondratiev, E. Yu. *Russian patent 2569102* **11/20/2015**. *Bulletin 32*.
2. Konesev, S. G.; Kirillov, R. V.; Sadikov, M. R.; Kondratiev, E. Yu.; Khaziyeva, R. T. *Russian patent 2584137* **5/20/2016**. *Bulletin 14*.
3. Konesev, S. G.; Kirillov, R. V.; Khaziyeva, R. T.; Kondratiev, E. Yu. *Russian utility model 154768* **9/10/2015**. *Bulletin No. 25*.
4. Konesev, S. G.; Sadikov, M. R.; Magzyumov V. M. *Russian patent 2458853* **8/20/2012**. *Bulletin 23*.
5. Konesev, S. G.; Khlyupin P.A. *Current issues of science and education*, **2015**, 2. www.science-education.ru/122-21282, accessed August 2015.
6. Konesev, S. G.; Khlyupin, P. A. *Current issues of science and education* **2015**, 2. www.science-education.ru/122-21341, accessed August 2015.
7. Konesev, S. G.; Kirillov, R. V.; Kondratiev, E. Yu.; Sadikov, M. R.; Khaziyeva, R. T.; Khlyupin, P. A. *Oil and Gas Business: scientific and technical journal*. **2014**, 12, 4, 40-47.
8. Konesev, S. G.; Kondratiev, E. Yu.; Rizvanova, S. I. *Collected works of the I international (IV national) scientific and technical conference "Electric drive, electrotechnics, and industrial electric equipment"*. *Conference proceedings*. Oil and gas business, Ufa, 2013, 183-186. (2013a)
9. Konesev, S. G. Khaziyeva, R. T.; Khlyupin, P. A.; Kondratiev, E. Yu. *Oil and Gas Business: electronic scientific journal* **2013**, 5, 11. http://ogbus.ru/authors/KonesevSG/KonesevSG_1.pdf, accessed October 2014. (2013 b)
10. Konesev, S. G.; Khakimyanov, M. I.; Khlyupin, P. A.; Kondratiev, E. Yu. *Electrotechnical systems and complexes* **2013**, 21, 301-307. (2013 c)
11. Konesev, S. G.; Khlyupin, P. A. *Oil and Gas Business: scientific and technical journal* **2012**, 12, 3, 92-95.
12. Konesev, S. G. *Challenges and methods to ensure reliable and safe systems of oil, petroleum products, and gas transportation*. *Proceedings of the VI Congress of oil and gas producers of Russia: Abstracts of the research and practical conference*, 2005, 31-32.
13. Konesev, S. G.; Khlyupin, P. A.; Muslimov, K. I.; Kondratiev, E. Yu. *Electric drive, electrotechnics, and industrial electric equipment: Collection of studies of the I international (IV national) scientific and technical conference*. Oil and Gas Business: Ufa, 2013, 194-199. (2013 d)
14. Konesev, S. G.; Khlyupin, P. A. *Life safety*. **2012**, 7, 43-47.
15. Makulov, I. A.; Konesev, S. G.; Khlyupin, P. A. *Electric drive, electrotechnics, and industrial electric equipment: Collection of studies of the II national scientific and technical conference*. UGNTU: Ufa, 2009, 2, 21-25.
16. Makulov, I. A.; Mamayev, N. M.; Konesev, S.G. *Oil and Gas Business*, **2008**, 2. <http://www.ngdelo.ru/2008/2/75-79.pdf>.
17. Konesev, S. G.; Khlyupin, P. A.; Makulov, I.A.; Nikitin, Yu.A. *Russian patent 2417563* **4/27/2011**. *Bulletin 12*. (2011a)
18. Konesev, S. G.; Khlyupin, P. A.; Makulov, I. A.; Nikitin, Yu. A. **3/27/2011**. *Bulletin 9*. (2011b)
19. Thorat, S.; Thibodeau, C.; Collier, B.; Ngo, H. *Proc. IEEE Industry Applications Magazine*. **2016**, 23, 2, 62-73, doi: 10.1109/MIAS.2016.2600687.
20. Pan, Y.; Zhang, J.; Wang, X.; Yang, S. *IOSR Journal of Engineering*. **2012**, 2, 8, 39-44.
21. Erikson, C. J.; Lyons, J. D.; Rafferty, N. R.; Sandberg, C. *Proc. Industry Applications Society 37th Annu. Petroleum and Chemical Industry Conf.* 1990, 9-17.
22. Khlyupin, P. A. *Induction heating system for oil pipelines*. *PhD Thesis*, Ufa State Aviation Technical University, Ufa, 2015.



FÁRMACOS ANTI-HIPERTENSIVOS: AÇÃO NO ORGANISMO E A CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL



ANTI-HYPERTENSION DRUGS: ACTION IN THE ORGANISM AND ENVIRONMENTAL CONTAMINATION

DOSSA, Andressa Batista^{1*}; SILVA, Yara Patricia da².

^{1,2} Universidade de Passo Fundo, Faculdade de Química Bacharelado, Instituto de Ciências Exatas e Geociências, BR 285, São José, CEP99052-900, Passo Fundo – RS, Brasil
(fone: +55 5433168345)

* *Autor correspondente*
e-mail: 125581@upf.br

Received 12 February 2018; received in revised form 13 May 2018; accepted 14 May 2018

RESUMO

A Hipertensão Arterial Sistêmica é uma patologia ascendente que está sendo tratada cada vez mais através de medicamentos anti-hipertensivos. Os mais utilizados atualmente são: Enalapril, Captopril, Losartana, Propranolol, Atenolol, e, além destes, Furosemida e Hidroclorotiazida são prescritos, sendo utilizados como medicamento secundário. A utilização abusiva destes fármacos poderá gerar a contaminação dos recursos hídricos devido a excreção por meio da urina e a disposição inadequada destes fármacos após o prazo de validade. Além da conscientização ambiental na hora da disposição inadequada, o principal problema está nas estações de tratamento de esgoto, que não dispõem de recursos necessários para controlar a contaminação, sendo que, muitos fármacos ainda não são identificáveis pelos métodos atuais. Alguns estudos já confirmam essa contaminação, porém as pesquisas são recentes.

Palavras-chave: *pressão alta, Captopril, Enalapril, Atenolol, Losartana.*

ABSTRACT

Systemic Arterial Hypertension is an ascending pathology that is being treated more and more through antihypertensive drugs. The most commonly used are: Enalapril, Captopril, Losartan, Propranolol, Atenolol, and in addition, Furosemide and Hydrochlorothiazide are prescribed and are used as a secondary medicine. The abusive use may lead to contamination of water resources due to urine excretion and improper disposal of these drugs after the expiration date. In addition to environmental awareness at the time of inadequate disposal, the main problem is in sewage treatment plants that do not have the necessary resources to control contamination, and many drugs are not yet identifiable by current methods. Some studies have already confirmed this contamination, but research is recent.

Keywords: *high blood pressure, Captopril, Enalapril, Atenolol, Losartan.*

INTRODUÇÃO

Em todo mundo, fármacos, tais como antibióticos, hormônios, anestésicos, antipênicos, meios de contraste de raios-X, antiinflamatórios, entre outros, podem ser encontrados no esgoto doméstico, em águas superficiais e de subsolo (BILA; DEZOTTI, 2003).

Os cursos de água, após receberem uma carga de água poluidora, sofrem modificações em suas características (FERREIRA, 2003). Desse modo, de acordo com Aquino, Brandt e Chernicharo (2013), as estações de tratamento de esgoto (ETE) normalmente empregam processos biológicos como principal tecnologia e, em poucos casos, utilizam técnicas complementares de tratamento. A legislação deixa lacunas quanto ao manejo de resíduos de medicamentos, não incluindo aspectos fundamentais para o seu descarte, o que repercute nos regulamentos que também não são específicos quanto ao tratamento mais indicado para resíduos de medicamentos em função de suas propriedades químicas (SILVA *et al.*, 2015).

Os medicamentos são produzidos para que sejam persistentes, o que significa que podem manter sua estrutura química tempo suficiente grande para que exerçam seu trabalho terapêutico, por tanto, uma vez que entram no corpo d'água, ainda persistem (PEÑATE *et al.*, 2009).

A hipertensão arterial sistêmica (HAS) é um problema que afeta a maioria da população com mais de 40 anos nesses últimos anos, podendo ser minimizada com a prática de atividades físicas propostas pelo médico, mas na maioria dos casos ocorre a utilização de medicamentos. Em consequência do significativo aumento do número de casos da HAS, a utilização de medicamentos para minimizar os efeitos desta doença cardiovascular está sendo cada vez maior.

Tal consumo elevado de medicamentos gera uma preocupação quanto às consequências da entrada dos resíduos de fármacos no ambiente, uma vez que esses compostos são intrinsecamente bioativos e, portanto, capazes de causar efeitos potenciais em sistemas vivos (GINEBREDA *et al.*, 2010).

A grande preocupação em relação à presença de medicamentos na água está relacionada com os potenciais efeitos adversos

para a saúde humana, animal e de organismos aquáticos (JOÃO, 2011), como a resistência, que é o mecanismo pelo qual a bactéria pode diminuir a ação dos agentes antimicrobianos de forma natural ou adquirida; dentro das causas mais frequentes está a utilização indiscriminada destes agentes em pacientes humanos (CALDERÓN, 2012).

Por ser a HAS uma doença cardiovascular agressiva e muito comum, serão apresentados aspectos históricos e toxicológicos.

Além disso, levando em consideração a degradação dos medicamentos para o controle da respectiva patologia, serão apresentados os efeitos no meio ambiente, assim como suas técnicas de detecção e tratamento desses fármacos em processos desenvolvidos em níveis de laboratório que ainda não foram aplicados.

DESENVOLVIMENTO

1.1. Informações sobre a patologia

No final da década de 1970 foram publicados os primeiros estudos brasileiros sobre epidemiologia da Hipertensão Arterial (HA) no Brasil (LESSA, 2001). Segundo o Caderno de Atenção Básica sobre HAS, publicado pelo Ministério da Saúde em 2006, a Hipertensão Arterial Sistêmica é a mais frequente das doenças cardiovasculares.

Segundo Hall (2011), a pressão sanguínea representa a força exercida pelo sangue contra qualquer unidade de área da parede vascular. Quando a pressão sanguínea diminui, ocorre vasodilatação (aumento do diâmetro dos vasos sanguíneos), e quando a pressão aumenta, ocorre vasoconstrição (diminuição do diâmetro dos vasos sanguíneos), de tal modo que o fluxo sanguíneo permanece constante numa larga variação da pressão arterial (TAVARES; KOHLMANN JR., 1998).

O mecanismo da pressão arterial se dá pelo sangue que flui de regiões de maior pressão para a de menor pressão; quanto maior a diferença de pressão, maior o fluxo sanguíneo. A contração dos ventrículos gera a pressão arterial (PA), a pressão hidrostática exercida pelo sangue nas paredes de um vaso sanguíneo. A PA é determinada pelo débito cardíaco, volume de sangue e resistência vascular. A PA é mais alta na aorta e nas grandes artérias sistêmicas; em um adulto jovem, em repouso, a PA sobe para aproximadamente 110 mmHg, durante a

sístole (contração ventricular), e desce para aproximadamente 70 mmHg, durante a diástole (relaxamento ventricular). Pressão arterial sistólica é a pressão mais alta obtida nas artérias, durante a sístole, e pressão arterial diastólica é a pressão mais baixa, durante a diástole. À medida que o sangue deixa a aorta e flui pela circulação sistêmica, sua pressão diminui progressivamente, conforme aumenta a distância do ventrículo esquerdo (Figura 1) (TORTORA; DERRICKSON, 2010).

Segundo Erichsen *et al.* (2009), se não tratada, a hipertensão arterial elevada aumenta o risco de doença coronariana, além de acidente vascular cerebral, insuficiência renal e insuficiência cardíaca. Quando há associação com obesidade, tabagismo, ou diabetes melito, esse risco aumenta significativamente. **1.2 Classificação e sintomas**

A hipertensão arterial pode ser classificada segundo sua causa de base, primária, também conhecida como essencial ou secundária (CORRÊA, 2006).

Segundo Clark *et al.*, embora a hipertensão possa ocorrer secundariamente a outras doenças, mais de 90% dos pacientes apresentam hipertensão essencial, uma alteração de origem desconhecida que afeta os mecanismos de regulação da pressão arterial. A existência de hipertensão na família aumenta a probabilidade de que o indivíduo terá uma pressão arterial maior do que a normal e desenvolverá doença hipertensiva” (2013).

Além da hipertensão ser um fator genético (hipertensão primária), ainda segundo Clark *et al.* (2013), a incidência de hipertensão essencial é quatro vezes maior entre negros do que entre brancos e ocorre mais frequentemente em homens de meia idade do que em mulheres de meia idade e a prevalência aumenta com a idade e a obesidade.

Sobre a hipertensão ser mais alta nos negros, segundo Pires e Mussi (2012), pesquisas com pessoas autodeclaradas da raça/cor negra justificam-se por razões biológicas e socioculturais associadas à prevalência da doença. Ainda, de acordo com Pires e Mussi, investigações que analisaram as associações das iniquidades em saúde segundo raça/cor da pele no Brasil apontam para a elevada ocorrência de adoecimento e morte na população afrodescendente, se justificando pela sua condição socioeconômica desprivilegiada.

Convém salientar que, o supracitado grupo racial apresenta uma característica no seu perfil genético que determina um funcionamento irregular no mecanismo de captação celular de sódio e cálcio, bem como em seu transporte renal, podendo ser atribuído à presença de um gene economizador de sódio que leva ao influxo celular de sódio e ao efluxo celular de cálcio, possibilitando o aumento sustentado da pressão arterial e, por conseguinte o aparecimento da HAS” (2012).

A hipertensão arterial em idosos, segundo Gontijo (2012), o uso de medicamentos em idosos merece atenção, pois, com o avanço da idade, diminui a massa muscular corporal, e ficam comprometidos o metabolismo hepático e a excreção renal. Isso leva à dificuldade de eliminação dos metabólitos e à produção de reações adversas.

A hipertensão secundária tem uma etiologia específica. É importante considerar as causas específicas em cada caso (KATZUNG; MASTERS; TREVOR, 2014). Segundo o Caderno de Atenção Básica (2006), as causas podem ser: uso de hormônios exógenos; hipertensão gestacional; queimadura, abstinência alcoólica, pós-parada cardíaca, abuso de álcool, nicotina, drogas imunossupressoras, intoxicação por metais pesados, dentre outros.

Atualmente a Hipertensão Arterial é um precursor com alta incidência para várias patologias, principalmente por se tratar de uma doença silenciosa e que, muitas vezes, é diagnosticada a partir do surgimento de sinais e sintomas tardios (MICHELI; BITARELLO, 2008). De acordo com uma pesquisa realizada por Pérez, Magna e Viana (2003), em Ribeirão Preto – São Paulo, os principais sintomas são: dor de cabeça, dor na nuca, dor no corpo, tontura e cansaço.

Na maioria das vezes, a hipertensão arterial é diagnosticada ao se constatar valor pressórico elevado em uma consulta médica casual. O diagnóstico é baseado, no mínimo, em duas medidas adequadas em, pelo menos, duas visitas em dias distintos (CORRÊA, 2006).

1.3 Tratamento e dieta

Segundo o Caderno de Atenção Básica, editado pelo Ministério da Saúde, é preciso ter em mente que a manutenção da motivação do paciente em não abandonar o tratamento é talvez uma das batalhas mais árduas que profissionais de saúde enfrentam em relação ao

paciente hipertenso. Para complicar ainda mais a situação, é importante lembrar que um grande contingente de pacientes hipertensos também apresenta outras comorbidades, como diabetes, dislipidemia e obesidade, o que traz implicações importantes em termos de gerenciamento das ações terapêuticas necessárias para o controle de um aglomerado de condições crônicas, cujo tratamento exige perseverança, motivação e educação continuada (2006).

O objetivo primordial do tratamento da hipertensão é a redução da morbidade e da mortalidade cardiovascular do paciente hipertenso, aumentadas em decorrência dos altos níveis tensionais (sistólica acima de 140 mmHg e/ou diastólica acima de 90 mmHg) (RAMOS; CASALI, 2012).

Várias são as formas de se estimar a adesão ao tratamento. Dentre elas destacam-se a frequência às consultas e o comportamento frente ao uso dos fármacos prescritos (DOSSE *et al.*, 2009).

Segundo Farjado (2006), o tratamento não-farmacológico inclui mudanças no estilo de vida e a adoção de hábitos mais saudáveis. Várias estratégias podem ser traçadas para conseguir que os pacientes atinjam essas mudanças no estilo de vida, dentre elas as atividades de grupo, uma abordagem por equipe interdisciplinar: médicos, enfermeiros, nutricionistas, psicólogos, dentre outros, e as atividades educativas.

Na mudança do estilo de vida, segundo Appel *et al.* (2006), Clark *et al.* (2013) e Bundchen (2013), deve-se cuidar da alimentação, como:

a) a redução de sal na comida (cloreto de sódio) e o aumento da ingestão de íons potássio: de acordo com Hall (2011), quando ocorre excesso de íons sódio no líquido extracelular, a osmolalidade do líquido aumenta, o que estimula o centro da sede no encéfalo, fazendo com que a pessoa beba mais água para normalizar a concentração extracelular do íon, aumentando o volume do líquido extracelular do mesmo. Se não aumentar a capacidade vascular ao mesmo tempo, pode gerar o aumento considerável da pressão arterial. O aumento da ingestão de íons potássio é essencial para manter a pressão arterial normal, pois ele é responsável pela condução elétrica no sistema nervoso. Segundo Haddy, Vanhoutte e Feletou (2006), o potássio atua como um vasodilatador. Ambos os cátions

são transportados pela enzima bomba sódio-potássio, também conhecida como bomba de sódio-potássio-adenosina-trifosfatase (Na-K-ATPase), e que, conforme Shriver (2008) *et al.*, dois íons potássio são excretados da célula pela ligação com o ATP (do citoplasma) e pela conversão da enzima para o estado onde se ligam três íons sódio, ligando-se em seguida a dois íons potássio, que, com a liberação do grupo fosfato causa liberação de potássio no citoplasma e o ciclo recomeça, como na Figura 2. A bomba Na-K transforma a energia química decorrente da hidrólise do ATP numa distribuição assimétrica dos íons sódio e potássio. Por essa razão, o sódio se torna mais concentrado no exterior, enquanto o citoplasma apresenta alta concentração de potássio. Esses gradientes de concentração são usados como fonte de energia para que se processem os fenômenos da despolarização e da repolarização das células excitáveis (GARCIA, 2002).

b) diminuição da ingestão de gordura saturada: consequentemente se ingere baixas doses de gordura saturada (SHILS *et al.*, 2003);

c) diminuição da ingestão de álcool: a ingestão de álcool está relacionada com o sistema nervoso central, aumentando a atividade do sistema nervoso simpático, se consumido com excesso. O problema do álcool está em sua biotransformação em produtos tóxicos. (BISHOP; FODY; SCHOEFF, 2006; BLANCO, 2013; HANSEN apud. SHILLS, 2013; KACHANI, 2013 e SHILS *et al.*, 2003). Como mostra a Figura 3, a oxidação do etanol para acetaldeído é catalisada pelo sistema microsomal de oxidação de etanol (SMOE) ou pela álcool-desidrogenase (ADH). Essa via utiliza o NAD⁺ (dinucleotídeo de nicotinamida-adenina) como receptor de íon hidrogênio, que é reduzido a NADH representando o primeiro passo do metabolismo do etanol. A maior parte da energia do etanol é produzida pela oxidação de acetaldeído para dióxido de carbono e água. O segundo produto da oxidação do etanol é o ácido etanoico, produzido através da enzima aldeído desidrogenase (ALDH). O acetaldeído prejudica diversos transportes mitocondriais e a fosforilação oxidativa mitocôndria, que, segundo Lehninger, Nelson e Cox (2002) é o estágio final do metabolismo produtor de energia. O ácido etanoico aumenta a contratilidade miocárdica, o fluxo sanguíneo coronariano e o débito cardíaco.

d) manter um peso saudável: a resistência ao fluxo de sangue por um vaso é

diretamente proporcional ao comprimento do vaso sanguíneo. Quanto mais longo o vaso sanguíneo, maior a resistência. Pessoas obesas frequentemente tem hipertensão porque os vasos sanguíneos adicionais, no tecido adiposo, aumentam o comprimento total dos vasos sanguíneos. Estima-se que 650 km de vasos sanguíneos adicionais se desenvolvam para cada quilo extra de gordura (TORTORA; DERRICKSON, 2010);

- e) evitar o estresse;
- f) praticar exercícios físicos.

2.1. Classes de medicamentos para o controle da HAS

Além das atividades físicas e mudança na alimentação, não se pode deixar de lado o tratamento com medicamentos destinados a este fim. Há várias classes de medicamentos para hipertensão arterial, sendo prescrita a que melhor se adapta no paciente.

2.1.1 Diuréticos

Os diuréticos aumentam o fluxo urinário e a excreção dos íons sódio, potássio e bicarbonato, e são utilizados para ajustar o volume e/ou a composição das soluções corporais em várias situações clínicas que incluem hipertensão, insuficiência cardíaca, insuficiência renal, síndrome nefrótica e cirrose (JACKSON, 2005). De acordo com Tortora e Derrickson (2010), qualquer aumento no volume sanguíneo, como a retenção de água no corpo, tende a aumentar a pressão sanguínea. Geralmente são associados com algum de outra classe, para melhores resultados. Eles agem antes da porção final do túbulo contornado distal (BATLOUNI, 2009), conforme a Figura 4.

A urina é formada no glomérulo, onde é submetida à ultrafiltração, tornando-se isenta de componentes celulares não filtráveis, como hemácias, leucócitos e proteínas plasmáticas. Durante sua passagem pelo lúmen do néfron este fluido praticamente aprótico é submetido a diversas alterações na sua composição; alguns de seus componentes são reabsorvidos quase que integralmente para o interior dos vasos sanguíneos renais, como água e vários eletrólitos (íons potássio, sódio, cloreto e bicarbonato) (KOROLKOVAS; BURCKHALTER, 1988).

Os diuréticos são divididos em três classes: de alça, tiazídicos, e poupadores de potássio.

2.1.1.1 Diuréticos de alça

São utilizados para tratamento da HAS quando associado com insuficiência renal ou insuficiência cardíaca sistólica (COUTO, 1998). Os diuréticos de alça inibem a reabsorção de íons sódio e íons cloreto, agindo sobre íons sódio, potássio e cloreto, co-transportando no membro ascendente espesso da alça de Henle (Figura 4) do rim competindo para o local de ligação de cloreto (HALL, 2011). A membrana da alça de Henle tem pouca permeabilidade em água (EATON e POOLER, 2006), e, segundo Clark *et al.* (2013), a osmolaridade aumenta ao longo da porção descendente da alça de Henle, em decorrência do mecanismo de contracorrente, que praticamente triplica a concentração de íons sódio e íons cloreto, como mostra a Figura 5. O mais conhecido é o Furosemida.

2.1.1.2 Diuréticos tiazídicos

Inibem a reabsorção dos íons sódio e cloreto, principalmente no túbulo contorcido distal (MORA, 2015). Segundo Batlouni, juntamente com os β -bloqueadores, diuréticos tiazídicos foram os fármacos mais utilizados no tratamento da hipertensão arterial, nos últimos 40 anos, com eficácia comprovada na redução da morbidade e da mortalidade relacionadas à doença. São medicamentos de baixo custo e boa tolerabilidade e apresentam efeitos potencializadores para os demais anti-hipertensivos (2009).

De acordo com Clark *et al.* (2013), eles diminuem a pressão arterial inicialmente por aumentar a excreção de íons sódio e água, ocorrendo uma redução do volume extracelular, conseqüentemente diminuindo a hipertensão arterial. Os diuréticos poupadores de potássio são utilizados associadamente com os tiazídicos para repor o potássio excretado, um exemplo é o Hidroclorotiazida.

2.1.1.3 Poupadores de potássio

Apresentam pequena eficácia diurética, mas, quando associados aos tiazídicos e aos diuréticos de alça, são úteis na prevenção e no tratamento de hipopotassemia (deficiência de íons potássio). Seu uso em pacientes com redução da função renal poderá acarretar em hiperpotassemia (alta concentração de íons potássio) (BRASIL, 2010). Conforme Clark *et al.* (2013), eles atuam no túbulo coletor inibindo a reabsorção de íons sódio e a excreção de íons potássio.

2.1.2 Inibidores adrenérgicos

Também conhecido como simpaticolítico (ligado ao sistema nervoso), de acordo com Korolkovas e Burckhalter (1988), inibem seletivamente determinadas respostas do estímulo simpático, que regula a pressão arterial por meio de um mecanismo de barorreflexo (TAVARES; PLAVINIK, 1998). Segundo Hall, o reflexo barorreceptor é o mais conhecido dos mecanismos nervosos de controle da pressão arterial. Basicamente, esse reflexo é desencadeado por receptores de estiramento, referidos como barorreceptores ou pressorreceptores, localizados em pontos específicos das paredes de diversas grandes artérias sistêmicas. O aumento da pressão arterial estira os barorreceptores, fazendo com que transmitam sinais para o sistema nervoso central. Sinais de “feedback” são enviados de volta para o sistema nervoso autônomo para a circulação, reduzindo a pressão arterial até seu nível normal” (2011).

Os sinais dos barorreceptores do arco da aorta e demais locais são transmitidos através de nervos para a região bulbar do tronco encefálico (HALL, 2011), como mostram as Figuras 6 e 7. Além disso, esta classe de anti-hipertensivos é subdividida em três classes: ação central, α -bloqueadores e β -bloqueadores.

2.1.2.1 Ação central

Determinam uma importante redução no efluxo simpático e, portanto, na atividade desse sistema na periferia e, conseqüentemente, da pressão arterial. Determinam também aumento na atividade do sistema nervoso parassimpático, com conseqüente redução na frequência cardíaca (KOHLMANN JR., 2001).

Os sistemas parassimpático e simpático constituem a parte periférica do sistema nervoso e tem ação oposta. O simpático é responsável por aumentar a frequência cardíaca enquanto o parassimpático diminui este efeito (TORTORA; DERRICKSON, 2010).

2.1.2.2 α -bloqueadores

Em referência a estes medicamentos, Clark *et al.* (2013) afirma que estes fármacos bloqueiam o sistema do receptor adrenérgico α que faz com que o sistema simpático não

funcione como o esperado e com o bloqueio desses receptores reduz o tônus simpático dos vasos sanguíneos, resultando em menor resistência vascular periférica que induz a taquicardia reflexa resultante da redução da pressão arterial. De acordo com as IV Diretrizes Brasileiras de Hipertensão, podem, com o tempo, tendo que usar maiores dosagens, pois as iniciais podem não funcionar a longo prazo (BRASIL, 2010).

2.1.2.3 β -bloqueadores

Segundo Clarck *et al.*, os bloqueadores β -adrenérgicos diminuem a demanda de oxigênio do miocárdio reduzindo a frequência e a força de contração do coração. Eles suprimem a ativação do coração bloqueando os receptores β_1 e reduzem o trabalho do coração diminuindo a frequência, a contratilidade e o débito cardíaco e a pressão arterial. Com os β -bloqueadores, a demanda de oxigênio pelo miocárdio se reduz durante o exercício e o repouso” (2013).

Dentre os β -bloqueadores, os mais utilizados são o Atenolol e o Propranolol.

2.1.3 Vasodilatadores diretos

Segundo o Caderno de Atenção à Saúde Básica (2006), os vasodilatadores diretos são utilizados tanto para o tratamento quanto para emergências hipertensivas. Atuam sobre o músculo liso vascular e/ou sobre o endotélio vascular adjacente para diminuir o tônus vascular. Eles atuam, em sua maioria, ao reduzir a contratilidade dos complexos actina-miosina nas células musculares lisas vasculares (GOLAN *et al.*, 2009). De acordo com os autores Junqueira e Carneiro (2013) actina e miosina são proteínas que compõem o músculo esquelético. A actina, que atua como cofator, interage com a miosina que é responsável pela hidrólise do ATP (energia) para liberar a energia para a contração muscular.

2.1.4 Bloqueadores dos canais de cálcio

Essas drogas desempenham ações distintas sobre o sistema cardiovascular, podendo ser mais específicas e potentes na musculatura vascular arterial sistêmica, coronariana e miocárdica, ou no sistema de condução sanguínea cardíaca. Promovem regressão da hipertrofia ventricular esquerda e

melhoram o desempenho diastólico do ventrículo esquerdo (OIGMAN E FRITSCH, 1998).

Segundo Moreira, Constantino e Norberto, os íons Ca^{2+} desempenham um papel vital em muitos processos biológicos; eles fazem a ligação entre a estimulação elétrica e a contração e secreção celulares, ativam uma série de células excitáveis, participam no controle, armazenamento e utilização de energia pela célula e são ainda importantes a nível da homeostase e do metabolismo do osso” (1990).

Quando uma fibra muscular lisa ou uma fibra muscular cardíaca é despolarizada, as alterações de voltagem produzidas na membrana celular abrem os canais permitindo que o cálcio extracelular entre e inicie a contração muscular (POLÓNIA; GUIMARÃES, 1989). Por outro lado, quando uma fibra muscular lisa é estimulada pela noradrenalina (ou por alguns outros agonistas), uma quantidade significativa do cálcio que aparece no citosol provém de depósitos intracelulares, de onde é retirado (POLÓNIA; GUIMARÃES, 1989).

2.1.5 Inibidores da enzima conversora da angiotensina (ECA), bloqueadores do receptor AT₁, da angiotensina (II) (ARA II ou BRA) e inibidor direto da renina

A aldosterona é um mineral corticoide (hormônio do sistema endócrino) que regula a homeostasia dos íons sódio e íons potássio, ajustando a pressão arterial e o volume sanguíneo (TORTORA; DERRICKSON, 2010). Quando a hipertensão arterial diminui, há a excreção da renina.

Segundo Hall, A renina é uma enzima que é sintetizada e armazenada na forma inativa chamada pró-renina nas células justaglomerulares (células JG) dos rins, que se situam nas paredes das arteríolas aferentes imediatamente proximais aos glomérulos. Quando a pressão arterial cai, reações intrínsecas dos rins fazem com que muitas das moléculas de pró-renina nas células JG sejam clivadas, liberando a renina” (2011).

A liberação de renina pelo córtex renal no sangue é estimulada pela redução da pressão arterial renal, estimulação renal simpática e diminuição do aporte de sódio ou aumento da concentração de sódio no túbulo renal distal (BENOWITZ, 2014).

A renina age na proteína plasmática

angiotensinogênio (ou substrato de renina), convertendo-a a angiotensina I, que é um peptídeo com dez aminoácidos, e que a seguir é clivada com o auxílio da enzima peptidildipeptidase, que hidrolisa a angiotensina I em angiotensina II, com oito peptídeos. É nesta enzima que os inibidores da ECA atuam (BHATTACHARYA; ALPER, 2009; HALL, 2011; TORTORA; DERRICKSON, 2010; JACKSON, 2003; BENOWITZ, 2014).

A angiotensina II, em contato com receptores, é responsável por inúmeras ações, inclusive elevação dos níveis da pressão arterial por vasoconstrição secundária à ação direta na camada muscular da parede vascular, aumentando a contratilidade miocárdica, estimulando a liberação da aldosterona nas adrenais, provocando retenção hídrica, também estimulando a secreção de catecolaminas e da ação do sistema simpático (VARGAS FILHO, 2007).

De acordo com Ramos e Casali (2012), o bloqueio dos receptores AT₁ por antagonismo inibe a contração da musculatura lisa vascular causada pela angiotensina II assim como previne e revertem todos os seus demais efeitos conhecidos. Como consequência, ocorre vasodilatação, excreção de sódio e diminuição da atividade noradrenérgica.

Segundo Bhattacharya e Alper (2009), inibição do AT₁ pode resultar em relaxamento das células musculares lisas vasculares e, portanto, em diminuição da resistência vascular sistêmica e da pressão arterial. Ele também é o responsável por liberar íons cálcio. Inibidores da renina estão sendo utilizados quando há hipertensão resistente, ou seja, quando houver predomínio de um aumento da atividade do sistema renina-angiotensina, e cujo bloqueio não tenha sido completo com outros inibidores, como ECA e ARA II (BORTOLOTTI; MALACHIAS, 2009).

A Figura 8 mostra o mecanismo vasoconstritor da renina-angiotensina para o controle da pressão arterial.

Os medicamentos mais utilizados são: Captopril, Enalapril (inibidores da ECA) e Losartana (bloqueadores do receptor AT₁).

3.1 Breve conceito sobre farmacologia

Thomas (2007) afirmou que para um fármaco ser eficiente no tratamento da

determinada patologia, ele deve ser solúvel em lipídios e em água. A solubilidade do fármaco vai depender da estrutura química, assim como sua polaridade: polar ou apolar, e as estruturas ligantes. Assim, polar é dissolvido pelo seu semelhante (água) e apolar pelos lipídeos. A solubilidade também vai depender do seu pH, determinante pelo pH do fármaco, dando a preferência para as bases fracas, pois formas não ionizadas atravessam mais facilmente as membranas celulares. O pH vai depender da constante de ionização (pKa) do local da absorção (Clark *et al.*, 2013).

De acordo com Wilkinson (2003), os fármacos lipossolúveis são reabsorvidos e voltam para a circulação sistêmica durante a passagem através dos túbulos renais. O metabolismo hidrofílico é fundamental para a eliminação desses compostos e, em alguns casos, são gerados metabólitos com atividade biológica potente ou propriedades tóxicas, causando potencial ecotoxicológico.

O metabolismo dos fármacos é essencial para a eliminação pela urina. Há dois tipos: fase I e fase II (WILKINSON, 2013; VON ZASTROW, 2014; RANG *et al.*, 2007):

a) Fase I: os metabólitos dos fármacos são muitas vezes mais reativos que o fármaco original, mas, em outros casos, perdem a perda da atividade farmacológica. São ligados com o grupo hidroxila, por exemplo. Caso sejam muito polares, podem ser excretados de imediato. Se não forem eliminados, tornam-se ativos.

b) Fase II: se o fármaco não é excretado na Fase I, ele é enviado para a Fase II para se ligar com conjugados, e assim são inativos e eliminados.

3.2 Contaminação por medicamentos para hipertensão nos efluentes e esgotos sanitários

Com a Farmácia Popular, a população consegue os medicamentos mais facilmente, podendo assim tratar a patologia determinada, como a hipertensão arterial. Com o aumento do número de casos de HAS e o acesso aos medicamentos para tratamento da patologia, a concentração desses fármacos, bem como a dos seus metabólitos aumentaram nos recursos hídricos podendo vir a gerar efeitos ecotoxicológicos, como do meio ambiente por meio dos princípios ativos de determinados medicamentos (CIM- RS, 2011).

De acordo com Archelaet *al*, podemos definir poluição como toda e qualquer forma de alteração das propriedades naturais, quer sejam físicas, químicas ou biológicas, que venha a ocorrer no meio ambiente. Dessa forma, devemos distinguir poluição de contaminação, pois esta representa um risco em potencial à natureza, sendo, portanto, mais pernicioso ao meio ambiente e à saúde humana” (2003).

A contaminação de efluentes e esgotos sanitários por fármacos preocupa pela grande quantidade de medicamentos e concentrações em todos os países. Segundo João (2011), apenas no Reino Unido, estudos realizados revelaram a presença de fármacos em concentrações maiores que um micrograma por litro no meio aquático.

A contaminação medicamentosa tem como consequência efeitos que ainda não são muito bem conhecidos, entretanto, a grande preocupação em relação à sua presença, na água, são os potenciais efeitos adversos para a saúde humana, animal e de organismos aquáticos (JOÃO, 2011).

O conhecimento da eficiência de remoção dos compostos farmacêuticos nos sistemas atuais de tratamento de efluentes e de esgoto sanitário é de grande importância, pois no futuro podem ser necessárias adaptações, ou mesmo a implantação de sistemas de tratamento complementares e mais eficazes para a remoção de fármacos do ambiente (BROOKS *et al.*, 2002).

No entanto, não há nenhum padrão estabelecido pelos órgãos ambientais para a concentração de fármacos nos efluentes e no esgoto sanitário. Com isso é necessário conhecer os padrões ecotoxicológicos, para poder relacioná-los às concentrações presentes nos efluentes (VON WOLFF, 2011), como o Artigo 18 da Resolução nº 430 do Conama (BRASIL, 2011), que determina que o efluente gerado não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, assim como o tratamento realizado na ETE.

Muitas vezes o não cumprimento desta resolução é pelo fato de não ter um método de tratamento desenvolvido para a remoção do fármaco, ou até mesmo adaptações para o método existente, já que os métodos utilizados muitas vezes são incapazes de remover o fármaco (BILA e DEZOTTI, 2003).

Os medicamentos mais utilizados pela

população são: Furosemida, Hidroclorotiazida, Atenolol, Propranolol, Captopril, Enalapril e Losartana. Na Tabela 1 estão as propriedades químicas dos medicamentos e na Figura 9, suas respectivas fórmulas estruturais.

O tratamento de esgoto é essencial para a conservação da saúde humana e do meio ambiente, entretanto, nem todas as substâncias são removidas nos processos convencionais de tratamento, e assim são lançados nos corpos receptores (COLAÇO; ZAMORA; GOMES, 2014).

De acordo com Brandt (2012), as condições operacionais e configurações das diversas unidades do tratamento podem influenciar nos mecanismos, como fotodegradação, volatilização e transformações químicas e biológicas dos compostos, deixando-os livres para atacar o meio ambiente.

As ETEs normalmente empregam o tratamento biológico e, em poucos casos, uma forma de tratamento avançado. As unidades de tratamento são projetadas para reduzir a carga de poluentes orgânicos e, eventualmente, nutrientes e patógenos. Entretanto, as ETEs não são projetadas especificadamente para remover microcontaminantes (BRANDT, 2012).

3.3 Os efluentes contaminados por fármacos

Segundo Bila e Dezotti, recentemente, o monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente vem ganhando grande interesse devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e águas naturais, em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} (2003).

Cada ano é detectado um novo medicamento não diluído em água. Quando há apenas um único fármaco com baixas concentrações, não há muito risco à saúde. Mas, se há exposição prolongada, mesmo sendo em baixas concentrações, o risco não pode ser ignorado (PEÑATE, 2009). Alguns fármacos eliminados do organismo podem sofrer biodegradação pelos microrganismos nas ETEs e retornar à forma original (forma inalterada) (TAMBOSI *et al.*, 2010). Os contaminantes emergentes são encontrados em baixas concentrações, na ordem de nanograma por litro (ng L^{-1}) e estão presentes em diversas matrizes ambientais como águas superficiais e

subterrâneas, sedimentos e alimentos. As técnicas analíticas têm sido empregadas para a detecção e quantificação destes contaminantes, estão as separações como as cromatográficas (OSAWA, 2013).

Os fármacos não degradados em ETEs são lançados em corpos hídricos, causando a poluição do mesmo, e o lodo gerado é lançado como adubo em campos agrícolas, causando a poluição do solo e, conseqüentemente, águas superficiais e, quando introduzidos no ambiente eles podem afetar os animais e atingir órgãos, tecidos, células ou biomoléculas com funções semelhantes à dos humanos (ROSA, 2008).

Os processos, como coagulação, filtração, ozônio, oxidação avançada nanofiltração e osmose reversa são utilizados para a remoção de pelo menos 50% dos fármacos em água (OMS, 2011).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Furosemida, pertencente a classe de diuréticos atuantes na alça de Henle e o Hidroclorotiazida, da classe de diuréticos tiazídicos, ambos pouco solúveis em água e fotodegradáveis (SANTOS, 2012), foram detectados nos efluentes italianos. Uma pesquisa feita por Zucatto, Castiglioni e Fanelli (2005) em estações de tratamento de esgoto de algumas cidades da Itália, foram detectados uma concentração de furosemida de aproximadamente 600 ng L^{-1} e 450 ng L^{-1} respectivamente, detectado por Cromatografia líquida com espectrômetro de massa (LC-MS). Pascoe, Karntanut e Muller (2003) demonstraram, por meio de um estudo realizado com a exposição crônica do acnidário *Hydravulgaris*, que não houve concentração letal (CL) por parte da furosemida, através da análise por espectroscopia-UV. Não houve informações sobre a Hidroclorotiazida.

Os medicamentos Atenolol e Propranolol, da classe inibidores adrenérgicos, mais especificamente sendo β -bloqueadores também foram testados em seres aquáticos. Oliveira *et al.* (2012) constatou que houve CL por parte do Atenolol em torno de $271,99 \text{ mg L}^{-1}$ em peixes utilizados no experimento e que a mortalidade provavelmente não seja pelo mecanismo de ação do fármaco, mas sim ao desequilíbrio osmótico causado pela elevada concentração do fármaco. Na Baía de Todos os Santos (Brasil), foi

identificado na água, por Beretta *et al.* (2014), altas concentrações de vários medicamentos, incluindo Atenolol na concentração de $9,84 \text{ ng g}^{-1}$, analisado por LC-MS. Um estudo realizado por Hugget *et al.* (2002), propranolol foi o fármaco mais tóxico entre os β -bloqueadores testados, causando a redução do número dos ovos produzidos pelos peixes utilizados no experimento e, conforme Fent, Weston e Caminada (2006), concluiu-se que também provoca alterações no sistema cardiovascular. Captopril, Enalapril e Losartana fazem parte do sistema ligado: angiotensina I e II e renina. O Captopril é um fármaco pouco estudado (FREITAS, 2014), pois segundo o Inmetro (2012), sua persistência na água é baixa, com baixo potencial de bioacumulação, mas pode apresentar toxicidade. O estudo realizado por Salgado *et al.* (2010), encontrou Captopril em águas residuais em Portugal na faixa de 32 ng L^{-1} e $1,32 \text{ ng L}^{-1}$, sendo a faixa mínima e máxima respectivamente. Valdés *et al.* (2014) avaliou o potencial toxicológico de Enalapril no rio Suquía, na Argentina, por LC-MS. O valor encontrado de concentração deste fármaco foi de $0,6 \text{ ng L}^{-1}$ e $8,8 \text{ ng L}^{-1}$ sendo respectivamente o valor máximo e mínimo, porém não foi avaliado potencial de bioacumulação. O Enalapril se degrada em enalaprilato e é eliminado pela urina pelas duas formas, porém não foi encontrado estudo de toxicologia em ambientes aquáticos (ANVISA, 2015; MAGUERANO, 2013; CHIARELLO, 2014). Com relação a Losartana, Yamamoto *et al.* (2012) em um experimento realizado com crustáceos, observou efeito agudo causado foi na concentração média de $175,26 \text{ mg L}^{-1}$ e o efeito crônico na concentração de 100 mg L^{-1} , e, de acordo com outro experimento realizado por Yamamoto *et al.* (2014), 70 mg L^{-1} foi o efeito crônico observado em ouriço-do-mar.

Sendo assim, suponha-se que a quantidade de fármacos ingerido podem variar de acordo com a região pesquisada (OMS, 2011).

CONCLUSÕES:

Os anti-hipertensivos são um dos medicamentos mais utilizados pela população. São vários os tipos de ação no organismo, e o medicamento escolhido vai depender do tipo de hipertensão e da adaptação do paciente. O uso de diuréticos é realizado quando há retenção de sais, como sódio,

potássio e bicarbonato, aumentando a HAS. O Hidroclorotiazida (tiazídico) e o Furosemida (de alça) são dois dos medicamentos mais utilizados desse tipo, normalmente em associação com β -bloqueadores. Porém, o Furosemida é utilizado quando há insuficiência renal ou cardíaca.

Os anti-hipertensivos inibidores adrenérgicos são relacionados com o sistema nervoso central, onde a pressão arterial é controlada através de um mecanismo de barorreflexo, responsável pela circulação. Assim que é percebido um aumento da circulação, é enviado uma resposta ao sistema nervoso autônomo para a diminuição do fluxo de sangue. Os fármacos mais utilizados dessa classe são o Atenolol e Propranolol, ambos β -bloqueadores.

Os inibidores da enzima conversora da angiotensina e os bloqueadores do receptor AT_1 da angiotensina (II), atuam na renina, que é a responsável pela produção da angiotensina I e angiotensina II, responsável pelo aumento da pressão arterial. O uso de inibidores da enzima conversora da angiotensina é responsável por não converter a angiotensina I em angiotensina II, inibindo a enzima. Dois medicamentos mais utilizados dessa classe são Captopril e Enalapril. Os bloqueadores do receptor AT_1 da angiotensina (II) agem na angiotensina II, bloqueando-a.

Como o uso desses medicamentos são frequentes, é possível que a carga poluidora aumente o ambiente aquático, conseqüentemente, podendo causar danos ao meio ambiente. Como os estudos sobre o comportamento do ambiente aquático exposto aos medicamentos e seus metabólitos são recentes, encontrou-se pouca bibliografia para a presente revisão. Os fármacos mencionados nessa revisão são os mais utilizados pela população, variando em cada região. Furosemida, Hidroclorotiazida, Captopril e Enalapril não apresentaram informações toxicológicas para o estudo. Porém, Atenolol, Propranolol e Losartana foram encontrados problemas, como bioacumulação, toxicidade e concentração letal para o ambiente aquático. As técnicas de detecção em concentrações mais baixas estão sendo aprimoradas, assim como estudos sendo realizados para verificar a toxicidade, e assim tratar os efluentes de forma mais eficaz.

REFERÊNCIAS:

1. APPEL, L. J.; BRANDS, M. W.; DANIELS, S.

- R.; KARANJA, N.; ELMER, P. J.; SACKS, F. M. **Dietary Approaches to Prevent and Treat Hypertension: A Scientific Statement From the American Heart Association. Hypertension**, v. 47, n. 02, p.296-308, jan. 2006. Disponível em: <<http://hyper.ahajournals.org/content/47/2/296>>. Acesso em: 06 Jul. 2016.
2. AQUINO, S. F. de; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. de L. **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura**. Engenharia Sanitária Ambiental, v. 18, n. 03, p.187-204, jul/set. 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-41522013000300187&script=sci_abstract&lng=pt>. Acesso em: 16 Maio 2016.
 3. ARCHELA, E.; CARRARO, A.; FERNANDES, F.; BARROS, O. N. F.; ARCHELA, R. S. **Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos**. Revista Geografia, Londrina, n. 01, vol. 12, p.517-525, Jan/Jun.2013. Disponível em: <<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/geografia/article/view/6711/6055>>. Acesso em: 16 Maio 2016.
 4. BATLOUNI, M. **Diuréticos**. Revista Brasileira de Hipertensão, v. 16, n. 04, p. 211-214, 2009. Disponível em: <<http://departamentos.cardiol.br/dha/revista/16-4/05-diureticos.pdf>>. Acesso em: 08 Ago. 2016.
 5. BELISÁRIO, M.; BORGES, P. S.; GALAZZI, R. M.; DEL PIERO, P. B.; ZORZAL, P. B.; RIBEIRO, A. V. F. N.; RIBEIRO, J. N. **O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados por fármacos poluentes**. Revista Científica Internacional, v. 02, n. 10, nov./ dez. 2009. Disponível em: <<http://www2.interscienceplace.org/ojs/index.php/interscienceplace/article/view/102/98>>. Acesso em 18 Set. 2016.
 6. BENEWITZ, N. L. Agentes anti-hipertensivos. In: KATZUNG, B.G.; MASTERS, S. B.; TREVOR, A. J. **Farmacologia básica e clínica**. 12. ed. Porto Alegre: AMGH, 2014. Acesso em: 06 Ago. 2016.
 7. BERETTA, M.; BRITTO, V.; TAVARES, T. M.; SILVA, S. M. T.; PLETSH, A. L. **Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil**. Journal Of Soils And Sediments, v. 14, n. 07, p.1278- 1286, 8 abr. 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s11368-014-0884-6>>. Acesso em: 15 Nov. 2016.
 8. BHATTACHARYA, M.; ALPER, S. L. **Farmacologia da contratilidade cardíaca**. In: GOLAN, D. E.; TASHJIAN JR., A. H.; ARMSTRONG, E. J.; ARMSTRONG, A. W. (org). **Princípios de Farmacologia: a base fisiopatológica da farmacoterapia**. 2 ed. Guanabara Koogan, 2009. Acesso em 06 Ago. 2016.
 9. BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Fármacos no meio ambiente**. Química Nova, v. 26, n. 04, p.523-530, fev. 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000400015>. Acesso em 15 Abr. 2016.
 10. BISHOP, M. L.; FODY, E. P.; SCHOEFF, L. E. **Química Clínica: princípios, procedimentos y correlaciones**. Traduzido por Francisco Sánchez Frago e Carina Amador Vázquez. 5 ed. México: McGraw Hill, 2006, 732 p. Acesso em: 10 Jul. 2016.
 11. BLANCO, A. **Química Biológica**, 8. ed. Ed. El Ateneo, 2013. 610 p. Acesso em: 10 Jul. 2016.
 12. BORTOLOTTI, L. A.; MALACHIAS, M. V. B. **Novos medicamentos na hipertensão resistente**. Revista Brasileira de Hipertensão, v. 16, n. 01, p. 13-15, 2009. Disponível em: <<http://departamentos.cardiol.br/dha/revista/16-supl1/06-medicamentos.pdf>>. Acesso em: 7 Ago 2016.
 13. BRANDT, E. M. F. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores UASB seguidos de pós tratamento)**, 2012. Dissertação de Mestrado de curso (Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: <<http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/1000M.PDF>>. Acesso em: 09 Nov. 2016.

14. BRASIL, **Lei 430/2011**. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 80 Ago. 2016.
15. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Anvisa. **Laboratório Sandoz. Maleato de Enalapril**, 2015. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/datavisa/fila_bula/formVisualizarBula.asp?pNuTransacao=11518962016&pIdAnexo=3038541>. Acesso em: 15 nov 2016.
16. BRASIL. **Caderno de Atenção Básica: Hipertensão Arterial Sistêmica**. Ministério da Saúde, Brasília, n. 15, 2006. Disponível em: <<http://departamentos.cardiol.br/dha/revista/8-4/epidemiologia.pdf>>. Acesso em 30 Abr. 2016.
17. BRASIL. **Farmacopeia Brasileira**, v. 02, 5 ed. 2010. Acesso em: 01 Nov de 2016.
18. BRASIL. **VI Diretrizes Brasileiras de Hipertensão**. Revista Brasileira de Hipertensão, v. 17, n. 01, 2010. Disponível em: <http://publicacoes.cardiol.br/consenso/2010/Diretriz_hipertensao_associados.pdf>. Acesso em: 05 Maio 2016.
19. BROOKS, B. W. TURNER, P. K.; STANLEY, J. K.; WESTON, J. J.; GLIDEWELL, E. A.; FORAN, C. M.; SLATTERY, M.; LA POINT, T. W.; HUGGET, D. B. **Water borne and sediment toxicity of fluoxetine to select organisms**. *Chemosphere*, v. 52, n. 01, p.135-142, Jul. 2003. Disponível em: <<http://europemc.org/abstract/med/12729696>>. Acesso em: 15 Nov. 2016.
20. BUNDCHEN D. C.; SCHENKEL, I. C.; SANTOS, R. Z.; CARVALHO, T. **Exercício Físico controla a pressão arterial e melhora a qualidade de vida**. Revista Brasileira de Medicina e Esporte, v. 19, n. 02, p. 91- 95, mar/abr. 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-86922013000200003>. Acesso em: 06 Jul. 2016.
21. CALDERÓN, L. G. R. **Resistance of Salmonella to conventional antimicrobials for their treatment**. Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnia, Medellín, v. 7, n. 01, p. 115-127, jan/jun. 2012. Disponível em: <http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1900-96072012000100010>. Acesso em 4 Maio 2016.
22. CENTA, M. C. **Gestão do sistema de resíduos sólidos - medicamentos: estudo de caso em Boa Vista do Buricá**. Trabalho de conclusão de curso (Especialização em Gestão em Saúde)- Curso de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/67737>>. Acesso em 4 Maio 2016.
23. CHIARELLO, M. **Análise dos fármacos Enalapril, Metformina, Paracetamol, Tetraciclina e seus produtos de degradação por UHPLC- MS/MS após processo de tratamento biológico associado a membranas em efluente hospitalar**, 2014. Dissertação de Mestrado de curso (Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Curso de Engenharia, Universidade de Caxias do Sul. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/817>>. Acesso em: 11 Nov. 2016.
24. CIM-RS. Centro de Informações sobre Medicamentos do Rio Grande do Sul. **Descarte de Medicamentos**, n. 02, maio, 2011. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/boletimcimrs/descarteboletim.pdf>>. Acesso em: 11 Nov. 2016.
25. CLARK, M. A. **Farmacologia Ilustrada**. Tradução de Augusto Langeloth. 5 ed. Porto Alegre: ArtMed, 2013, 612 p. Acesso em 10 Jul. 2016.
26. COLAÇO, R.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GOMES, E. C. **Poluição por resíduos contendo compostos farmacologicamente ativos: aspectos ambientais, geração a partir dos esgotos domésticos e a situação do Brasil**, Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, p. 539-548, 2014. Acesso em: 06 Ago. 2016
27. CORRÊA, T. D., NAMURA, J. J.; SILVA, C. A. P.; CASTRO, M. G.; MENECHINI, A.; FERREIRA, C. **Hipertensão Arterial Sistêmica: atualidades sobre sua epidemiologia, diagnóstico e tratamento**. Arquivo Médico ABC, São Paulo, v. 32, n. 02, p. 91-101, 2006. Disponível em:

<<https://www.portalnepas.org.br/amabc/article/view/260>>. Acesso em: 30 Abril 2016.

28. COUTO, A. A. de. **Farmacologia cardiovascular: aplicada à clínica**. Riode Janeiro:Revinter, 2 ed. 1998. 315 p. Acesso em: 05 Jul. 2016.
29. DOSSE, C.; CESARINO, C. B.; MARTIN, J. F. V.; CASTEDO, M. C. A. **Fatores associados à não adesão dos pacientes ao tratamento de Hipertensão Arterial**. Revista Latino-Americana de Enfermagem, v. 17, n. 2, mar/abr. 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rlae/v17n2/pt_10.pdf>. Acesso em: 6 Jul. 2016.
30. EATON, D. C.; POOLER, J. P.; BARROS, E. (Rev.). **Fisiologia renal de Vander**. 6 ed. Porto Alegre: ARTMED, 2006. 254 p. Acesso em: 01 Ago 2016.
31. ERICHSEN, M. M. LOVAS, K.; SKINNINGSRUD B.; WOLFF, A. B.; UNDLIEN, D. E.; SVARTBERG, J.; FOUIGNER, K. J.; BERG, T. J.; BOLLERSLEV, J.; MELLA, B.; CARLSON, J. A.; ERLICH, H.; HUSEBYE, E. S. **Clinical, Immunological, and Genetic Features of Autoimmune Primary Adrenal Insufficiency: Observations from a Norwegian Registry**. The Journal Of Clinical Endocrinology & Metabolism, v. 94, n. 12, p.4882-4890, dez. 2009. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19858318>>. Acesso em: 13 Maio 2016.
32. FARJADO, C. **A importância da abordagem não-farmacológica da hipertensão arterial na Atenção Primária à Saúde**. Revista Brasileira de Medicina de família e comunidade, v. 01, n. 04, p. 107-118, jan/mar. 2006. Disponível em: <<https://www.rbmfcc.org.br/rbmfcc/article/view/30>>. Acesso em: 6 Jul. 2016.
33. FENT, K; A WESTON,; CAMINADA, D. **Ecotoxicology of human pharmaceuticals. aquatic toxicology**, v. 76, n. 02, p.122-159, 10 fev. 2006. Elsevier BV. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16257063>>. Acesso em: 15 Nov. 2016.
34. FERREIRA, J. A. M. **Tratamento de Efluentes**. In: VII Encontro Nacional Sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa, 2003, Jaguariúna, v. 01, p. 1-26. Disponível em: <<http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/tratamentoefluentes.pdf>>. Acesso em: 01 Jun. 2016.
35. FREITAS, J. R. L. **Caracterização dos produtos de degradação do Captopril por espectrometria de massas de alta resolução e avaliação da toxicidade após a fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV-C)**, 2014. Dissertação de Mestrado de curso (Mestre em Engenharia Ambiental) – Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/4212/1/DISSERTACAO_Caracteriza%C3%A7%C3%A3oProdutosDegrada%C3%A7%C3%A3o.pdf>. Acesso em: 15 Nov. 2016.
36. GARCIA, E. A. C. **Biofísica**. São Paulo: Sarvier, 2002. 387 p. Acesso em: 06 Jul. 2016.
37. GINEBRED, A. MUÑOS, I.; ALDA, M. L.; BRIX, R.; DOVAL, J. L.; BARCELÓ, D. **Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relation ships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain)**. EnvironmentInternational, v. 36, n. 02, p.153-162, fev. 2010. EnvironmentInternational, v. 36, n. 02, p.153-162, fev. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com.ez116.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0160412009002098>>. Acesso em: 17 Abr. 2016.
38. GONTIJO, M. de F.; RIBEIRO, A. Q.; KLEIN, C. H.; ROZENFELD, S.; ACURCIO, F. A. **Uso de anti-hipertensivos e antidiabéticos por idosos: inquérito em Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil**. Caderno Saúde Pública, Rio de Janeiro, v. 28, n. 07, p. 1337-1346, jul, 2012. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2012000700012>. Acesso em 28 Abr. 2016.
39. HADDY, F. J.; VANHOUTTE, P. M.; FELETOU, M. **Role of potassium in regulating blood flow and blood pressure. AJP: Regulatory, Integrative and Comparative Physiology**, v. 290, n. 3, p.46-52, 29 set. 2005. American Physiological Society. Disponível em:

- <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16467502>>. Acesso em: 30 Jul. 2016.
40. HALL, J. E. **Guyton e Hall: Tratado de Fisiologia Médica**. Tradução de Alcides Marinho Junior *et al.* 12 ed. Porto Alegre: Elsevier, 2011, 1115 p. Acesso em: 05 Jul. 2016.
41. HUGGETT, D. B.; BROOKS, B. W.; PETERSON, P.; FORAN, C. M.; SCHLENK, D. **Toxicity of Select Beta Adrenergic Receptor-Blocking Pharmaceuticals (B-Blockers) on Aquatic Organisms**. *Archives Of Environmental Contamination And Toxicology*, v. 43, n. 2, p.229-235, 17 out. 2001. Springer Nature. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s00244-002-1182-7>>. Acesso em: 11 Nov. 2016.
42. INMETRO. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ): Captopril**. 2012. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/MRC/0743_2012.pdf>. Acesso em: 11 Nov. 2016.
43. JACKSON, E. K. **Diuréticos**. In: **Goodman & Gilman: As Bases Farmacológicas da Terapêutica**. Traduzido por: Carla de Mello Vorsatz. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 10 ed. 2003. 1614 p. Acesso em: 04 Ago. 2016.
44. JOÃO, W. S. J. **Descarte de Medicamentos**. *Pharmacia Brasileira*, v. 82, n. 13, p.14-16, jun/ago. 2011. Disponível em: <http://www.cff.org.br/sistemas/geral/revista/pdf/132/014a016_artigo_dr_walter.pdf>. Acesso em: 18 Set. 2016.
45. JUNQUEIRA, L. C. U.; CARNEIRO, J. **Histologia básica**. 11. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2013. 538 p. Acesso em: 06 Ago. 2016.
46. KACHANI, A. T.; BRASILIANO, S.; HOCHGRAF, P. B. **O impacto do consumo alcoólico no ganho de peso**. *Revista Psiquiatria Clínica*, v. 39, n. 01, p. 21-24, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-60832008000700006>. Acesso em: 07 Jul 2016.
47. KOHLMANN JR. O. **O sistema nervoso simpático e a terapêutica da hipertensão arterial**. Sociedade Brasileira de Hipertensão, n. 3, 2001. Disponível em: <<http://www.sbh.org.br/revistas/2000/num3/parte8.pdf>>. Acesso em: 06 Ago 2016.
48. KOROLKOVAS, A.; BURCKHALTER, J. H. **Química Farmacêutica**. Rio de Janeiro (RJ): Guanabara Koogan; 1988. Acesso em 08 Ago 2016.
49. LEHNINGER, A. L.; COX, M. M.; NELSON, D. L. **Lehninger: princípios de bioquímica**. 3 ed. São Paulo: Sarvier, 2012. 975 p. Acesso em: 24 Ago 2016.
50. LEONETI, A. B., PRADO, E. L., OLIVEIRA, S. B. W. B. **Saneamento básico no Brasil: considerações sobre investimentos e sustentabilidade para o século XXI**. *Revista de Administração Pública*, Rio de Janeiro, v. 45, n. 02, p. 331-379, mar/abril.2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-76122011000200003>. Acesso em: 08 Ago.2016.
51. LESSA, I. **Epidemiologia da hipertensão arterial sistêmica e da insuficiência cardíaca no Brasil**. *Revista Brasileira Hipertensiva*, v. 08, n. 04, p. 383- 392, out/dez. 2001. Disponível em: <<http://departamentos.cardiol.br/dha/revista/8-4/epidemiologia.pdf>>. Acesso em 8 Ago. 2016.
52. MAGUREANU, M.; DOBRIN, D.; MANDACHE, N. B.; BRADU, C.; MEDVEDOVICI, A.; PARVULESCO, V. I. **The Mechanism of Plasma Destruction of Enalapril and Related Metabolites in Water**. *Plasma Processes and Polymers*, v. 10, n. 05, p.459-468, mar. 2013. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ppa.p.201200146/abstract>>. Acesso em: 15 Nov. 2016.
53. MICHELI, T.; BITARELLO, D. A. **O enfermeiro, na atenção básica, ao lidar com hipertensão como fator de risco para insuficiência renal crônica**. *Revista de Iniciação Científica da FFC*, v. 9, n. 3, p. 329-337, 2008. Disponível em: <<http://www2.marilia.unesp.br/revistas/index.php/ric/article/view/226>>. Acesso em: 28 Abr. de 2016.
54. MORA, R. M. **Diuréticos**. *Formación Médica*

- continuada en *Atención Primaria*, v. 22, n. 01, p. 29-36, 2015. Disponível em: <<http://www.fmc.es/es/diureticos/articulo/90372877/#.WEBFxoYrLIU>>. Acesso em: 08 Ago. 2016.
55. MOREIRA, R.; CONSTANTINO, L.; NORBERTO, F. **Bloqueadores de cálcio**. Sociedade Portuguesa de Química, v. 42, p. 95-98, 1990. Disponível em: <<http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/567/article/3000504/pdf>>. Acesso em: 15 Ago. 2016.
56. OIGMAN, W.; FRITSH, M. T. **Antagonistas de canais de cálcio**. *HiperAtivo*, v. 5, n. 02, p. 104-109, abr/jun. 1998. Disponível em: <<http://departamentos.cardiol.br/dha/revista/5-2/antagonistas.pdf>>. Acesso em: 06 Ago. 2016.
57. OLIVEIRA, L. L. D.; RAMOS, R. C.; MINILLO, A.; ROCHA, O. **Avaliação da toxicidade aguda do fármaco Atenolol para invertebrados de água doce**. In: XII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, 2012, Porto de Galinhas, p. 740. Disponível em: <http://www.infoteca.inf.br/ecotox/smarty/templates/arquivos_template/upload_arquivos/acervo/docs/809.pdf>. Acesso em: 15 nov 2016.
58. OMS, World Health Organization. **Guia da qualidade da água**. 4. ed., 2011. Acesso em: 04 set 2016.
59. OSAWA, R. A. **Determinação de fármacos anti-hipertensivos na bacia do Alto Iguaçu**, 2013. Dissertação de Mestrado de curso (Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Curso de Engenharia, Universidade Federal do Paraná. Disponível em: <<http://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/34686>>. Acesso em: 15 Nov. 2016.
60. PASCOE, D.; KARNTANUT, W.; MÜLLER, C. T. **Do pharmaceuticals affect freshwater invertebrates? A study with the cnidarian *Hydravulgaris***. *Chemosphere*, v. 51, n. 06, p.521-528, maio 2003. Elsevier BV. Acesso em: 15 Nov. 2016.
61. PEÑATE, I. Q.; HAZA, U. J. J.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H. **Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática**. *Revista CenicCiencias Biológicas*, Havana, v. 40, n. 03, p.173-179, set/dez. 2009. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181221662005>>. Acesso em: 15 Abr. 2016.
62. PINTO, G. M. F.; SILVA, K. R.; PEREIRA, R. F. A. B. **Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de Paulínia (SP)**, Brasil. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 19, n. 3, p.219-224, jul/set. 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522014000300219>. Acesso em: 20 Ago. 2016.
63. PIRES, C. G. da S.; MUSSI, F. C. **Crenças em saúde sobre a dieta: uma perspectiva de pessoas negras hipertensas**. *Revista Escola Enfermagem USP*, São Paulo, v. 46, n. 3, p. 580-589, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0080-62342012000300008>.
64. POLÓNIA, J. J.; GUIMARÃES, S. **Fisiofarmacologia dos inibidores da entrada de cálcio e perspectivas terapêuticas**. *ActasBioquímica*, v. 01, p. 143-150, 1989. Disponível em: <[https://www.google.com.br/search?q=FISIOFARMACOLOGIA+DOS+INIBIDORES+DA+ENTRADA+DE+CÁLCIO+E+PERSPECTIVAS+TERAPEUTICAS+J.J.+Polónia+e+S.+Guimarães&aqs=chrome..69i57.173366j0j4&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com.br/search?q=FISIOFARMACOLOGIA+DOS+INIBIDORES+DA+ENTRADA+DE+CÁLCIO+E+PERSPECTIVAS+TERAPEUTICAS+J.J.+Polónia+e+S.+Guimarães&aq=FISIOFARMACOLOGIA+DOS+INIBIDORES+DA+ENTRADA+DE+CÁLCIO+E+PERSPECTIVAS+TERAPEUTICAS+J.J.+Polónia+e+S.+Guimarães&aqs=chrome..69i57.173366j0j4&sourceid=chrome&ie=UTF-8)>. Acesso em: 30 Ago 2016.
65. POMARES, S. **Blog de un químico**. Disponível em: <<https://blogdeunbioquimico.wordpress.com/2013/08/18/que-ocurre-cuando-se-ingiere-alcohol/>>. Acesso em: 08 Set. 2016.
66. RAMOS, D. C.; CASALI, A. C. G. **Antagonistas dos receptores da angiotensina II: uma revisão de classe**. *Revista Saúde e Desenvolvimento*, v. 01, n. 02, p. 80-94, jul/dez. 2012. Disponível em: <<http://www.grupouninter.com.br/revistasaude/index.php/saudeDesenvolvimento/article/view/129>>. Acesso em: 10 Jul. 2016.

67. RANG, H. P.; RITTER, J. M.; FLOWER, R. J.; HENDERSON, G. **Rang & Dale Farmacologia**. 6 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007, 829 p. Acesso em: 6 Ago. 2016.
68. ROSA, G. A. B. **Estudo dos efeitos do fármaco Propranolol para Ceriodaphnia Silvestrii (cladocera, crustácea) com ênfase em efeitos nas populações**, 2008. Dissertação de Mestrado de curso (Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais). Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Gustavo%20Almeida%20Borges%20Rosa_M.pdf>. Acesso em: 11 Nov. 2016.
69. SALGADO, R.; NORONHA, J. P.; OEHMEN, A.; CARVALHO, G.; REIS, M. A. M. **Analysis of 65 pharmaceuticals and personal care products in 5 wastewater treatment plants in Portugal using a simplified analytical methodology**. Water Science & Technology, v. 62, n. 12, p.2862-2871, dez.2010. Disponível em: <<http://wst.iwaponline.com/content/62/12/2862>>. Acesso em: 15 Nov. 2016.
70. SANTOS, V. L. P. **Estabilidade e tempo de vida útil de fármacos e medicamentos**, 2012. Dissertação de Mestrado de curso (Mestre em Ciências Farmacêuticas) – Curso de Farmácia, Universidade Fernando Pessoa. Disponível em: <http://bdigital.ufp.pt/bitstream/10284/3755/3/P_PG_VanessaSantos.pdf>. Acesso em: 11 Nov. 2016.
71. SHILS, M. E. ROSS, A. C.; CABALLERO, B.; COUSINS, R. J.; TUCKER, K. L.; ZIEGLER, T. R. **Tratado de nutrição moderna na saúde e na doença**. 9 ed. São Paulo: Manole, 2003. Acesso em: 07 Ago. 2016.
72. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Shriver e Atkins: **Química Inorgânica**. Tradução de Roberto de Barros Faria. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008, 848 p. Acesso em: 10 Jul. 2016.
73. SILVA, C. J. A. da; PESSOA, C. M. M.; BEZERRA, L. A.; ROCHA, N. D. S.; MALTA, D. J. N. **Descarte Consciente de Medicamentos: Uma Responsabilidade Compartilhada**. Ciências Biológicas e da Saúde, Recife, v. 02, n. 02, p.21-30, Dez. 2015. Disponível em: <<https://periodicos.set.edu.br/index.php/facipe-saude/article/view/3061/1672>>. Acesso em: 15 Abr. 2016.
74. TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**, 2008. Tese de Doutorado de curso (Doutor em Engenharia Química) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Acesso em 05 Jul. 2016.
75. TAVARES, A.; KOHLMANN JR., O. **Tratamento da Crise Hipertensiva**. HiperAtivo, v. 5, n. 2, p. 120-125, abr/jun. 1998. Disponível em: <<http://departamentos.cardiol.br/dha/revista/5-2/tratamento.pdf>>. Acesso em: 30 Abr. 2016.
76. _____, A.; PLAVNIK, F. L. **Inibidores do sistema simpático**. HiperAtivo, v. 5, n. 02, p. 91-96, abr/jun. 1998. Disponível em: <<http://departamentos.cardiol.br/dha/revista/5-2/inibidores.pdf>>. Acesso em: 09 Set. 2016.
77. THOMAS, G. **Fundamentals of Medicinal Biochemistry**. 2 ed. Inglaterra: Wiley, 2007. Acesso em: 30 Ago 2016.
78. TORTORA, G. J.; DERRICKSON, B. **Princípios de Anatomia e Fisiologia**. Tradução de Alexandre Lins Werneck. 12ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2010, 1231 p. Acesso em: 11 Jul. 2016.
79. VALDÉS, M. E.; AMÉ, M. V.; BISTONI, M. L. A.; WUNDERLIN, D. A. **Occurrence and bioaccumulation of pharmaceuticals in a fish species inhabiting the Suquia River basin (Córdoba, Argentina)**. Science Of The Total Environment, v. 472, p.389-396, fev. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713013004>>. Acesso em: 11 Nov. 2016.

80. VON WOLFF, M. A. **Avaliação Ecotoxicológica do Antidepressivo Cloridrato de Fluoxetina**, 2011. Dissertação de Mestrado de curso (Mestre em Tecnologia) – Curso de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, 2011. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000790442&fd=y>>. Acesso em: 11 Maio 2016.
81. VON ZASTROW, M. **Receptores de fármacos e farmacodinâmica**. In: KATZUNG, B.G.; MASTERS, S. B.; TREVOR, A. J. Farmacologia básica e clínica. 12. ed. Porto Alegre: AMGH, 2014. Acesso em: 15 Nov. 2016.
82. WILKINSON, G. R. **Goodman & Gilman: As Bases Farmacológicas da Terapêutica**. Traduzido por: Carla de Mello Vorsatz. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 10 ed. 2003. 1614 p. Acesso em: 4 Ago. 2016.
83. YAMAMOTO, N. S.; PEREIRA, C. D. S.; CORTEZ, F. S.; PUSCEDDU, F. H.; SANTOS, A. R.; TOMA, W.; GUIMARÃES, L. L. **Avaliação dos efeitos biológicos adversos dos fármacos anti-hipertensivos Losartan e Valsartan em ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus***. UnisantaBio Science, Santos, v. 03, n. 01, p. 27-32, 2014. Disponível em: <<http://periodicos.unisanta.br/index.php/bio/article/download/196/199>>. Acesso em: 15 Nov. 2016.
84. _____ **Avaliação dos efeitos biológicos do fármaco Losartan em microcrustáceos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia***. UnisantaBio Science, Santos, v. 1, n. 02, p. 49-53. Disponível em: <<http://periodicos.unisanta.br/index.php/bio/article/download/59/25>>. Acesso em: 15 Nov. 2016.
85. ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; FANELLI, R. **Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment**. Journal Of Hazardous Materials, v. 122, n. 3, p.205-209, jul. 2005. Elsevier BV. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405000919>>. Acesso em: 11 Nov. 2016.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos medicamentos utilizados no tratamento da hipertensão arterial. Fonte: Tavares; Kohlman Jr., 1998; Hall, 2011; Farmacopeia Brasileira, 2010.

Nome comercial e fórmula molecular	Nomenclatura IUPAC	Tempo de meia-vida	Solubilidade
Furosemina $C_{12}H_{11}ClN_2O_5S$	MM=330,74 g mol ⁻¹ Ácido 5-(aminossulfonil)-4- cloro-2-[(2-furanilmetil)amino]- benzoico	1,5 h	praticamente insolúvel em água, solúvel em metanol, ligeiramente solúvel em etanol, pouco solúvel em éter etílico e praticamente insolúvel em clorofórmio
Hidroclorotiazida $C_7H_8ClN_3O_4S_2$	MM=297,74 g mol ⁻¹ 1,1-Dióxido de 6-cloro-3,4- diidro-2H-1,2,4benzotiadiazina-7- sulfonamida	2,5 h	muito pouco solúvel em água e pouco solúvel em etanol
Atenolol $C_{14}H_{22}N_2O_3$	MM= 266,34 g mol ⁻¹ 4-[2-Hidroxi-3-[(1-metiletil)amino)amino]propoxi]benzenoacetamida	3 a 5 h	muito pouco solúvel em água, facilmente solúvel em metanol, solúvel em ácido acético glacial e etanol, pouco solúvel em cloreto de metileno
Propranolol $C_{16}H_{21}NO_2.HCl$	MM= 295,80 g mol ⁻¹ Cloridrato de 1-[(1- metiletil)amino]-3-(1-naftalenoxi)-2-propranolol (1:1)	3 a 5 h	solúvel em água e etanol, pouco solúvel em clorofórmio, insolúvel em éter etílico
Captopril $C_9H_{15}NO_3S$	MM= 217,29 g mol ⁻¹ (S)-1-(3-Mercapto-2-metil- 1-oxopropil)-L-prolina	4 a 6 h	solúvel em água, facilmente solúvel em metanol e cloreto de metileno. Solúvel em soluções diluídas de hidróxidos alcalinos
Enalapril $C_{20}H_{28}N_2O_5.C_4H_4O_4$	MM= 492,52 g mol ⁻¹ (2Z)-2-butenodioato de N- [(1S)-1-(etoxicarbonil)-3- fenilpropil]-L-alanil-L- prolina (1:1)	11 h	ligeiramente solúvel em água, facilmente solúvel em metanol e ligeiramente solúvel em cloreto de metileno. Solúvel em soluções diluídas de hidróxidos alcalinos
Losartana $C_{22}H_{22}ClKN_6O$	MM= 461,00 g mol ⁻¹ sal de potássio de 2-butil- 4-cloro-1-[[2'-(2H-tetrazol-5-il)[1,1'-bifenil]4-il]metil]- 1H-imidazol-5-metanol (1:1)	3 a 4 h	solúvel em água e etanol, praticamente insolúvel em acetato de etila e clorofórmio

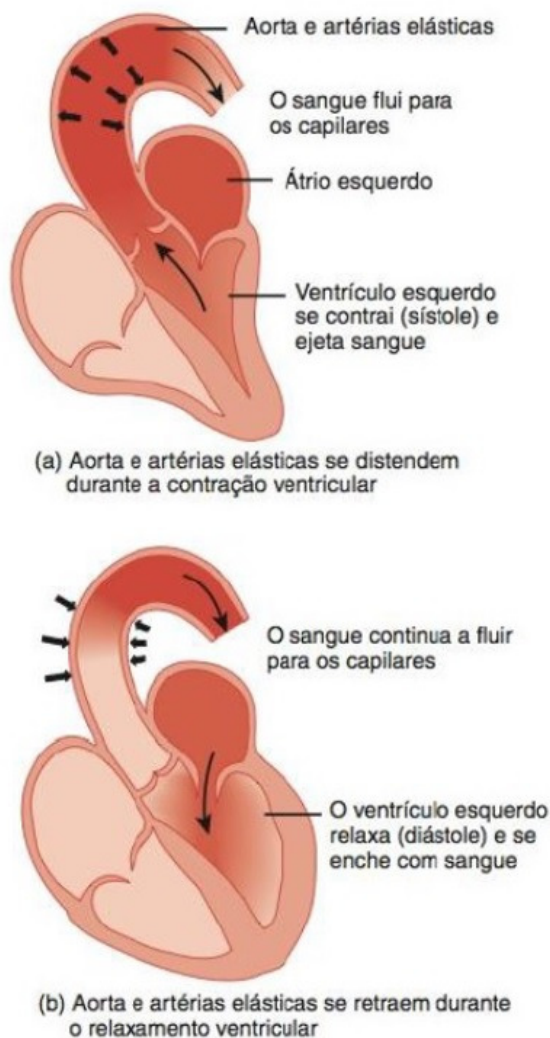


Figura 1. Representação do mecanismo da pressão arterial. Fonte: Tortora e Derrickson (2010).

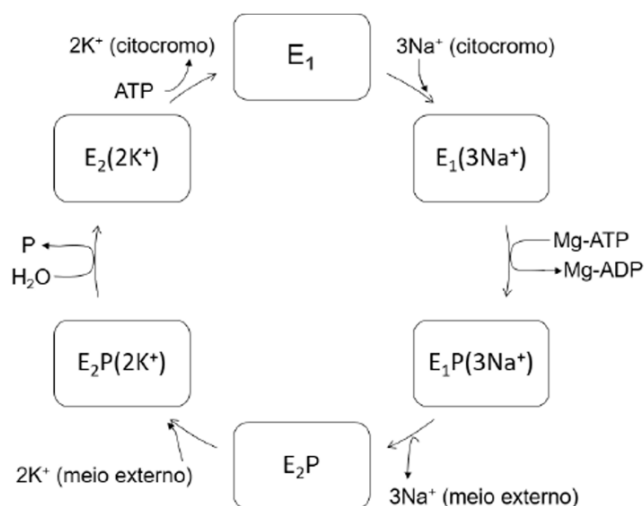


Figura 2. Mecanismo da bomba sódio-potássio. Fonte: adaptado Shriver (2008).

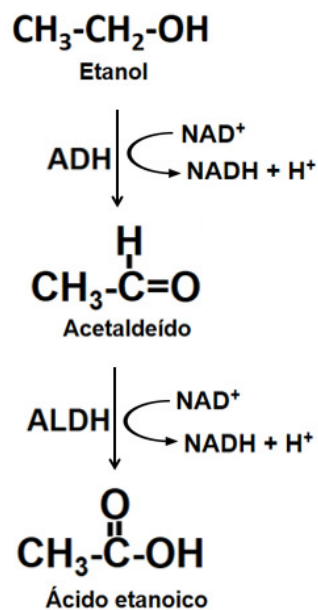


Figura 3. Representação da reação alcoólica. Fonte: adaptado Pomares, 2013.

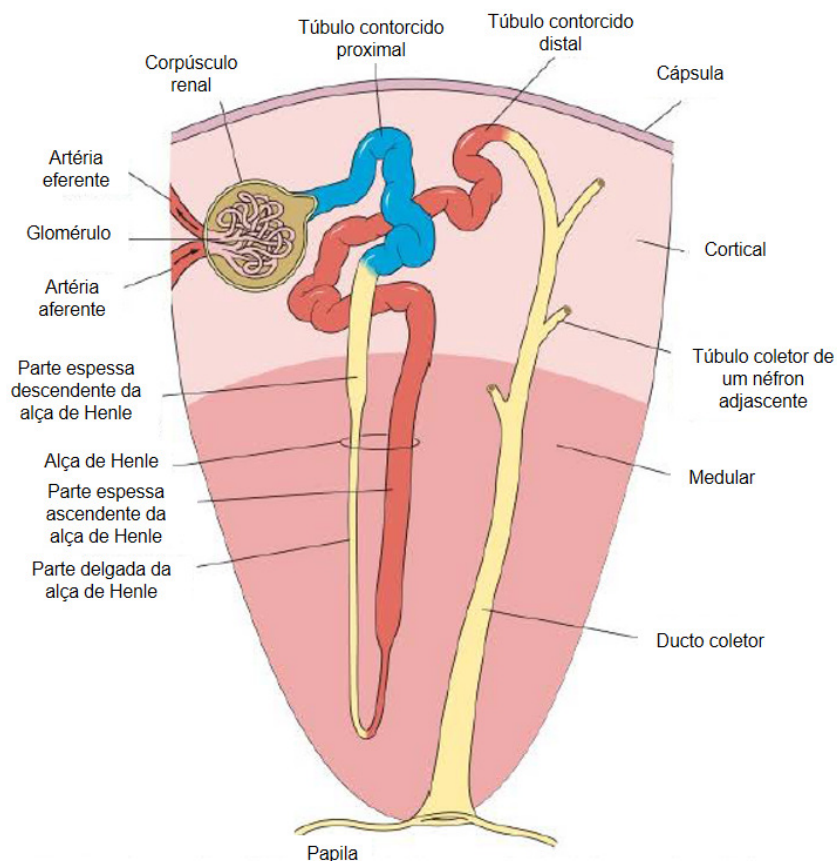


Figura 4. Representação anatômica do rim. Fonte: Junqueira e Carneiro, 2013.

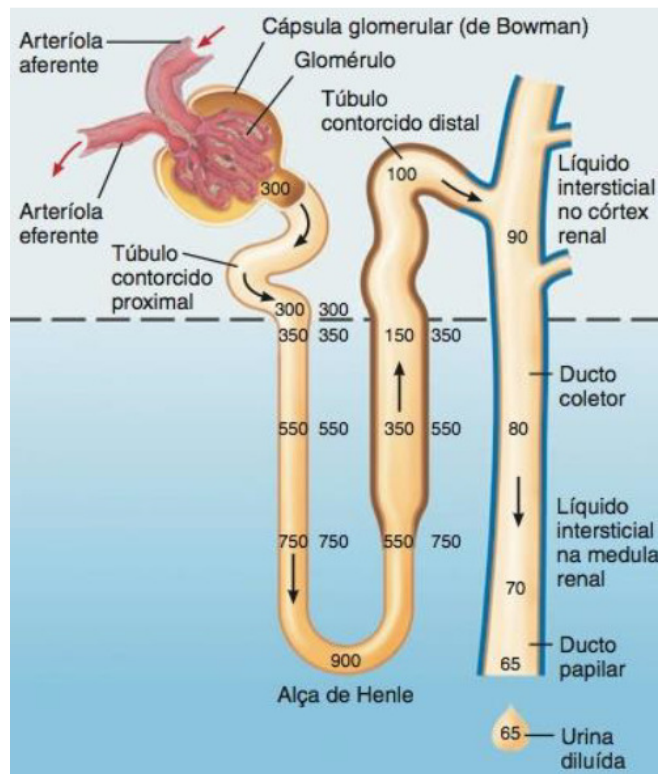


Figura 5. Variação na concentração de sal no rim. Fonte: Tortora e Derrickson, 2010.

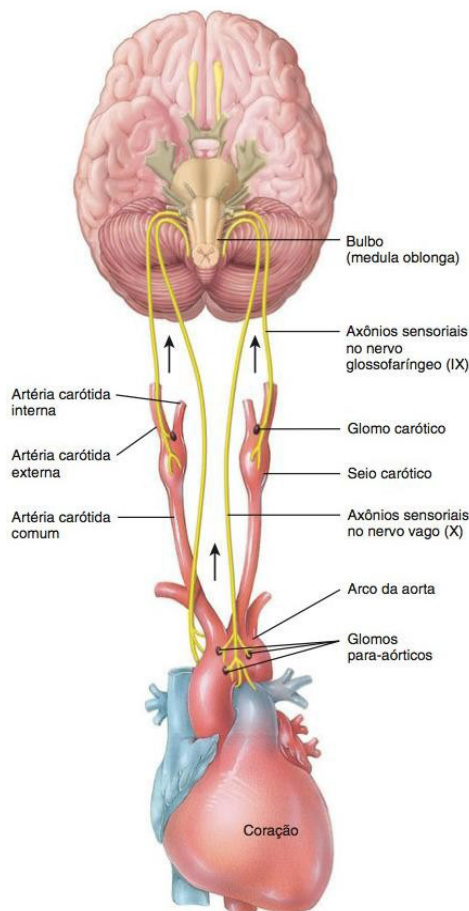


Figura 6. Representação da anatomia da região cardiovascular e caixa encefálica. Fonte: Tortora e Derrickson, 2010.

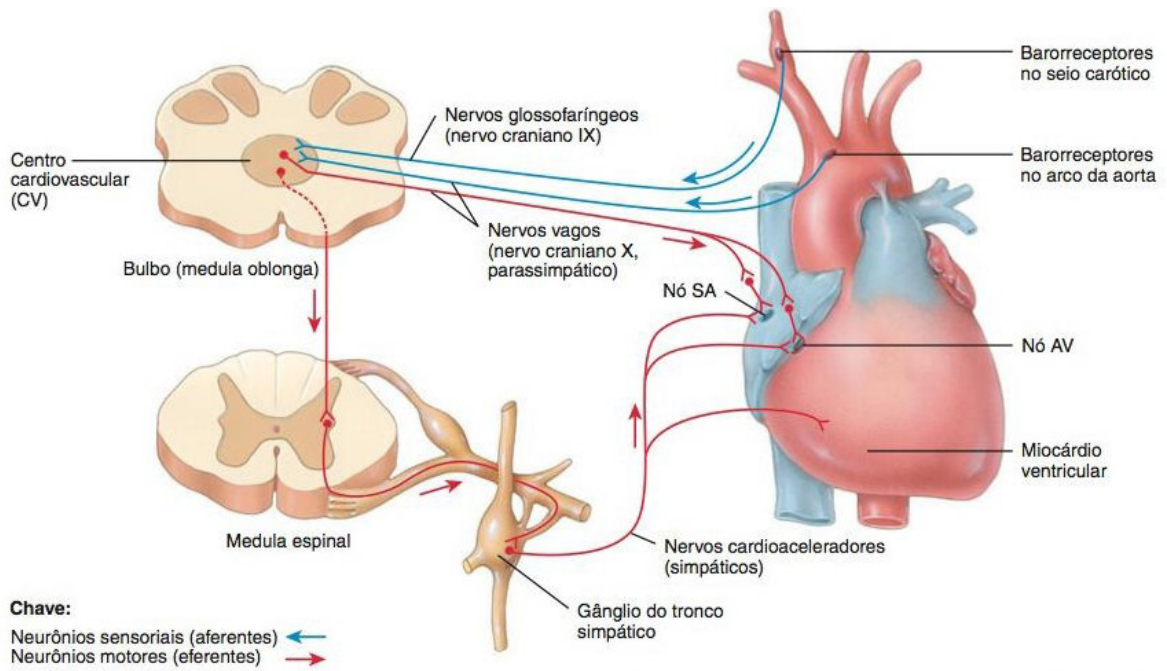


Figura 7. Representação da caixa encefálica. Fonte: Tortora e Derrickson, 2010.

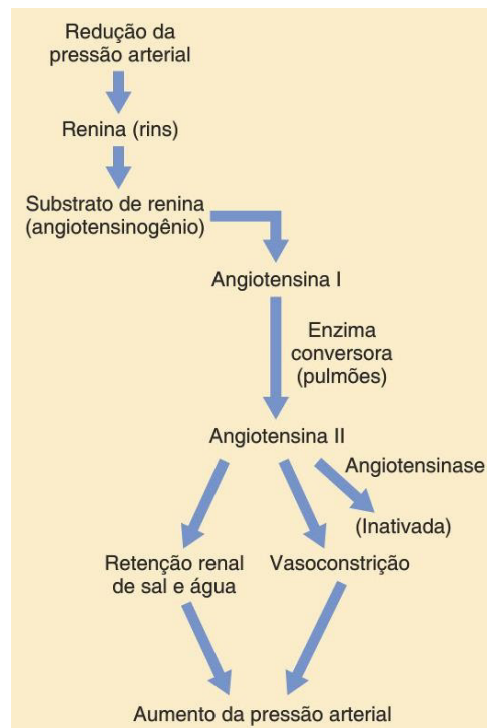


Figura 8. Mecanismo vasoconstritor da renina-angiotensina para o controle da pressão arterial. Fonte: Hall, 2011.

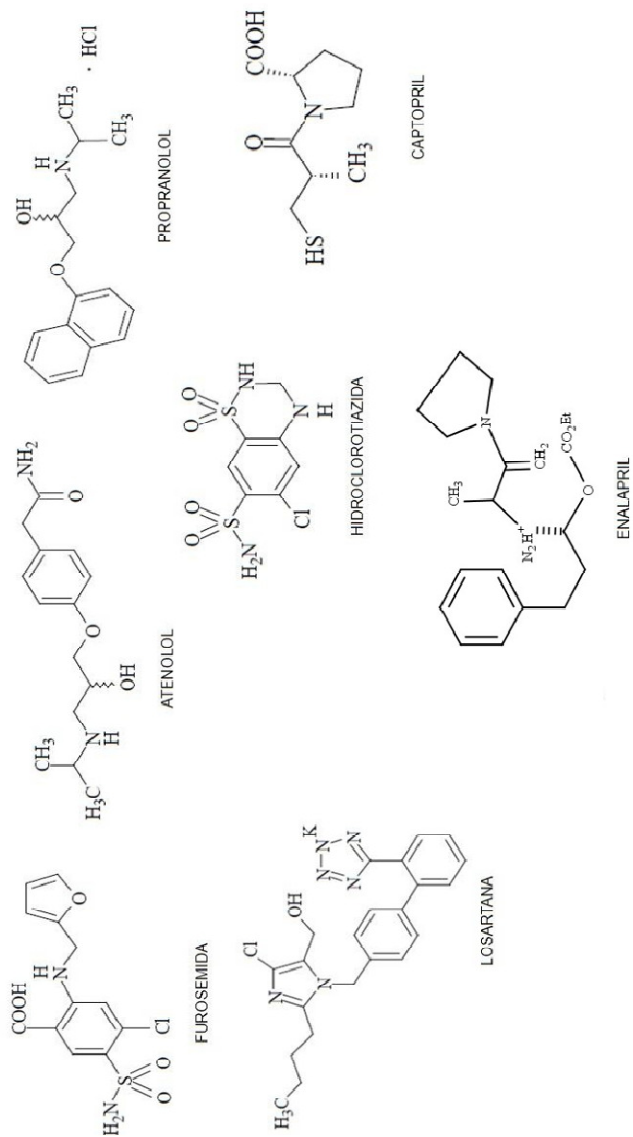


Figura 9. Fórmulas estruturais dos fármacos. Fonte: Farmacopeia brasileira, 2010.



ESTUDO DOS FLUXOS DE ÁGUA DO CICLO TECNOLÓGICO DA ÁGUA E ÁGUAS RESIDUAIS DA PRODUÇÃO METALÚRGICA NO QUE SE REFERE AO CONTEÚDO DA POLUIÇÃO



THE STUDY OF WATER FLOWS OF TECHNOLOGICAL WATER CYCLE AND WASTEWATER OF METALLURGICAL PRODUCTION CONCERNING POLLUTION CONTENT

ИЗУЧЕНИЕ ВОДНЫХ ПОТОКОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ВОДООБОРОТА И СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НА СОДЕРЖАНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

NOSOVA, Olga V.¹; KARMANOVSKAYA, Natalya V.^{2*}; GALISHEVSKAYA, Victoria V.³

^{1,2,3} Norilsk State Industrial Institute, Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals
7 50 years of October Str., ZIP code 663310, Norilsk – Russian Federation
(phone: + 89131610293)

* *Corresponding author*
e-mail: karmanovskayanv@gmail.com

Received 01 December 2017; received in revised form 09 February 2018; accepted 15 May 2018

RESUMO

Este trabalho é sobre a definição da composição dos fluxos de água do ciclo tecnológico da água e águas residuais da saída da produção metalúrgica, foi realizado para o período pesquisado. Águas residuais de instalações de pirrena, instalações de rejeitos, instalações de concentrado e túnel de comunicação durante o período de Maio a Outubro de 2016 foram estudadas. A quantidade excessiva de poluentes foi registrada em todas as amostras de teste de todos os indicadores analisados, e é por isso que as águas residuais podem constituir um perigo no caso de sua entrada em corpos d'água naturais. A faixa de variações das concentrações de poluentes no período pesquisado foram definidas. Recomendações sobre o uso de métodos de tratamento de águas residuais são fornecidas.

Palavras-chave: *métodos de tratamento de águas residuais; materiais suspensos; DQO; DBO; extensão de concentrações.*

ABSTRACT

The work concerning the definition of the composition of water flows of the technological water cycle and wastewater of metallurgical production outlet for the researched period has been carried out. Wastewater of pyrrhotine facilities, tailings facilities, concentrate facilities and communication tunnel over the May to October 2016 period was studied. The excess of pollutant content was recorded in all samples of test subjects by all analyzed indicators, that's why wastewater can constitute a danger in case of their entry into natural bodies of water. Ranges of fluctuations of concentrations of pollutants over the researched period were defined. Recommendations on the use of wastewater treatment methods are given.

Keywords: *wastewater treatment methods; suspended materials; COD; BOD; span of concentrations.*

АННОТАЦИЯ

В работе определен состава водных потоков технологического водного цикла и сточные воды металлургического производства за исследуемый период. Авторами были изучены сточные воды пирротиновых установок, хвостохранилищ, концентрационных сооружений и коммуникационного туннеля за период с мая по октябрь 2016 года. Превышение содержания загрязняющих веществ выявлено во

всех исследуемых образцах. Поэтому сточные воды могут представлять опасность в случае их попадания в естественные водоемы. Авторами определены диапазоны колебаний концентраций загрязняющих веществ за исследуемый период. В работе представлены рекомендации по использованию методов очистки сточных вод.

Keywords: *методы очистки, взвешенные вещества, ХПК, БПК, диапазоны концентраций.*

INTRODUCTION

It's necessary to study the water flows to obtain the statistically-valid amount of data by the composition of recycling water and discharge water of iron and steel plants. Currently, the absence of the sufficient amount of information about the content of pollutants is confirmed (pH, suspended materials, dry residue, chlorides Cl^- , sulphates SO_4^{2-} , calcium Ca^{2+} , magnesium Mg^{2+} , total Iron Fe, copper Cu^{2+} , nickel Ni^{2+} , cobalt Co^{2+} , arsenic As (for reference only), Sodium Na^+ , Zink Zn^{2+} , Lead Pb^{2+} , chemical oxygen demand (further – COD), nitrates NO_3^- , nitrites NO_2^- , ammonium, nitrogen N, polyphosphates PO_4^{3-} , phosphorus P, carbonate CO_3^{2-} , oil products, BAF (aerofloat), Kx (butyl xanthate of potassium), BOD_5 , $\text{BOD}_{\text{compl}}$).

There's a periodical need for such information when preparing initial data on the condition of water flows to choose water purification methods taking into account their composition and concentration. Such researchers, therefore, are necessary and relevant for the selection of optimal flow chart of recycling water purification and the choice of effective materials and reagents, which is quite a difficult task resulting from the diversity of qualitative and quantitative composition of recycling water and a wide range of fluctuation pollutants.

In this regard, the research of detention basins and water flows, systematization of all these data by their composition and intervals of pollutants' fluctuation were carried out.

The following purpose was set: definition of the composition of water flows of the technological water cycle and wastewater of iron and steel plant over the researched period.

MATERIALS AND METHODS

To prepare initial data on the condition of water flows of the researched objects, samples were collected. Sampling was carried out into

plastic 10-liter cans in total 4 pieces in accordance with the number of sampling selection points. Sampling selection was carried out once a week in accordance with GOST 33.861-2012 "Water. General requirements for sampling", PNDF12.15.1-08 "Instructional guidelines by sample collection for wastewater analysis" requirements. Collected samples were sent to the laboratory for analysis concerning pollutants' content (Law of the Krasnoyarsk Territory, 2013)

Then based on the analysis a summary table was made up, data by the content of plant' water flows were systematized; fluctuations ranges of pollutants were defined.

RESULTS AND DISCUSSION:

3.1. Dynamics of Change of Pollutant Content Over the Researched Period (05.2016 – 10.2016)

Over the period from May to October the samples of wastewater at four points were collected: pyrrhotine facilities, tailings facilities, concentrate facilities, communication tunnel. Specialists carried out analysis to determine 27 indicators: pH, BOD_5 , $\text{BOD}_{\text{compl}}$, COD, suspended materials, dry residue, ions PO_4^{3-} , $(\text{P})\text{CO}_3^{2-}$, Cl^- , SO_4^{2-} , Fe_{total} , Co^{2+} , Na^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Kx, BAF, H/pr, As.

It should be noted that indicators BOD_5 and $\text{BOD}_{\text{compl}}$ differ insignificantly over the period of research, which leads to the fact the majority of organic pollutants are oxidized in 5 days.

The content of calcium and magnesium ions changes within a very wide range. Besides, minimal concentrations fall at the beginning of summer, which may be related to the dilution of wastewater with melt-water. Significant exceed of pollutant content as compared to maximum allowable concentrations is observed in all researched water flows (San PiN 2.1.5.980-00). Wastewater of the objects of research is characterized by high salt content. The general content of dry residue in wastewater is significant, on the average: in pyrrhotine facilities – 2299; in tailings facilities – 7878; in concentrate facilities –

4779; in communication tunnel– 2044 mg/dm³. Wastewater contains a great amount of chloride salts – from 57 to 312 mg/dm³, and sulfates– from 879 to 3789 mg/dm³. The significant content of mineral substances in dry residue caused by the presence of, firstly, chlorides and sulfates. The content of heavy-metal ions also exceeds standards many times (Kushney, 1987; Smirnov and Genkin, 1989; Turovsky, 1984).

3.2. Analysis of interdependence of indicators under study

COD and BOD. Oxygen reactions, which allow oxidizing organic impurities in water, take place at natural self-clarification of water. Thus, their partial or complete decomposition occurs. COD – is an indicator of oxygen investment at oxidation of different intermixtures as part of water, and BOD is an indicator of oxygen consumption for intermixtures oxidation when interacting with bacterial aerobic preparation in water and wastewater treatment facilities (Chebakova, 2001).

COD indicator is a general indicator of industrial wastewater pollution. The amount of oxygen in mg/l when carbon, hydrogen, sulfur, phosphorus, and other elements (except nitrogen), if they present in an organic matter, oxidizes to CO₂, H₂O, P₂O₅, SO₃, and nitrogen turns into ammonium salt, is called the theoretical value of COD. In the course of defining this indicator not only organic but also non-organic deoxidizers oxidize if they're in the sample (GOST31859-2012). By the analyses of oxidation characteristic value, one can judge about the ratio of oxidation-proneness (easy/hard). Thus, the difference between the results of definitions of oxidation susceptibility by COD and BOD can define a share of easily oxidized organic matters in wastewater. The ratio of BOD_{comp} and COD characterizes the degree of wastewater intermixture capacity to biological oxidation. The ratio of BOD indicators, indicators of nitrogen ammonia and phosphates allows estimating the sufficiency of biogenous elements for successful carrying out of biological wastewater treatment.

It was defined that difference between COD and BOD makes up: in pyrrhotine facilities – 65.67; in tailings facilities – 173.58; in concentrate facilities – 1176.3; in communication tunnel– 228.14 mg/l. This indicates that these facilities contain a great amount of hardly oxidized compounds, probably, flotation agents (Dytnersky, 1995).

The COD indicator depends on the sampling place: this indicator is higher in the samples of wastewater from concentrate facilities, then at other points of sampling. This can be related to the presence of a large amount of flotation agents at the solid particles of concentrate facilities. The high value of COD is also registered in the wastewater of communication tunnel; it depends on the data of sampling and can be related to technological process (Baskov, 1999; Bepamyatnov and Krotov, 1987; Sokolov, 1992).

Hydrogen ion concentration – pH of water – one of the most important indicators of water quality. The value of hydrogen ion concentration does matter for chemical and biological processes, taking place in natural waters. Stability of different forms of elements, aggressive action of water on metals and concrete depend on the pH value. Water pH has an impact on the processes of transformation of different forms of elements, changes toxicity of pollutants, that's why it's important to determine the dependency of different indicators of wastewater quality on pH (Dytnersky, 1978)

The interval of the change of values pH of wastewater of tailings facilities make up from 3.17 to 4.56, pH of water sample of tailings facilities slightly changes within the range from 3.17 to 4.56, therefore, waters are acid.

The interval pH for wastewater of concentrate facilities makes up on the average from 9.5 to 11.5 – wastewater is alkaline; in the range – pH with 9.6 to 11.45 the value of COD is most close to stable one and makes up approximately 1500 mg/l.

A large spread of pH values is also typical for wastewater of communication tunnel: from 4 to 10. In the pH range from 4.8 to 6.39, the COD values fluctuate in a relatively narrow range 100-600 mg/l, in the pH range from 6.43 to 9.8 there are high fluctuations of COD values (Greg and Sing, 1984).

BOD. Biological oxidation of different organic substances occurs at a different rate. According to chemist-organic, professor Kaplin V. T. (Dolzhenko and Kaplin, 1969; Kaplin *et al.*, 1969), rate constants of their oxidation make up 1.4-0.3 of reverse days. Average place (K = 0.3 – 0.05 day⁻¹) is taken by cresols, naphthols, xlenols, anion-active surface active agents and others. Sulphanole NP-1, non-ionic surface active agents and other should be related to

slowly decomposing “biologically tough” substances ($K = 0.029 - 0.002 \text{ day}^{-1}$). Determination of BOD over the certain time of process passing (incubation) – BOD₅ is authentic if wastewater doesn't contain “biologically tough” substances, if wastewater contains these substances, BOD complete should be carried out.

Regardless of sampling place, wastewater contains an insignificant amount of “biologically tough” organic substances, on the average to 30% (relative). The main mass of organic substances is oxidized in 5 days.

A pronounced dependence between BOD_{compl} and BOD₅ is visible, besides, the difference between these indicators don't exceed 30%, which indicates that there are less than 30% of “biologically tough” substances in wastewater (GOST 27065-86).

Since chemical oxidation in water requires more oxygen than biological oxidation, the level of COD will be always higher than BOD level (Zhukov *et al.*, 1989)

The results of analyses of wastewater of all four studied flows correspond to theoretical regularities, i.e. $\text{COD} > \text{BOD}$.

Phosphates. The presence of phosphates indicates that wastewater contains surface-active agents, water softeners for boilers, *etc.* (wastewater of kitchens, showers, *etc.*). The presence of phosphates in water is determined by the GOST 18309-2014.

There's no pronounced dependence of BOD_{compl} on the concentration of phosphates in the samples of pyrrhotine facilities and tailings facilities. However, a slight increase of BOD in the range of phosphate concentrations from 0.0154 to 0.0830 mg/l was observed in tailings facilities. Some tendency to an increase in BOD_{compl} while increasing phosphate concentration is observed in the samples of concentrate facilities and communication tunnel water; although there's no clear dependency of BOD_{compl} on the concentration of phosphates (Vinogradov, 1998; Sokolov, 1992)

Ammonia. Ammonia is an initial decomposition product of organic nitrogen-containing (including protein ones) substances. Azotic acid salts – nitrates – are final products of mineralization of organic nitrogen-containing substances. The total indicator of water saturation with the nitrogen of mineral origin reflects the joint volume of its nitrate, nitrite forms,

and ammonia. The high content of nitrates and ammonia nitrogen is a highly authentic indicator of recent pollution, and a great amount of nitrates may indicate that water was exposed to pollution quite a long time (GOST 33045-2014). Capacity for interconversion is typical for gaseous nitrogen compounds and for all its forms. The simultaneous content of all three components in water – ammonia, nitrites, and nitrates – indicates incompleteness of the process of mineralization and dangerous in epidemiologic sense pollution of water (for drinking water) (Dytnerky and Kocharov, 1973; Gurevich *et al.*, 2009)

Heavy-metal ions are present in the water phase, notably, the presence of the forms of heavy metals salts in the studied sample depends on pH, since the formation of hydroxides of heavy metals occurs under certain conditions (GOST 31957-2012).

pH of wastewater depends on sampling point. Thus, in pyrrhotine facilities pH fluctuates from 3.82 to 7.68 – medium from slightly acidic till neutral; in tailing facilities from 3.17 to 4.56 – slightly acidic medium; in concentrate facilities from 9.51 to 11.45 – highly alkaline medium; communication tunnel from 8.24 to 9.83 – alkaline medium (Vakhler, 1997; Kocharov, 2007).

Since in pyrrhotine facilities pH varies from 3.82 to 9.04, the solution should contain iron (II), because complete precipitation of this form of iron occurs at $\text{pH} = 9.7$. Iron (III) should be introduced into precipitation in the form of hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$ already at $\text{pH} = 4.1$. At $\text{pH} = 7.1$ copper complete deposit is achieved what is confirmed by data. As well as iron (II), there's nickel in the solution (complete precipitation $\text{pH} = 9.5$).

In tailing facilities medium is slightly acidic, that's why all the forms of heavy metals are in the form of ions. The concentration of iron total significantly exceeds the concentrations of copper and nickel, since there are Fe^{2+} and Fe^{3+} in the solution (Yushmanov *et al.*, 1985; Evilovich, 1989)

In concentrate facilities medium is highly alkaline, at these values pH (9.51-11.45) all ions of heavy nonferrous metals and iron should be in the forms of hydroxides. Residue contents: copper no more than 0.05; nickel no more than 0.4, and iron no more than 0.8.

In communication tunnel medium is alkaline, ions of copper and nickel are transferred

into a solid state in the form of hydroxides (Nebel, 1993).

Oil products and flotation agents. According to definition accepted by the Committee on the unification of method of analysis of natural and wastewater and also International symposium in the Hague when analyzing water, "oil products" are the sum of non-polar and low-polar compounds diluted in hexane, i.e. essentially, the sum of hydrocarbons (aliphatic, alicyclic, aromatic)(MUK 4.1.1013-01).

Based on this analysis, it's well demonstrated that content of flotation agents (xanthates and aerofloats) is consistent with the content of oil products' content (Baranov and Kutepov, 2005; Orlov, 1990).

Table 1. Summarizing test results

Test name	Allowed value (min-max)	Values detected
COD	15-20	15
BOD	1.4-0.3	5
Phosphates	0.05-0.15	0.0154-0.0830
Ammonia	0.05-0.1	0.3
Oil products and flotation agents	0.05-0.3	0.3
Copper	not more than 1	0.05
Nickel	not more than 0.02	0.4
Iron	not more than 0.3	0.8

CONCLUSIONS:

The authors carried out the study of wastewater of pyrrhotine facilities, tailings facilities, concentrate facilities and communication tunnel over the period from May to October 2016. The exceeding of the content of pollutants is observed in all samples of test subjects by all analyzed indicators, that's why wastewater can constitute a danger in case of its entry into natural bodies of water. The ranges of pollutants' concentrations over the researched period were determined. The purification of wastewater should be carried out in several stages:

- 1 stage – cleaning of substances, which density is lower than water density (oil products);
- 2 stage – removal of suspended materials;
- 3 stage – desalination.

For the first stage, it's necessary to use water and wastewater treatment facilities like oil remover. For the second stage, sedimentation can be used with the further evacuation of solid or filtering. For the third stage, it's expedient to use a reverse osmosis plant, electro dialysis or distillation. For wastewater test subjects, it's not expedient to use biological purification method because of the high content of nitrogen compounds and phosphates.

REFERENCES:

1. Baranov D.A.; Kutepov A. M. *Processes and Devices*, Moscow: Akademya Publishing Center, 2005.
2. Baskov V. S. *General Chemical Engineering and Basics of Industrial Ecology*, Moscow: Khimiya, 1999.
3. Bepamyatnov G. P.; Krotov, Y. A. *Maximum Allowable Concentration of Chemical Substances in Environment*, Leningrad: Khimiya, 1987.
4. Chebakova I. B. *Wastewater Treatment: Study Guide*, Omsk: OmGTU press, 2001.
5. CISM 02-001-2009. *Manual on Corporate integrated system of management in the area of quality and ecology*, "GMK "Norilsk nickel" transpolar branch JSC: Norilsk, 2009.
6. Dolzhenko L. S., Kaplin V. T. *Hydrochemical materials*, **1969**, 51, 178-185.
7. Dytnerky Y. I.; Kocharov R. G. *The Study of the Processes of Separation of Aqueous Solutions of Inorganic Salt With Reverse Osmosis. Theses of All-Union conference on membrane methods of unmixing*, Moscow: D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 1973.
8. Dytnerky Y. I. *Processes and Devices of Chemical Engineering. Mass exchange processes and devices*, Moscow: Khimiya, 1995.
9. Dytnerky Y. I. *Reverse Osmosis and Ultrafiltration*, Moscow: Khimiya, 1978.
10. Evilovich A. Z. *Sewage Sludge Disposal*, Moscow: Stroyizdat, 1989.
11. GOST 18309-2014 *Water. Methods for determination of phosphorus-containing substances (with Amendment)*. Moscow: Standartinform, 2015.

12. GOST 27065-86. *Water quality. Terms and definitions*. Moscow: INK Publishing House of Standards, 2010.
13. GOST 31859-2012 *Water. Method for determination of chemical oxygen demand*. Moscow: Standartinform, 2014
14. GOST 31957-2012 *Water. Methods for determination of alkalinity and mass concentration of carbonates and hydrocarbonates*. Moscow: Standartinform, 2013.
15. GOST 33045-2014 *Water. Methods for determination of nitrogen-containing matters*. Moscow: Standartinform, 2015.
16. Greg S.; Sing K. *Adsorption, Specific Area, Porosity*, Moscow: Mir, 1984.
17. Gulevich A. L.; Leshhev S.M.; Rahmanko E. M. *Extraction Methods of Separation and Concentrating of Substances*, BSU: Minsk, 2009.
18. Kaplin V. T., Zernova L.S., Kosogova A.S. *Hydrochemical materials*, **1969**, 44, 190-195.
19. Kocharov R. G. *Theoretical Backgrounds of Reversed Osmose*, Moscow: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2007.
20. Kushney J. K. *Metal Removal from Waste Water*. Moscow: Metallurgy, 1987.
21. *Law of the Krasnoyarsk Territory "About Environmental Security and Environmental Conservation in Krasnoyarsk Territory" No 5-1597 as of 26.09.2013*. Krasnoyarsk, 2013. Available at: <https://rg.ru/2013/10/11/krasnoyarsk-zakon5-1597-reg-dok.html>
22. MUK 4.1.1013-01 *Determination of the mass concentration of petroleum products in water*. Moscow: Ministry of Health, 2001.
23. Nebel B. *Environmental Science*, Volume 1, Moscow: Mir, 1993.
24. Orlov N. S. *Ultra and Microfiltration. Theoretical Foundations*, Moscow: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 1990.
25. San Pi N 2.1.5.980-00 *Hygienic requirements to surface water protection. Sanitary norms and regulations*. Moscow: Minzdrav Rossii, 2001.
26. Smirnov D. N.; Genkin, V. E. *Wastewater Treatment*, Metallurgy: Moscow, 1989.
27. Sokolov V. N. *Industrial Sewage Water Treatment and Sludge Utilization*, Moscow: Stroyizdat, 1992.
28. Turovsky I. S. *Wastewater Treatment Sludges*, Moscow: Stroyizdat, 1984.
29. Vakhler B. L. *Water Supply and Water Removal at the Metallurgical Enterprises*, Moscow: Metallurgy, 1997.
30. Vinogradov S. S. *Environmentally Safe Electroplating Industry*, Moscow: "Globus" Production and Printing Establishment, 1998.
31. Yushmanov O. L.; Shabanov V. V.; Galyamina I. G.; Beglyarova E. S.; Tkachenko P.E.; Berezner A.S.; Yurchenko N. F. *Water Supply Integrated Use and Conservation*, Moscow: Agropromizdat, 1985.
32. Zhukov A. I.; Mongayt I. L.; Rodziller I.D. *Industrial Sewage Water Purification Methods*, Moscow: Stroyizdat, 1989.



PESQUISA CIENTÍFICA USANDO O PACOTE DE SOFTWARE DE APLICAÇÃO MATLAB

SCIENTIFIC RESEARCH USING THE APPLICATION SOFTWARE PACKAGE MATLAB



НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАКЕТА ПРИКЛАДНЫХ ПРОГРАММ MATLAB

PIROGOV, Sergey P.¹; CHERENTSOV, Dmitry A.^{2*}

¹Tyumen Industrial University, Department of Applied Mechanics, 38 Volodarskogo Str., ZIP code 625000, Tyumen – Russian Federation
(phone: +89504830125)

²Tyumen Industrial University, Department of Hydrocarbon Resources Transport, 38 Volodarskogo Str., ZIP code 625000, Tyumen – Russian Federation
(phone: +89504830125)

* *Corresponding author*
e-mail: cherentsovda@bk.ru

Received 01 December 2017; received in revised form 10 May 2018; accepted 15 May 2018

RESUMO

O pacote de aplicativos MATLAB acelera o ritmo de aprendizado, ensino e pesquisa em disciplinas de engenharia e ciências, ajudando a preparar os alunos para uma carreira de sucesso no setor porque é amplamente utilizado para pesquisa e desenvolvimento. Ele recebeu uma ampla aplicação em setores como automação aeroespacial, automotiva, de comunicação e industrial. O conceito de design orientado a modelo é baseado na modelagem de sistemas de alto nível. Isso nos permite desenvolver um modelo baseado em tarefas e especificações técnicas, projetar sistemas usando modelagem de simulação, gerar código automaticamente e também testar e verificar modelos em etapas, do projeto à implementação. Assim, os professores têm a oportunidade de educar os alunos sobre o entendimento da física dos componentes do sistema, sua interação e o comportamento dos sistemas em geral, e tudo isso em um ambiente unificado. No presente artigo, as principais vantagens, interfaces de programas aplicativos MATLAB são apresentados. Os resultados da pesquisa científica de autores utilizando MATLAB - investigação de frequências naturais e parâmetros de amortecimento de molas tubulares de medida no meio viscoso, bem como oscilações de torção dos eixos da unidade de bomba são apresentados. O efeito das características geométricas de molas tubulares nas frequências naturais de oscilações e parâmetros de atenuação é investigado. Usando o pacote MATLAB, foi desenvolvida uma técnica para calcular as tensões associadas à torção dos eixos das unidades de bombeamento.

Palavras-chave: *MATLAB, mola tubular manométrica, oscilações, oscilações do rotor da unidade de bomba.*

ABSTRACT

The MATLAB application package accelerates the pace of learning, teaching, and research in engineering disciplines and science, helping to prepare students for a successful career in the industry because it is widely used for research and development. It has received a wide application in such industries as aerospace, automotive, communication, and industrial automation. The concept of model-oriented design is based on the modeling of high-level systems. This allows us to develop a model based on technical tasks and specifications, to design systems using simulation modeling, to automatically generate code, and also test and verify models at stages from project to implementation. Thus, teachers get the opportunity to educate students about the understanding of the system components physics, their interaction and the behavior of systems in general, and all this in a unified environment. In the paper, the main advantages, interfaces of MATLAB application programs are presented. The results of scientific research of authors using MATLAB - investigation of natural frequencies and damping parameters of gauge tubular springs in the viscous medium as well as torsional oscillations of the pump unit shafts are presented. The effect of the geometric characteristics of gauge

tubular springs on the natural frequencies of oscillations and attenuation parameters is investigated. Using the MATLAB package, a technique has been developed for calculating the stresses associated with the torsion of the pumping unit shafts.

Keywords: *MATLAB, manometric tubular spring, oscillations, rotor oscillations of the pump unit.*

АННОТАЦИЯ

Пакет приложений MATLAB ускоряет темпы обучения, преподавания и исследований в области инженерных дисциплин и науки, помогая подготовить студентов к успешной карьере в отрасли, потому что он широко используется для исследований и разработок. Он получил широкое применение в таких отраслях, как аэрокосмической, автомобильной, коммуникационной и промышленной автоматизации. Концепция модельно-ориентированного проектирования основана на моделировании высокоуровневых систем. Это позволяет нам разработать модель, основанную на технических задачах и спецификациях, для проектирования систем с использованием имитационного моделирования, автоматической генерации кода, а также тестирования и проверки моделей на этапах от проекта к реализации. Таким образом, преподаватели получают возможность обучать студентов пониманию физики компонентов системы, их взаимодействию и поведению систем в целом, и все это в единой среде. В статье представлены основные преимущества, интерфейсы прикладных программ MATLAB. Приводятся результаты научных исследований авторов с использованием MATLAB – исследование собственных частот и параметров затухания калибровочных трубчатых пружин в вязкой среде, а также крутильных колебаний валов насосного агрегата. Исследуется влияние геометрических характеристик калибровочных трубчатых пружин на собственные частоты колебаний и параметры затухания. Используя пакет MATLAB, была разработана методика расчета напряжений, связанных с кручением валов насосных агрегатов.

Ключевые слова: *MATLAB, манометрическая трубчатая пружина, колебания, колебания ротора насосного агрегата.*

INTRODUCTION

The MATLAB (Alekseev and Chesnokova, 2006) software package is widely used throughout the world for solving problems related to matrix calculations. The name of the package is formed by a reduction from MATrixLABoratory (matrix laboratory). Operations and commands in MATLAB are quite natural and analogous to mathematical formulas on paper. MATLAB was created as a software package which implements the most efficient computational algorithms of linear algebra. It is organized in such a way that the user has the opportunity to apply the usual mathematical language.

MATLAB provides many methods for data analyzing, algorithms developing and models creating. MATLAB includes mathematical functions for engineering and scientific operations. Built-in mathematical functions use processor-optimized libraries designed to accelerate the vector and matrix calculations. MATLAB extensions provide specialized functionality in such areas as statistics, optimization, signal processing and machine learning.

Using MATLAB, you can write programs and algorithms faster than in traditional programming languages, because there is no need for such low-level organizational operations as declaring variables, defining types and allocating memory. In many cases, switching to vector and matrix operations eliminates the need for cycles. As a result, a single MATLAB code line can often replace several C/C++ code lines. The MATLAB interface is shown in Figure 1.

In addition to the core which implements computational algorithms for general purpose, the MATLAB package implements several dozens, the so-called Toolbox (libraries of specialized subprograms), developed to solve various tasks.

Simulink is a graphical simulation environment which allows the building of dynamic models, including discrete, continuous and hybrid, nonlinear and discontinuous systems, using block diagrams in the form of directed graphs.

The interactive environment of Simulink allows the use of ready-made libraries of blocks for simulation of electric, mechanical and hydraulic systems, as well as applying a

developed model-oriented approach in the development of control systems, digital communication facilities, and real-time devices.

Additional Simulink extension packages allow the solving the entire range of tasks from developing a model concept to testing, controlling, code generation and hardware implementation. Simulink is integrated into the MATLAB environment, which allows using the built-in mathematical algorithms, powerful data processing tools, and scientific graphics. The Simulink interface is shown in Figure 2.

MATERIALS AND METHODS

Below the examples of the use of MATLAB in the scientific research of authors are given. With the toughening of working conditions, the intensity and frequency of vibrations of aggregates and installations are growing. Pressure pulsations have a negative effect too. This leads to an increased error in measuring pressure, the wear out of mechanical devices and as a consequence of a breakdown in the technological process. In this regard, it sharply increases in the requirements for vibration protection of sensitive elements of pressure measuring instruments.

Papers (Alekseev and Chesnokova, 2006; Cherentsov *et al.*, 2014; Cherentsov, 2014; Cherentsov *et al.*, 2014b; Pirogov, 2009; Cherentsov *et al.*, 2014a; Pirogov and Cherentsov, 2016; Pirogov *et al.*, 2016a; Pirogov *et al.*, 2016b) are devoted to increasing in the vibration protection for manometric tubular springs, which play the role of sensitive elements of mechanical pressure gauges. After analyzing the existing methods of reducing the vibration, we can conclude that the main methods of protection are tuning from resonant frequencies and vibration damping with liquid.

The manometric tubular spring model is represented as a curved rod oscillating in the plane of curvature of the central axis, which is acted upon by resistance forces proportional to the velocity.

On the basis of the D'Alembert's principle, differential equations of rod motion are compiled and a numerical solution of the system is worked on for which realization a software package is developed. The influence of the geometric characteristics of the manometric tubular springs and the viscosity of the damping liquid on the vibrational motion of the MTP in a viscous

medium is also studied.

RESULTS AND DISCUSSION:

To carry out numerical experiments of numerous characteristics of tubular springs with the help of MATLAB, a software package for the calculation of manometric tubular springs "SPCMTS" was developed. The interface and calculation results are shown in Figure 3.

With the help of this software package, it became possible to design manometric tubular springs with the specified properties, to determine the sensitivity, tractive effort, stresses, that is all that is necessary for the successful operation of the mechanism. In this case, it is possible to determine the properties of tubes with different cross-sectional shapes-elliptical, plane-oval and eight-shaped, and also with a variable cross-section.

To carry out numerical experiments at vibration damping with liquid using MATLAB a software package "Manometer" was developed (Certificate of official registration of the software package 2015615645 RF). The interface is shown in Figure 4.

The software package allows us to determine the natural oscillation frequencies and attenuation parameters, depending on the design dimensions of the spring and the viscosity of the liquid used for damping. The results are shown in Figure 5.

The paper (Pirogov *et al.*, 2017) is devoted to the study of vibrations of pump units.

Vibrations of pump unit is an undesirable phenomenon which contributes to reducing the operational reliability, service life, premature wear out of bearings, and also leads to deformation of rotors, damage to the shell and the foundation. Vibrations mainly arise due to rotating parts. The main driver is the imbalance of the pump unit rotors. The number of failures associated with vibration is very large. Therefore, increasing the vibration protection is an important and urgent problem of our time. One of the methods of protection against vibration is the method of detuning from resonance frequencies. In this case, it is necessary to have the values of free frequencies on pump units and frequencies of the disturbing force. The frequency of the disturbing force is the angular velocity of the rotor turning.

With the help of the Lagrange's equation

of the second type, a technique was developed for determining the free frequencies of torsional vibrations of pump units, and a critical case, the sudden pinching of the shaft, was considered. The resulting shear stresses are determined. It is shown that even at small angular velocities of rotation these voltages can exceed the permissible ones.

CONCLUSION:

MATLAB compared with traditional programming languages (C/C++, Java, Pascal, FORTRAN) allows shortening the time for solving typical tasks by an order of magnitude and greatly simplifies the development of new algorithms.

MATLAB is the foundation of the entire MathWorks family of products and is the main tool for solving a wide range of scientific and applied tasks in such areas as object modeling and control system design, communication system design, signal and image processing, signal measurement and testing, financial modeling, computational biology, etc.

The MATLAB core allows you to work with matrices of real, complex and analytical data types as easily as possible, and with data structures and lookup tables. Using MATLAB, we can analyze data, develop algorithms, create models and applications, and successfully solve complex engineering problems.

REFERENCES:

1. Alekseev E.R.; Chesnokova O.V. *MATLAB 7.NT*, Moscow: Press, 2006.
2. Certificate of official registration of the software package 2015615645 RF. *Software package for calculating manometric tubular springs (MANOMETER)*. Available at: http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_68_Pirogov_Chuba_article.pdf_6679c4d398.pdf.
3. Cherentsov D.A.; Pirogov S. P.; Dorofeev S.M. *Bulletin of Tyumen State University*, **2014**, 7, 234.
4. Cherentsov D. A. *Natural and technical sciences*, **2014**, 4, 12-15.
5. Cherentsov D. A.; Pirogov S. P. *Bulletin of Higher Educational Institutions. Oil and Gas*, **2014a**, 5, 66-72.

6. Cherentsov D. A.; Pirogov S. P.; Zemenkov Yu. D.; Chuba A. Yu. *Natural and technical sciences*, **2014b**, 11-12, 19-22.
7. Pirogov S. P. *Manometric tubing springs. S-Petersburg: Nedra*, **2009**.
8. Pirogov S. P.; Cherentsov D. A. *Measurement Techniques*, **2016**, 59, 845-849.
9. Pirogov S. P.; Cherentsov D. A.; Gulyaev B. A. *Prospects of Applying Vibration-Resistant Pressure Gauges in the Oil and Gas Industry. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016b, 154, 31.
10. Pirogov S. P.; Chuba A. Y.; Cherentsov A. D.; *Study of Elastic Sensing Elements for Vibration-Resistant Pressure Gauges. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016a, 154, 35.
11. Pirogov S. P.; Cherentsov D. A.; Loginovskikh V. M. *Proc. of the All-Russian Scient. And Prac. Conf. of Students, Postgraduates, and Young Scientists: New Technologies for the Oil and Gas Region*, Tyumen: Industrial University of Tyumen, 2017.

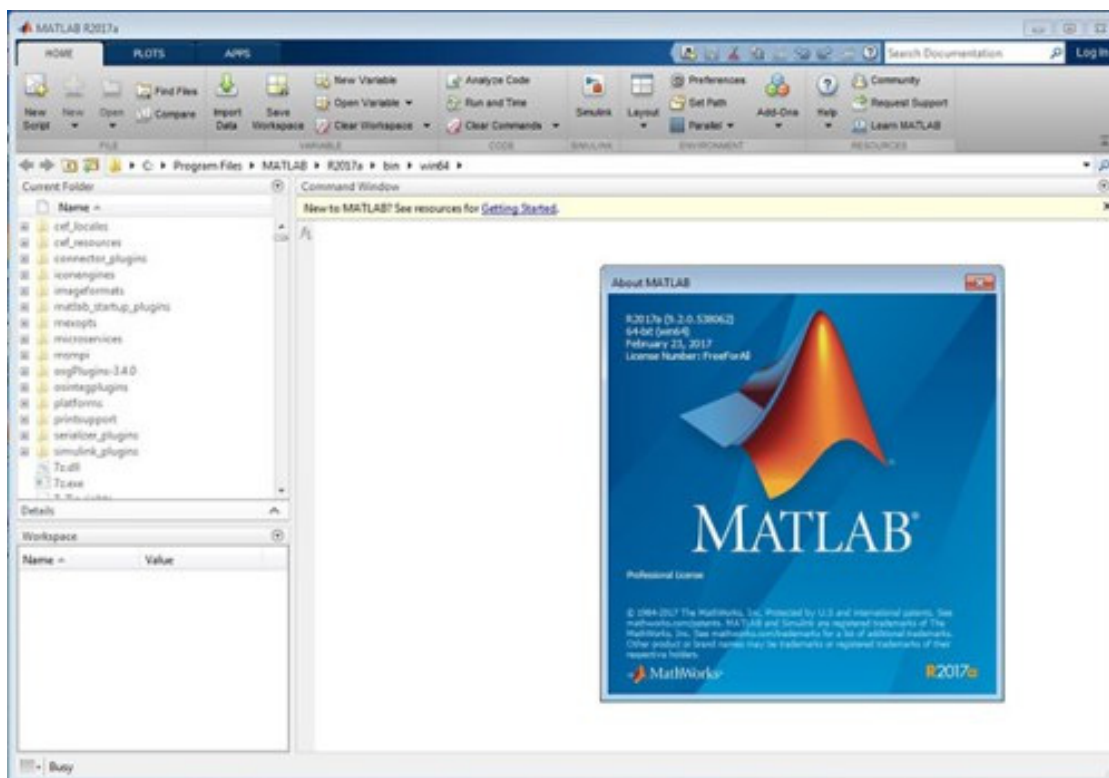


Figure 1. MATLAB interface

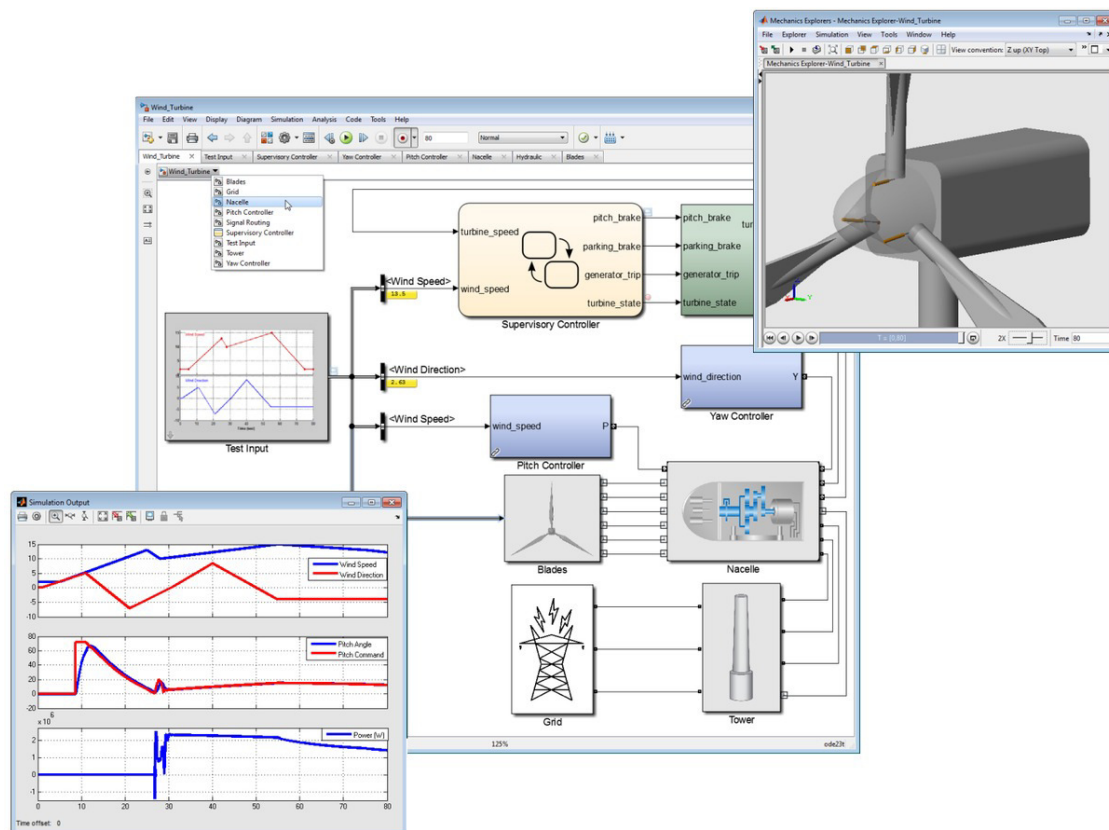


Figure 2. Simulink interface

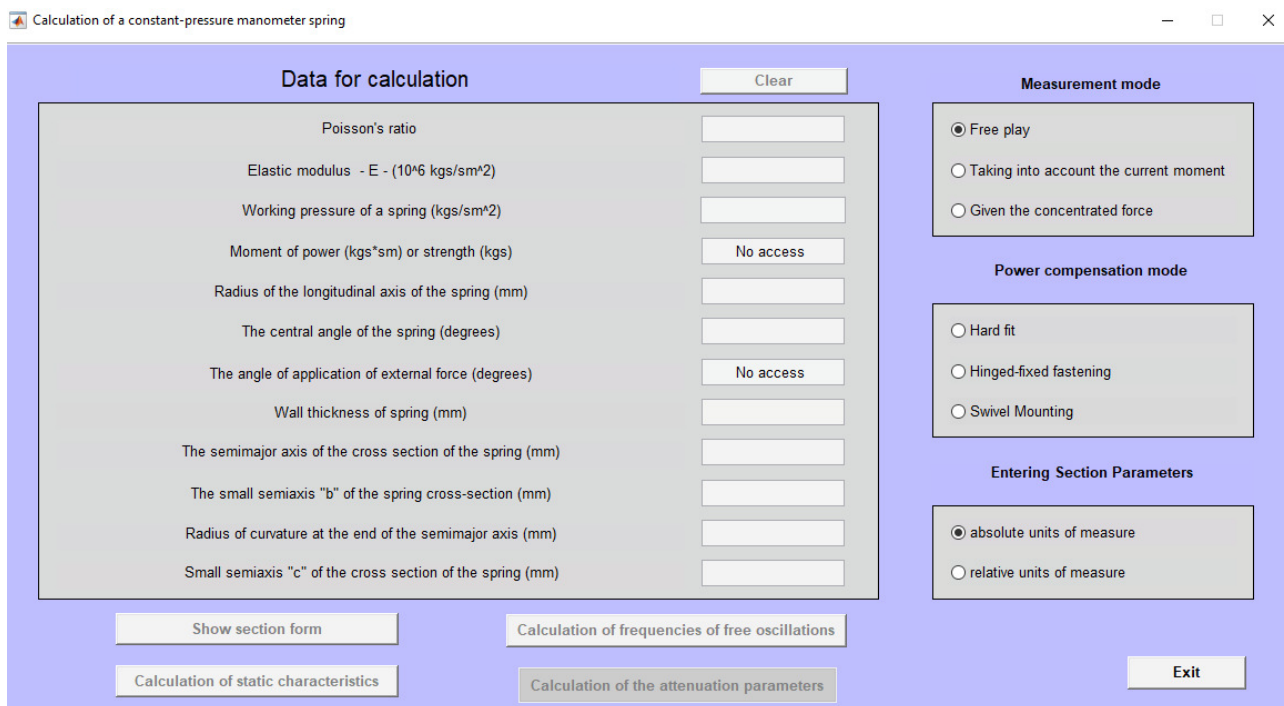


Figure 3. The interface of the main calculation module

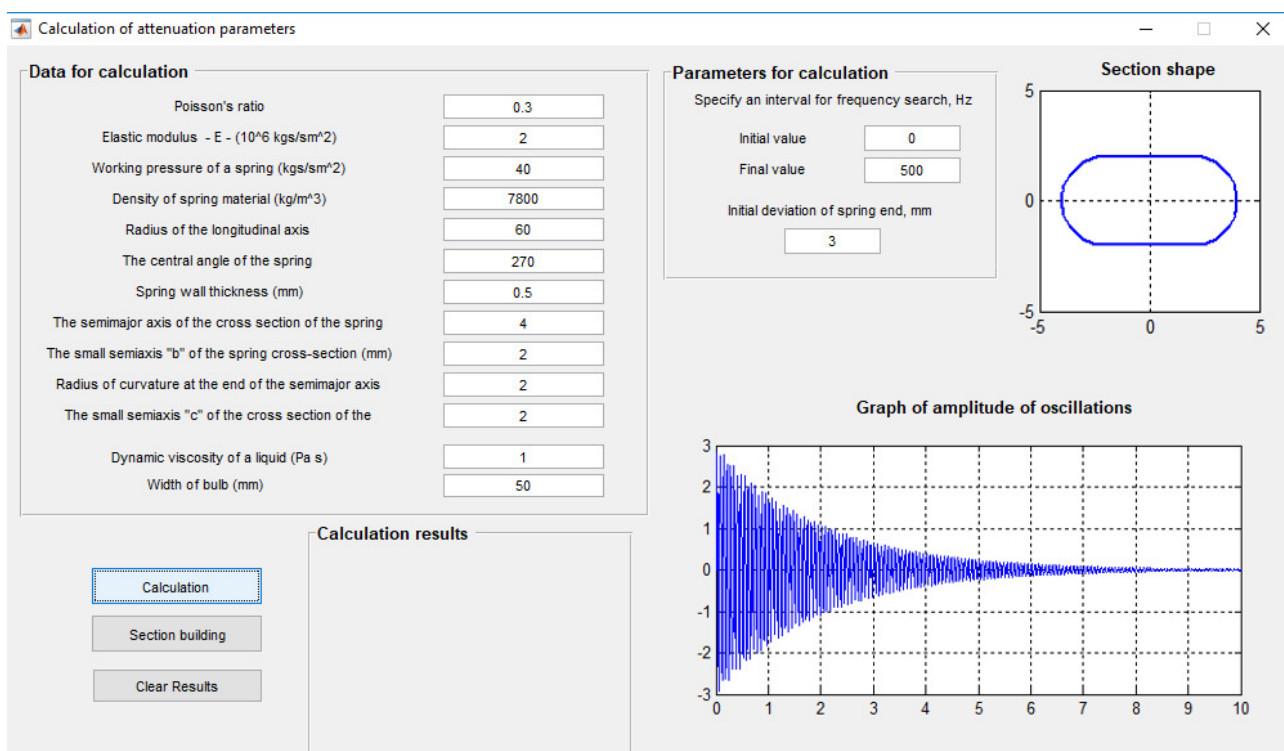
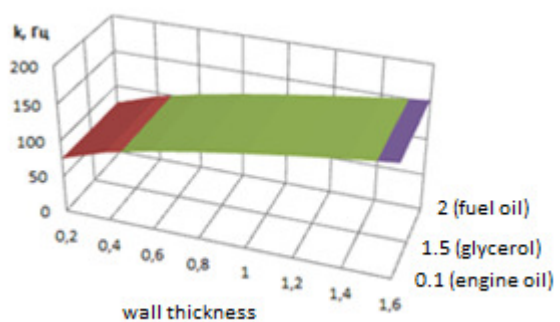
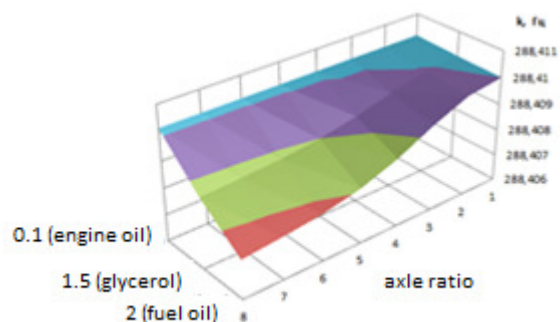


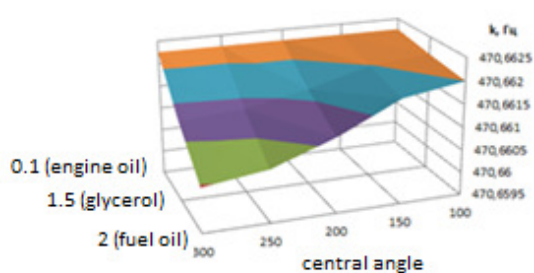
Figure 4. The interface of the "Manometer" software package



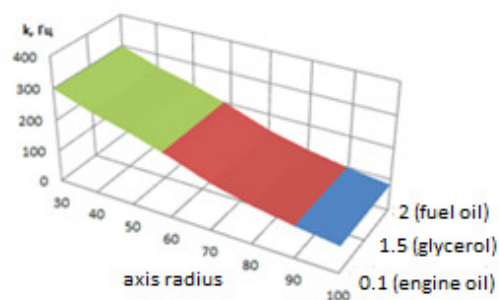
a)



b)



c)



d)

Figure 5. Results of calculating the frequencies of the fundamental oscillations of manometric tubular springs: a) effect of wall thickness; b) influence of ratio of the semi-axes; c) effect of the central angle; d) influence of the radius



O USO DE TRABALHOS DE LABORATÓRIO VIRTUAL NO ESTUDO DE DISCIPLINAS DE ENGENHARIA DE TREINAMENTO DE PETRÓLEO E GÁS



THE USE OF VIRTUAL LABORATORY WORKS IN THE STUDY OF ENGINEERING DISCIPLINES OF OIL AND GAS TRAINING

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИРТУАЛЬНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ТЕХНИЧЕСКИХ ДИСЦИПЛИН НЕФТЕГАЗОВОГО НАПРАВЛЕНИЯ ОБУЧЕНИЯ

SYZRANTSEV, Vladimir N.¹; CHELOMBITKO, Sergey I.^{1*}; GAMMER, Maxim D.²

¹Tyumen Industrial University, Department of Machines and Equipment of Oil and Gas Industry
70 Melnikaite Street, ZIP code 625027, Tyumen – Russian Federation
(phone: +73452283013)

²ООО NPF Infotech, 36 50 years of October Str., zip code 625027, Tyumen – Russian Federation
(phone: +79199510073)

* *Corresponding author*
e-mail: gammermax@yandex.ru

Received 01 December 2017; received in revised form 09 February 2018; accepted 15 May 2018

RESUMO

O efeito da introdução de uma forma interativa de aprendizagem no estudo de disciplinas de engenharia é examinado, bem como fatores que diminuem a eficácia dos resultados da utilização de modernos auxiliares de treinamento em informática (simuladores). São descritos trabalhos de laboratório virtual que são usados no departamento "Máquinas e equipamento da indústria de óleo e gás" da Universidade Industrial de Tyumen em estudar engenharia geral e disciplinas especiais da área "Engenharia de óleo e gás", perfil "Operação e manutenção de instalações tecnológicas de produção de petróleo e gás". Com base na experiência do uso de simuladores no departamento, concluiu-se que o maior efeito de alcançar os conhecimentos, habilidades e habilidades requeridos foi obtido usando simuladores na forma de trabalhos virtuais de laboratório.

Palavras-chave: *trabalhos virtuais de laboratório, simuladores, equipamentos de petróleo e gás.*

ABSTRACT

The effect from the introduction of an interactive form of learning in the study of engineering disciplines is examined, as well as factors that decrease the effectiveness of the results of using modern computer training aids (simulators). Virtual laboratory works are described that are used at the department "Machines and equipment of the oil and gas industry" of the Industrial University of Tyumen in studying general engineering and special disciplines of the area "Oil and gas engineering", profile "Operation and maintenance of technological facilities of oil and gas production". Based on the experience of using simulators at the department, it was concluded that the greatest effect of achieving the required knowledge, abilities, and skills was obtained by using simulators in the form of virtual laboratory works.

Keywords: *virtual laboratory works, simulators, oil and gas equipment.*

АННОТАЦИЯ

Рассматривается влияние внедрения интерактивной формы обучения в изучение инженерных дисциплин, а также факторы, снижающие эффективность результатов использования современных средств компьютерного обучения (тренажеров). Описаны виртуальные лабораторные работы, которые

используются на кафедре «Машины и оборудование нефтегазовой промышленности» Тюменского индустриального университета при изучении общих инженерных и специальных дисциплин области «Нефтегазовая техника», профиль «Эксплуатация и техническое обслуживание» технологических установок добычи нефти и газа». Основываясь на опыте использования тренажеров на кафедре, был сделан вывод, что наибольший эффект от достижения необходимых знаний, умений и навыков был получен с помощью тренажеров в виде виртуальных лабораторных работ.

Ключевые слова: виртуальные лабораторные работы, тренажеры, нефтегазовое оборудование.

INTRODUCTION

Current federal state educational standards of the third generation for technical specialties require that at least 10% of the time of studying the disciplines is carried out using an interactive form of training.

The introduction of modern computer training tools allows:

- improving the quality of student training;
- reducing training costs;
- reducing the time required to master disciplines with increasing numbers of trainees;
- reducing the risk during experimental studies;
- increasing the efficiency of labor protection, industrial and environmental safety;
- conducting experiments within the limited time (during the period), the actual duration of which would range from several days to several months;
- investigating the processes, the possibility of implementing them according to the requirements of safety provisions in a university environment is either limited or impossible at all.

The complex study of the developed modern computer training aids, computer-based simulators, performed in (Gammer *et al.*, 2011), showed that factors that reduce the effectiveness of the results of their application are:

- the direction of the developed "industry" computer simulators, as a result of which many types of computer-based simulators used in the educational process are left out;

- there is no classification of simulators (by the goals, composition, nature of the trainee's activity, subject of training and way of implementation);

- there is no developed methodology for assessing the effectiveness of the use of simulators taking into account the factor of "successful" implementation in the educational process;

- there is no systematization of user requirements and evaluation criteria for computer-based simulators (adequacy of the mathematical model, quality of synthesis of graphics, sound, interaction, etc.);

- the inconsistency of the interfaces of the interaction of existing computer-based simulators with each other, which makes it difficult to integrate and further share them;

- to create computer-based simulators, a universal system of their computer-aided design is needed.

MATERIALS AND METHODS

Considering the systematization of user requirements (Gammer *et al.*, 2011), the proposed criteria for the effectiveness of simulators, the solved questions of determining and justifying the composition of imitators, the methods for implementing their constituent elements and the developed technologies for creating simulators (Kolesov *et al.*, 2009; Cherezov *et al.*, 2010; Gammer and Kolesnikov, 2012; Gammer and Golofast, 2013; Gammer *et al.*, 2009; Gammer *et al.*, 2012; Cherezov, 2010; Cherezov and Syzrantsev, 2010; Cherezov, 2011), at the department "Machines and equipment of oil and gas industry", Industrial University of Tyumen, a set of virtual laboratory works was developed, used for a number of years in the process of teaching general technical and special disciplines of the field "Oil and gas engineering", the profile "Operation and maintenance of technological facilities of oil and gas production".

RESULTS AND DISCUSSION:

Simulators can be used at almost all stages of the educational process.

In the course of lectures, the use of simulators allows creating an overview of a topic or a problem, systematizing and generalizing

knowledge on a topic. At the same time, when lecturing the material, students, as a rule, do not have the opportunity to take the initiative. The use of simulators in the process of performing laboratory works provides knowledge on the basis of obtaining and processing experimental data, quantitative characteristics of real physical quantities that determine the behavior of the objects under investigation that confirm or disprove the formulated objective functions of the experiment. Realization with the help of simulators, virtual laboratory works (VLW) and learning physical experiments, allows working out the basic techniques and technologies for planning and conducting the experiment, including its main stages: definition of the purpose and objectives of the research, methods and technologies of achieving the goal, equipment and technologies used. With the course design projects, the use of simulators makes it possible to apply the knowledge gained when solving complex problems related to the sphere of activity of future specialists. Simulators are an effective tool for assessing the skills and professional abilities of students in their attestation. During the implementation of practical exercises, simulators provide an opportunity to study special equipment, the principles of its operation, assembly, adjustment, characteristic of the profession being mastered. An important direction in using simulators is their inclusion in the independent work of students, which allows for a much broader study of the discipline, often severely limited by the volume of lectures, laboratory and practical exercises prescribed in the curriculum (Gubsky, 2009; Palyukh *et al.*, 2012; Trukhin, 2005; Solovov and Menshikova, 2015; Solovov and Menshikova, 2012; Solovov, 1996; Trukhin, 2008; Skripka and Trukhin, 2005; Trukhin, 2007).

Let us consider examples of the developed virtual laboratory works for general technical and special disciplines, read at the department.

The most important characteristic of the strength of a material under conditions of its cyclic deformation used to determine the longevity of parts is the fatigue curve. The construction of this curve requires several months of testing the samples for durability. The developed VLW (Figure 1) makes it possible to realize the entire testing process during one study period by introducing an acceleration coefficient (without losing the physics of the accumulation of damage). Investigations are

carried out for a number of materials, while the roughness of the samples and their geometric characteristics and the hardness of the material are varied (according to the teacher's instructions), the possibility of testing at low temperatures is provided.

The tests of samples shown in Figure 1 are performed under bending conditions with rotation. Another version of the test under conditions of cyclic tension-compression of the samples is shown in Figure 2.

To study the operation and characteristics of various pumps used in the oil and gas industry, a VLW complex was developed, shown in Figure 3, identical to the bench equipment installed in the specialized laboratory "Hydraulic machines and compressors".

The developed complex allows performing the following works:

- testing a centrifugal pump D 200-36b (rating);
- testing a centrifugal pump D 200-36b (cavitation testing);
- testing a centrifugal pump CNS 180-950 (rating);
- testing a centrifugal pump CNS 180-950 (cavitation testing);
- testing a piston pump ANT-150 (rating);
- test a positive displacement motor DT-105 (with ANT-150);
- testing a piston pump UBN-600 (rating).

To obtain knowledge about compressor operation, compressor start-up skills (the procedure assumes consecutive execution of more than forty operations with mandatory monitoring of instrument readings), a VLW was developed, the screenshot of which is shown in Figure 4.

To study the work and kinematics of a beam-pumping unit for practical and laboratory studies, a VLW was developed, a screenshot of which is shown in Figure 5.

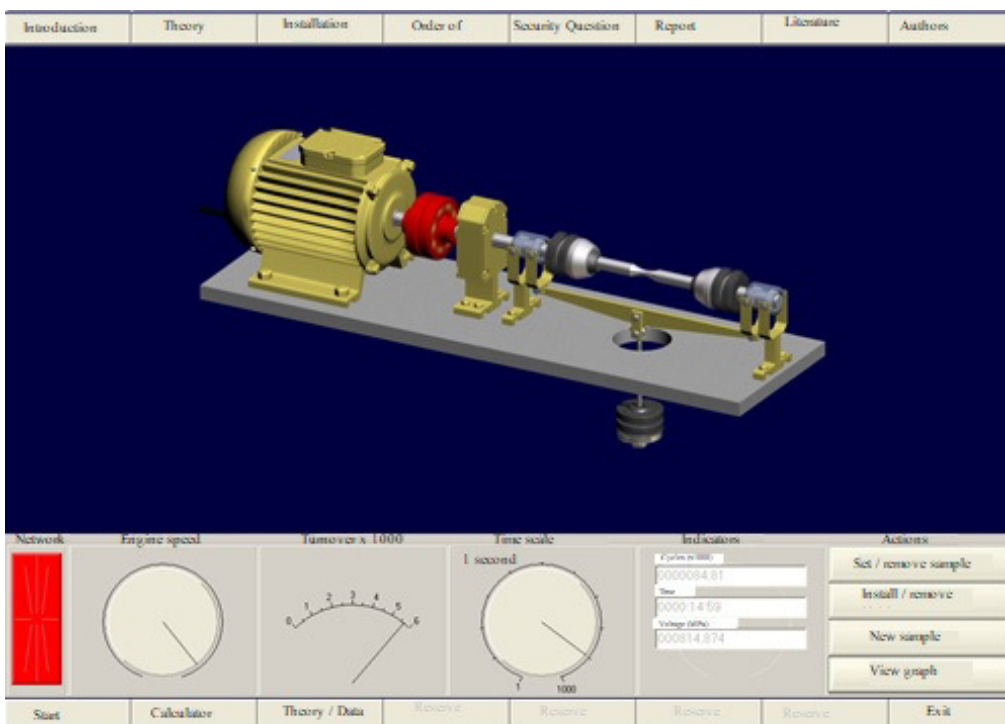
CONCLUSIONS:

Based on the experience of using simulators in the study of the academic disciplines of the department "Machines and equipment of the oil and gas industry" it was concluded that the greatest effect of achieving the required knowledge, skills and habits was obtained by using simulators in the form of virtual

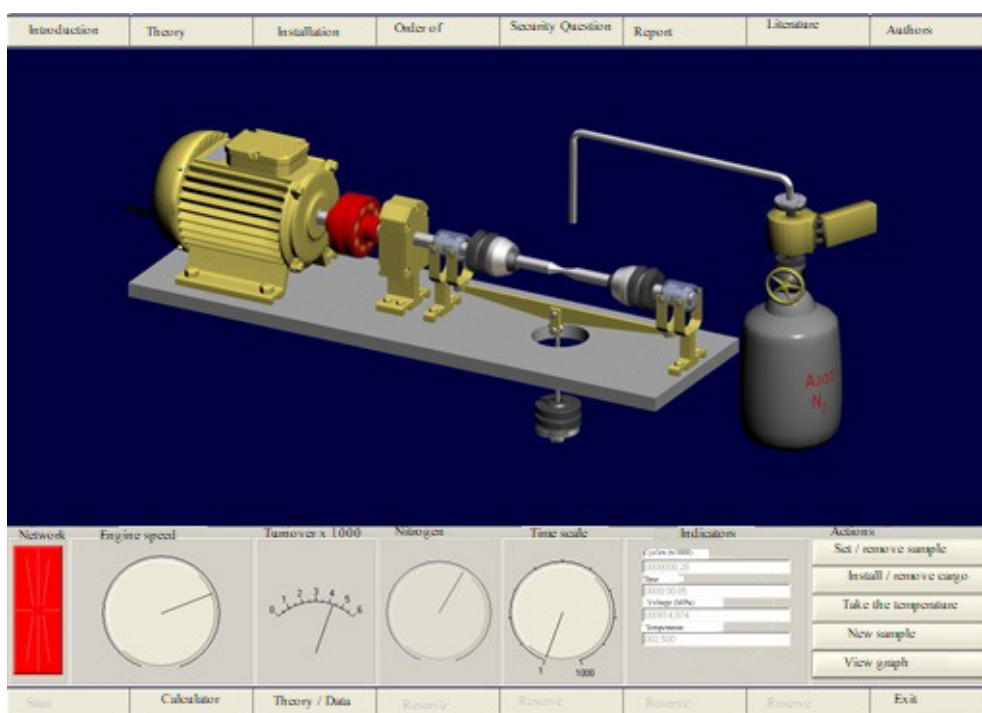
laboratory works.

REFERENCES:

1. Cherezov, K. M.; Gammer, M. D. *Scho. Technol.*, **2010**, 4, 140-146.
2. Cherezov, K. M. *News of High. Edu. Institut. Oil and Gas*, **2010**, 3, 101-105.
3. Cherezov, K. M. *News of High. Edu. Institut. Oil and Gas*, **2011**, 2, 127-129.
4. Cherezov, K. M.; Syzrantsev, V. N. *News of High. Edu. Institut. Oil and Gas.*, **2010**, 4, 40-45.
5. Gammer, M. D.; Gilmanov, Yu. A.; Kolesov, V. I.; Kurylev, E. V. *Open Edu.*, **2009**, 5, 48-52.
6. Gammer, M. D.; Golofast, S. L. *News of High. Edu. Institut. Oil and Gas.*, **2013**, 2, 119-124.
7. Gammer, M. D.; Kolesnikov, S. A. *Proceed. of the Gubkin State Univer. of Oil and Gas.*, **2012**, 4, 119-130.
8. Gammer, M. D.; Kolesnikov, S. P.; Kolesov, G. V. *Casting and Metallurgy*, **2012**, 3, 320-324.
9. Gammer, M. D.; Syzrantsev, V. N.; Golofast, S.L. *Computer-based simulators in technical education*, Novosibirsk: "Nauka", Siberian Publishing Company of the Russian Academy of Sciences, 2011.
10. Gubsky, Ye. G. *Modern Probl. of Sci. and Edu.*, **2009**, 1, 55.
11. Knyazeva, E. M. *Fundamental research*, **2012**, 6, 587-591.
12. Kolesov, V. I.; Kuzyakov, O. N.; Gammer, M. D.; Kurylev, E. V.; Gilmanov, Yu. A. *News of High. Edu. Institut. Oil and Gas.*, **2009**, 3, 103-108.
13. Palyukh, B. V.; Tvardovsky, A. V.; Ivanov, V. K. *Qual. of Edu.*, **2012**, 10, 34-37.
14. Skripka, V. I.; Trukhin, A.V.; *Open and Distan. Edu.*, **2005**, 1, 11.
15. Solovov, A. V. *Informatics and Edu.*, **1996**, 1, 13-19.
16. Solovov, A. V.; Menshikova, A. *High. Edu. in Rus.*, **2015**, 11, 66-75.
17. Solovov, A. V.; Menshikova, A. *Open and Distan. Edu.*, **2012**, 4, 80-85.
18. Solovov, A. V.; Menshikova, A. *Remote and Virt. Edu.*, **2015**, 12, 64-73.
19. Trukhin, A. V. *Inform. Technolog. in High. Edu.*, **2005**, 58-67.
20. Trukhin, A. V. *Open and Distan. Edu.*, **2007**, 3, 47-55.
21. Trukhin, A. V. *Open and Distan. Edu.*, **2008**, 1, 32-39.



a)



b)

Figure 1. Testing of samples for durability: a) at normal temperature, b) at low temperature

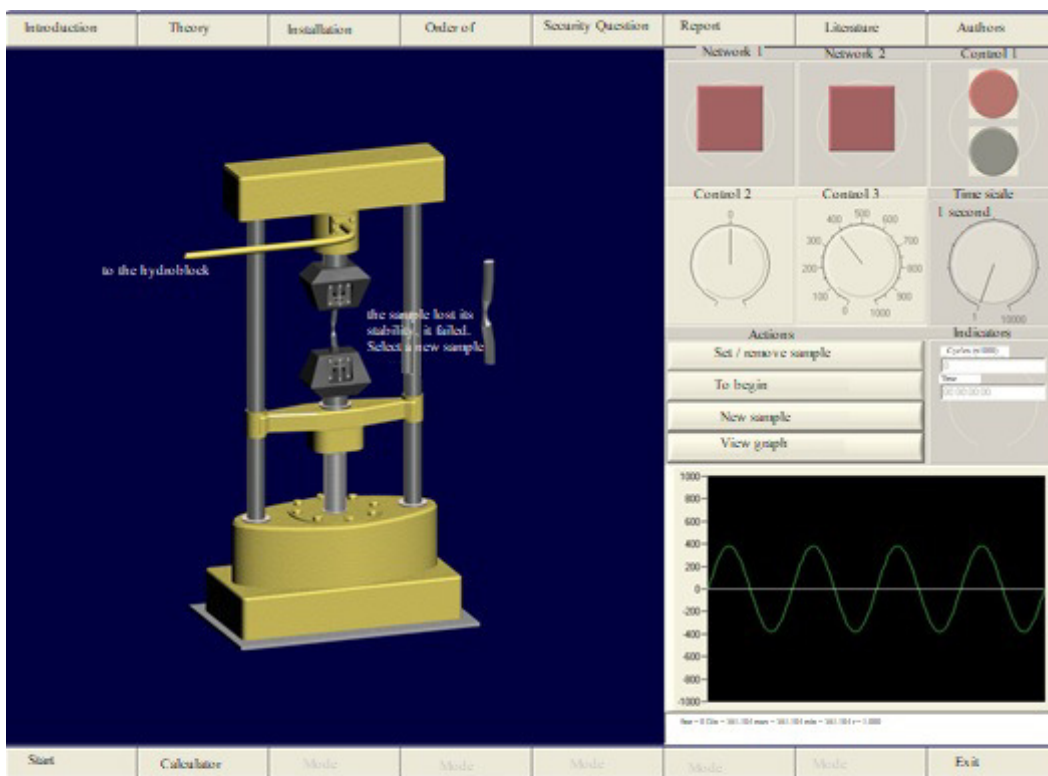


Figure 2. Testing of samples under cyclic tension-compression conditions

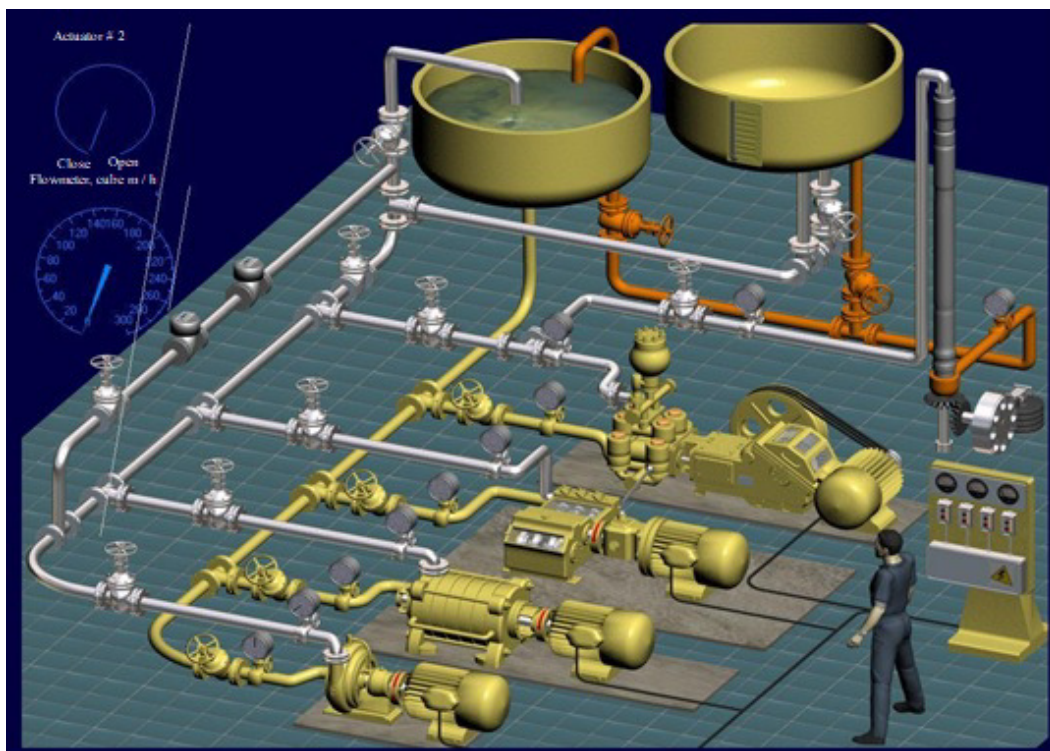


Figure 3. Complex of VLW for the study of the characteristics of pumps



Figure 4. Virtual laboratory work on starting the compressor

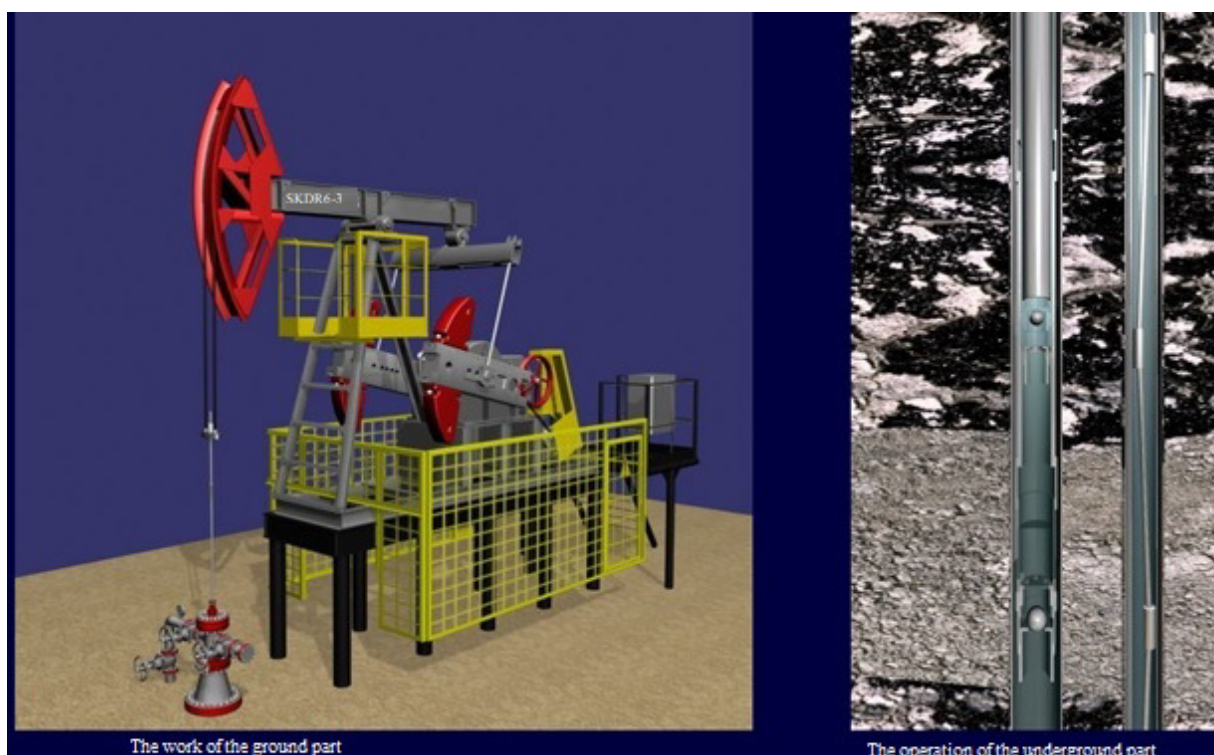


Figure 5. Study of the kinematics of a beam-pumping unit



MORFOLOGIA E CINÉTICA DA DISSOLUÇÃO DE CERA DE PETRÓLEO EM SISTEMAS DE HIDROCARBONETOS



MORPHOLOGY AND KINETICS OF PETROLEUM WAX DISSOLUTION IN HYDROCARBON SYSTEMS

МОРФОЛОГИЯ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ПАРАФИНов В РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМАХ

IVANOVA, Izabella Karlovna^{1, 2*}; DIAKONOV, Afanasii Alekseevich¹; SEMENOV, Matthew Egorovich^{1, 2}; KORYAKINA, Vladilina Vladimirovna¹

¹Ammosov North-Eastern Federal University, 58 ul. Belinskogo, Yakutsk zip code 677000 Russia

²Institute of Oil and Gas Problems of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1 ul. Oktyabrskaya, Yakutsk zip code 677980 Russia

* Corresponding author
iva-izabella@yandex.ru

Received 06 April 2018; received in revised form 14 May 2018; accepted 15 May 2018

RESUMO

Este trabalho estuda o efeito da natureza química do solvente nos parâmetros cinéticos de dissolução e na morfologia das ceras de petróleo. A cinética da dissolução da cera de petróleo em condensado de gás e na mistura hexano-ciclo-hexano-benzeno foi examinada na balança de torção dentro da faixa de temperatura de 10 a 40 °C. O processo foi descrito usando a equação de Erofeev-Kolmogorov. Os seguintes parâmetros cinéticos foram calculados: taxa de reação, ordem de reações e energia efetiva para ativar a dissolução de cera nos solventes estudados. Verificou-se que a taxa de dissolução de cera no composto ternário é uma ordem de magnitude maior e a energia de ativação é três vezes menor em comparação com o processo de dissolução de cera no condensado de gás. As características morfológicas das amostras de cera, tratadas por estes solventes, foram examinadas por meio de microscopia eletrônica de varredura. Verificou-se que no composto ternário, a cera possui uma estrutura porosa e no condensado do gás é comprimida. Assim, o comportamento cinético e morfológico identificado das ceras de petróleo indica a influência da natureza química do solvente. Os achados deste estudo podem ser úteis na escolha do solvente para a remoção dos depósitos de parafina.

Palavras-chave: Parafina de petróleo, taxa de dissolução, modo cinético e de difusão, microscopia eletrônica de varredura, solventes de hidrocarbonetos.

ABSTRACT

This paper studies the effect of solvent chemical nature on the kinetic parameters of dissolution and the morphology of the petroleum waxes. The kinetics of the petroleum wax dissolution in gas condensate and the hexane-cyclohexane-benzene mixture was examined on the torsion balance within the temperature range from 10 to 40°C. The process was described using the Erofeev-Kolmogorov equation. The following kinetic parameters were calculated: reaction rate, the order of reactions and effective energy for activation the wax dissolution in the studied solvents. It was found that the wax dissolution rate in the ternary composite is an order of magnitude greater and the activation energy is three times less in comparison with the process of wax dissolution in the gas condensate. The morphological features of the wax samples, treated by these solvents, were examined by means of scanning electron microscopy. It was found that in the ternary composite, wax has a porous structure and in the gas condensate, it is compressed. Thus, the identified kinetic and morphological behavior of petroleum waxes indicates the influence of the chemical nature of the solvent. The findings of this study can be useful when choosing a solvent for the paraffin deposits removal.

Keywords: Petroleum paraffin, the rate of dissolution, kinetic and diffusion mode, scanning electron microscopy, hydrocarbon solvents

АННОТАЦИЯ

Цель работы – исследование влияния химической природы растворителя на кинетические параметры растворения и морфологию нефтяных парафинов. Кинетика растворения нефтяных парафинов в газовом конденсате и гексан-циклогексан-бензольной смеси исследовалась на торсионных весах в интервале температур от 10 до 40 °С. Кинетическое описание процесса выполнено при помощи уравнения Ерофеева-Колмогорова. Рассчитаны кинетические параметры: константы скоростей, порядок реакций и эффективная энергия активации растворения парафинов в исследуемых растворителях. Установлено, что скорость растворения парафинов в тройном композите на порядок выше, а энергия активации в три раза меньше, по сравнению с процессом растворения парафинов в газовом конденсате. Методом сканирующей электронной микроскопии изучены морфологические особенности обработанных этими растворителями образцов парафина. Установлено, что в тройном композите парафин имеет пористую структуру, а в газовом конденсате происходит его уплотнение. Таким образом, выявленные кинетические и морфологические особенности поведения нефтяных парафинов указывают на влияние химической природы растворителя, что позволяет осуществить целенаправленный выбор растворителя для удаления парафиновых отложений.

Ключевые слова: нефтяные парафины, порядок и константа скорости реакции, диффузионный и кинетический режим, алифатические, нафтеновые и ароматические углеводороды

INTRODUCTION

In the world's oil fields, the problem of asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD) is solved mainly by the thermal and chemical methods. However, systematic thermal treatment to remove ARPD in a large number of wells leads to considerable material costs. Therefore, the chemical methods are considered to be the most promising, universal and cost-effective. The essence of the chemical disposal techniques is in the preliminary destruction or dissolution followed by removal of the deposits. The methods of targeted selection and assessment of the ARPD solvent efficiency are rather well understood. The studies by Savinykh *et al.* (2007), Kamenshchikov (2008), Glushchenko *et al.* (2009), and Ibragimov *et al.* (2010) determined that the main criterion for choosing a solvent is the ARPD type. Depending on the components contained in ARPD in high concentrations, ARPD can be of paraffin, asphaltene and mixed type. Ragulin *et al.* (2001) showed the effective solvents for paraffin ARPD are low-boiling aliphatic hydrocarbons (HC) such as pentane, hexane, and heptanes. Khisamutdinov *et al.* (1990) proved that, for asphaltene ARPD removal, the solvents based on aromatic hydrocarbons should be used. However, using reagents, selected only on the basis of the ARPD type, does not always give positive results in the oilfields. This is because the reagents for paraffin

deposits removal are assessed and selected without regard to the physical and chemical nature and the diversity of the intermolecular interactions of the multicomponent solvents with the high molecular weight compounds of oil; lack of information on the properties of reagents, included in solvent composition, also plays a role (Dolomatov *et al.*, 1991, Kamenshchikov, 2008).

Thus, this paper aims to study the effect of solvent chemical nature on the kinetic parameters of dissolution and the morphology of the petroleum waxes. This work is a continuation of research on assessment and selection of the effective reagents for paraffin deposits (Ivanova *et al.*, 2014, Ivanova *et al.*, 2015). Previously, it was determined that the degree of petroleum wax crystallinity in various model solvents increases in the solvents series: aliphatic-naphthenic-aromatic → aliphatic-aromatic → aliphatic-naphthenic → aliphatic. It was also found that the temperature of the crystallization and melting of wax in the aliphatic and aliphatic-naphthenic-aromatic solvents is characterized by maximum values as compared to the aliphatic-aromatic systems.

MATERIALS AND METHODS

Since the ARPD in the Irelyakhskoe field (Yakutia, Russia) belong to paraffin type, the B2 petroleum wax (GOST 23683-89, 2007) was selected as the model of paraffin ARPD. This highly-purified paraffin contains no water or

mechanical impurities that may distort the experimental results. The following was studied as solvents of paraffin: gas condensate of alkane base, which is currently used in the Irel'yakhskoe field for removing ARPD deposits, and composite mixture, consisting of hexane, benzene and cyclohexane (HBCG) in ratios 1:1:1. The kinetics of paraffin dissolution in hexane and hexane-benzene mixture was examined by Ivanova (2014). The kinetics of paraffin dissolution in these HC was studied gravimetrically on the VLKT 500 torsion balance at temperatures 10 and 25°C, which correspond to the seasonal operating conditions at the Irel'yakhskoe field, and 40°C to determine the overall dependency of paraffin dissolution rate from temperature. The degree of dissolution (α) was calculated as the ratio of melted paraffin to its original total mass in the sample. The amount of solvent in the experiments was 70 cm³. The statistical calculation of the kinetic model parameters, expressed in linear form, was carried out by the least squares method using t-distribution with a confidence probability of 0.95 (Klinger, 1972). At least three tests of each sample were conducted.

In order to study the morphology of the samples in the pre-weighted weighing bottles, 10% paraffin solutions were prepared in the HC systems under study. The weighing bottles with the contents were brought to the permanent weight in the drying oven. The microphotographs of the samples were obtained by the JCM-7800F Jeol scanning electron microscope (Japan). The sample was secured on the two-sided conducting adhesive tape pasted to a metal substrate. The samples were studied by means of secondary electrons at a low accelerating voltage (a Schottky cathode), which provides a quality image without the conducting surface layer and helps to avoid distortion of the structure at a high magnification.

RESULTS AND DISCUSSION:

Figure 1 shows the kinetic curves of paraffin dissolution in HC solvents.

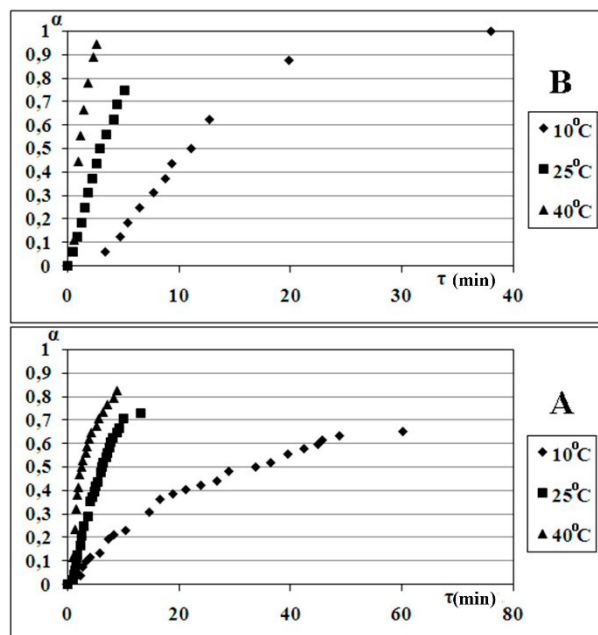


Figure 1. Kinetic curves of the petroleum wax dissolution in the gas condensate (A) and the hexane-cyclohexane-benzene mixture (B) at 10, 25 and 40°C, where α is the dissolution degree and τ is the time (min).

It is evident that the paraffin dissolution rate in the gas condensate is significantly dependent on temperature, as compared to the composite mixture. The curves geometry indicates that the paraffin dissolution in the studied reagents proceeded from the maximum initial rate. In case of HBCG, this could be explained by a sufficiently high chemical activity of the solvent, and in the case of gas condensate, by the influence of temperature. Rozovsky (1974) showed that such processes are well described by the Erofeev-Kholmogorov equation (Eq.1):

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad (\text{Eq. 1})$$

where α is the degree of paraffin dissolution; k is the invariant defining the reaction rate constant; n is the invariant defining the process nature: at $n < 1$, it is the diffusion process; at $n > 1$, it is the kinetic process; at $n = 1$, it is the first order reaction, and the chemical reaction rate is comparable with the diffusion rate.

The dissolution rate constants were found by the Sakovitch formula (Eq.2):

$$K = nk^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 2})$$

To characterize the rate of the first-order reaction, together with the rate constant, we used the half-life value. This value does not depend on the initial concentration of the source substance and is described by Eq.3 (Delmon, 1972):

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K} \quad (\text{Eq. 3})$$

According to the obtained experimental data, the logarithmic anamorphoses of the kinetic curves were plotted in coordinates $\lg[\lg(1 - \alpha)] - \lg\tau$ (Figure 2). Parameter n , defined as the trend line slope ratio, allows establishing the order of reaction and the rate-controlling step of paraffin dissolution in the HC systems under study. The rectification of the experimental curves in a wide range of time indicates a fair choice of the equation to describe the kinetics of dissolution.

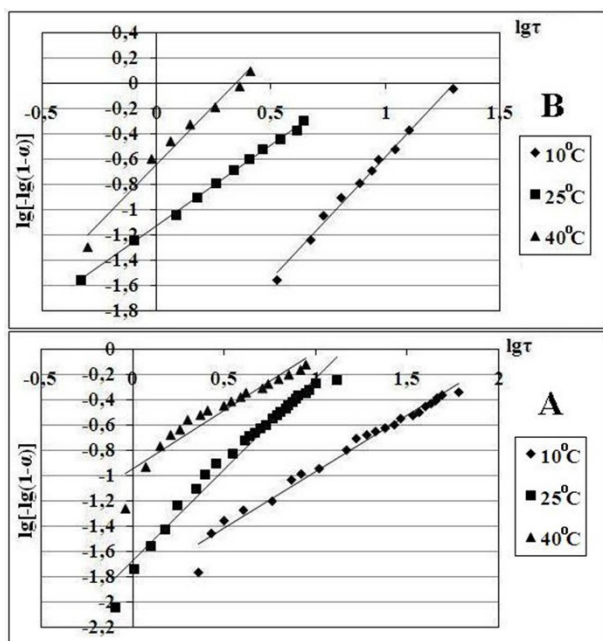


Figure 2. Logarithmic anamorphoses of the kinetic curves for petroleum wax dissolution in the gas condensate (A) and hexane-cyclohexane-benzene mixture (B) at 10, 25 and 40°C.

The kinetic parameters of the paraffin dissolution in the HC systems, determined by Equations 1, 2 and 3, are given in Table 1.

Table 1 shows that the process of paraffin destruction in the gas condensate at 10°C is diffusion controlled ($n < 1$), but when heated to 25°C or above, the process shifts to the kinetic model ($n \geq 1$). In the hexane-cyclohexane-benzene

mixture, the process proceeds in the kinetic area ($n > 1$) at different temperatures. The paraffin destruction is most likely to take place in the ternary composite, as the process is characterized by a low value of $\tau_{\frac{1}{2}}$ and an efficient energy of activation (34.6 kJ/mol), while in hexane the energy of paraffin destruction activation is 125.2 kJ/mol (Ivanova, 2014). In the gas condensate and in the hexane-benzene mixture, the activation energy has intermediate values: 106.9 and 90.3 kJ/mol respectively. The obtained results agree with the findings of Ivanova *et al.* (2014), where it was found that the dissolution rate constants for the oilfield paraffin type ARPD in the ternary solvent is an order of magnitude greater, as compared to the aliphatic systems, and the process is characterized by a lower effective energy of activation. The studies of paraffin destruction kinetics at higher temperatures made it possible to establish the dependence of logarithm of the dissolution rate constant on the value of the reciprocal temperature (Figure 3).

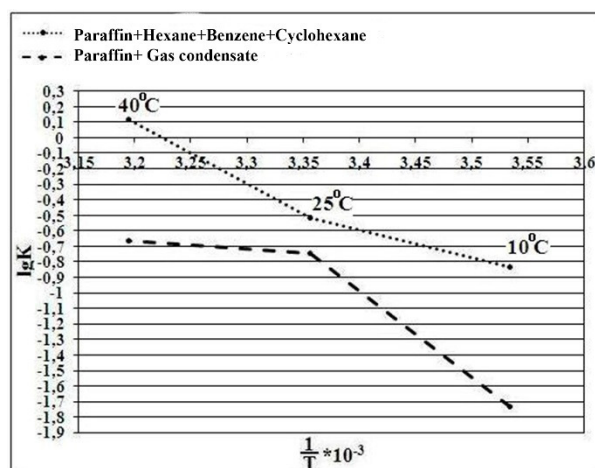


Figure 3. Dependence of the dissolution rate constants K in the gas condensate and the hexane-cyclohexane-benzene mixture on $1/T$

It can be seen that for the models under study, the experimental data on the graph in coordinates $\lg K - 1/T$ are placed on the fractured lines, indicating the deviation from the temperature dependence of the dissolution rate constants in these systems on the Arrhenius equation. This can be explained by the fact that the measured rate constant refers to more than one stage of the reaction.

Thus, based on the kinetic studies, the composite solvent, consisting of aliphatic, aromatic and naphthenic HC, can be recommended for the removal of paraffin deposits, since in this solvent, the dissolution rate constant has maximum values and the process of paraffin destruction is characterized by the minimum value of effective activation energy.

The influence of the solvent chemical nature on the paraffin crystals morphology was examined by scanning electron microscopy. The microphotographs of the paraffin samples, treated with the studied solvents, are shown in Figures 4 and 5.

According to the microscopy data, the petroleum paraffin (Ivanova *et al.*, 2015) has a dense thin-layered structure; the distance between the layers is 7-12 nm; the thickness of the layers is 25-28.4 nm. In aliphatic solvents, paraffin has a predominantly monolithic structure: in the gas condensate (Figure 4) the thickness of the layer reaches 76.9 nm and the distance between layers 163 nm, in hexane (Ivanova *et al.*, 2015) these parameters are 44.2 nm and 20.6 nm, respectively. Hence the process of paraffin dissolution in aliphatic solvents can be characterized by the highest values of effective activation energy. After the treatment with an aliphatic-aromatic solvent (Ivanova *et al.*, 2015), the paraffin crystal formed a large number of cracks, whose width varies from 87 to 573 nm. In the ternary composite (Figure 5), the layer thickness is 57.6 nm, and the distance between layers varies from 46.5 to 427 nm. In this case, the pores are clearly visible on the crystal surface. The pores have 24-29.3 nm in diameter, and the distance between them is from 32.5 to 33.9 nm.

The specified structural features adequately correlate with the kinetic studies and together show the effects of the solvent on the morphological and kinetic parameters of the wax samples dissolution: in the series of aliphatic-naphthenic-aromatic → aliphatic-aromatic → aliphatic solvents the reagents' effectiveness for the paraffin removal is reduced. Therefore, a composite solvent, consisting of aliphatic, aromatic and naphthenic HC should be recommended for the paraffin deposits removal, as in this solvent the paraffin obtains a porous structure and the paraffin destruction proceeds at a high speed and with a low activation energy.

It should be noted, however, that when selecting a solvent to remove paraffin deposits in

the conditions of low climatic temperatures and permafrost, it is necessary to take into account the temperature of paraffin crystallization in potentially effective solvents. Thus, Ivanova *et al.* (2015) found that the temperature of petroleum and oilfield paraffin crystallization in the aliphatic-naphthenic-aromatic solvents has maximum values, as compared to the aliphatic-aromatic solvents. In the gas condensate (Ivanova *et al.*, 2015) which is currently used in the Irelyakhskoe field to clean the oil extraction equipment from paraffin deposits, the petroleum paraffin crystallites appear at 30.1°C, and when the aromatic components are added, the crystallization temperature decreases to 24.1°C. For the field of paraffin, these temperatures are 21.8 and 9.1°C, respectively. The findings testify in favor of the use of aliphatic-aromatic reagents in the permafrost conditions.

CONCLUSIONS:

This study confirmed that the solvent chemical nature influences the morphological and kinetic parameters of the paraffin dissolution. The kinetic and morphological studies, as well as the comparison with the findings of Ivanova *et al.* (2014) and Ivanova *et al.* (2015), showed that the use of gas condensate to clean the oil extraction equipment from paraffin is less effective. A better solution for this purpose would be the aliphatic-aromatic-naphthenic solvent. Also, the composite binary aliphatic-aromatic solvents can be recommended to remove the paraffin deposits generated during oil-field development in the permafrost conditions.

ACKNOWLEDGMENTS:

This work was supported by the Ministry of Education and Science of Russia within the frameworks of the State Assignment Project Organization of Research Activities, No.1896.

REFERENCES:

1. Delmon, B. *Kinetics of heterogeneous reactions*. Mir: Moscow, 1972.
2. Dolomatov, M. Yu.; Telin, A. G.; Ezhov, M.B. *Physical and chemical foundations of the targeted selection of solvents for asphaltene-resin substances*. Central Research Institute of Information and Technical-Economic Studies of Oil Refining and Petrochemical Industry: Moscow, 1991.
3. Glushchenko, V. N.; Silin, M. A.; Gerin,

- Yu. G. *Oilfield Chemistry*, vols.1-5. Nauka: Moscow, 2009.
4. Ibragimov, N. G.; Tronov, V. P.; Guskova, I.A. *Theory and practice of applying methods to combat organic deposits in mature oilfields*. Nefhtyanoe Khozyaistvo: Moscow, 2010.
 5. Ivanova, I.K. *Fundamentalnye issledovaniya*. **2014**, 11(5), 1028-1031.
 6. Ivanova, I. K.; Kalacheva, L. P.; Shits, E. Yu. *Rus. J. Appl. Chem.* **2014**, 87 (4), 429-432.
 7. Ivanova, I. K., Koryakina, V. V., and Semenov, M. E. *Rus. J. Appl. Chem.* **2015**. 88 (8), 1326-1333.
 8. Kamenshchikov, F. A. *Removal of asphaltene-resin-paraffin deposits with solvents*. NIC Regular and Chaotic Dynamics, Izhevsk Institute of Computer Studies: Moscow, Izhevsk, 2008.
 9. Khisamutdinov, N. I.; Ibragimov, G. Z.; Kobayakov, N. I. Practice of rehabilitation and productivity control of the production wells and the injection wells]. In: *Survey Information. Series on Technique and technology of oil production and oil field development*. All-Russian Research Institute of Organization, Management and Economics of the Oil and Gas Industry: Moscow, 1990.
 10. Klinger, V. G.. *Methodical guide to measurement results processing*. Kalinin Polytechnical Institute: Tver, 1972.
 11. Ragulin, V. V.; Smolyanets, E.F.; Mikhailov, A. G. *Nefhtepromyslovoe Delo*. **2001**, 7, 23.
 12. Rozovsky, A. Ya. *Kinetics of topochemical reactions*. Chemistry: Moscow, 1974.
 13. Russian National Standard GOST 23683-89. Petroleum paraffin waxes: Specifications. Moscow: StandartInform, **2007**. gostexpert.ru/gost/getDoc/33653, accessed June 2017.
 14. Savinykh, Yu. A.; Grachev, S. I.; Ganyaev, V. P.; Muzipov, Kh. N. *Methods to combat paraffin deposits in oil wells*. Titul Publishing House: Tyumen, 2007.
 15. Atkinson, P.W.; Fuller, R.J.; Vickery, J.A.; Conway, G. J.; Tallowins, J. R.; Smith, R. E.; Hayson, K. A.; Ings, T. C.; Brown, V.K. *J. Appl. Ecol*, **2005**, 42, 932.

Table 1. Rates constants $\tau_{\frac{1}{2}}$ and energy for activation of paraffin dissolution in the gas condensate and HBCG.

Sample	T (°C)	N	K (min ⁻¹)	$\tau_{\frac{1}{2}}$ (min)	Ea (kJ/mol)
Paraffin + Gas condensate	10	0.89±0.12	1.84*10 ⁻²	37.67	106.9
	25	1.44±0.21	1.81*10 ⁻¹	3.83	
	40	0.93±0.17	2.18*10 ⁻¹	3.18	
Paraffin + Hexane + Benzene + Cyclohexane (1:1:1)	10	1.92±0.09	1.47*10 ⁻¹	-	34.6
	25	1.25±0.15	3.08*10 ⁻¹	2.25	
	40	1.86±0.15	1.32	-	

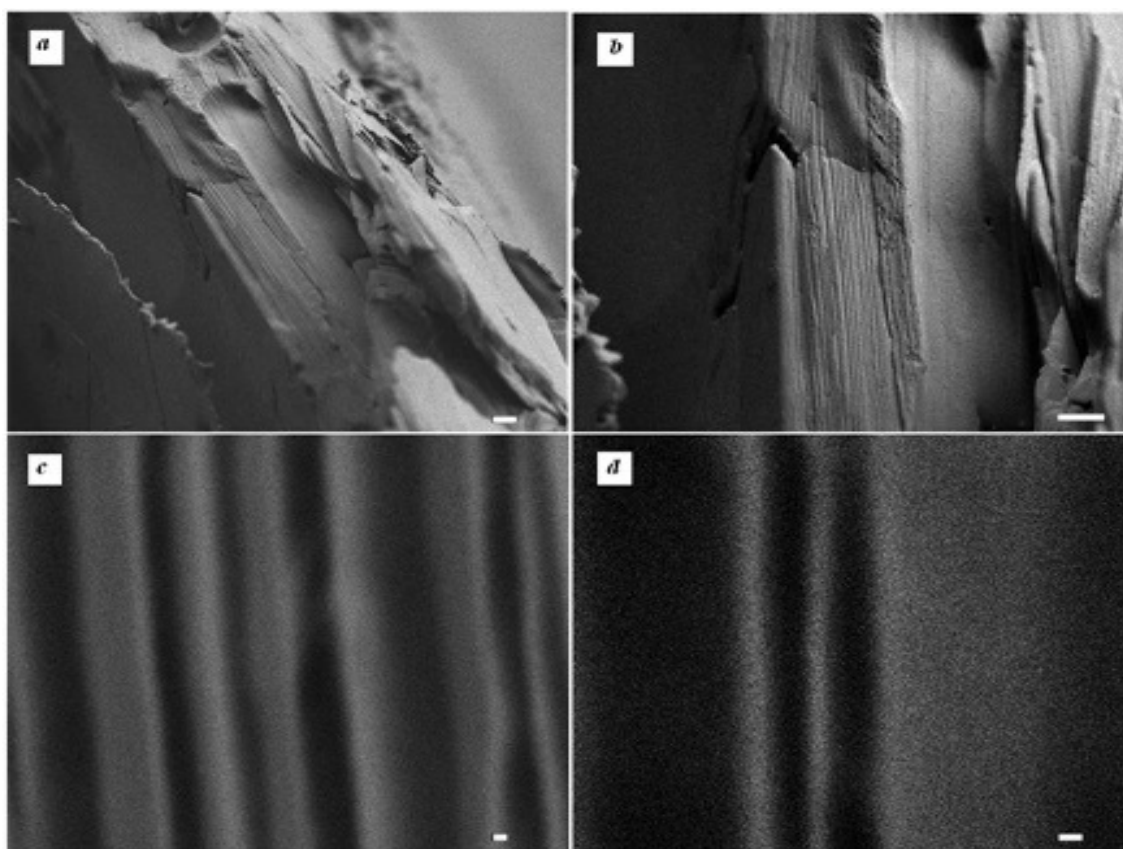


Figure 4. Microphotographs of the crude oil paraffin B2 sample treated with the gas condensate; scale leg: a, b – 10 µm; c, d – 100 nm

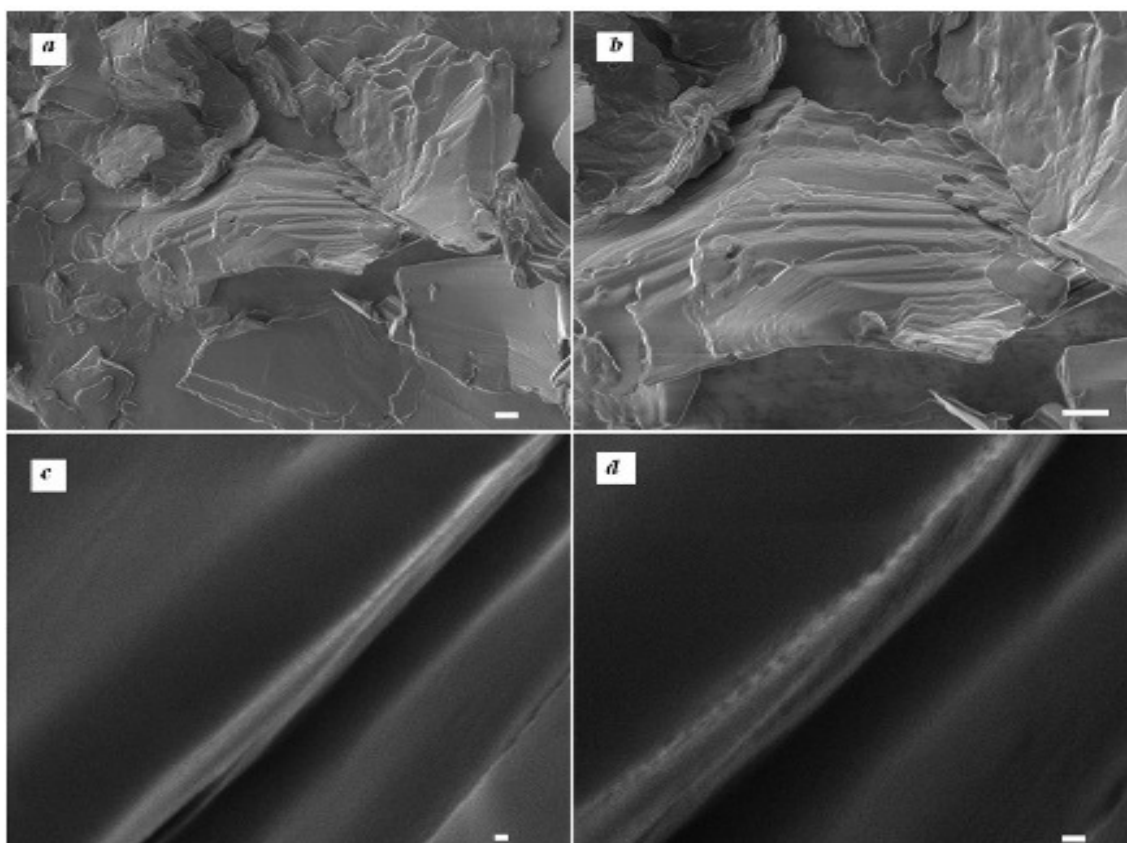


Figure 5. Microphotographs of the crude oil paraffin B2 sample treated with the hexane-benzene-cyclohexane mixture; scale leg: a, b – 10 μm ; c, d – 100 nm



FUNDAMENTO PARA TECNOLOGIAS DE LAVAGEM DE SOLO DE ÁGUA PELO REGULAMENTO DE CRESCIMENTO



RATIONALE FOR WATER SOIL WASHING TECHNOLOGIES BY GROWTH REGULATION

ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫВОК ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВ ПУТЕМ РЕГУЛИРОВАНИЯ ГРУНТОВЫХ ВОД

SIETKAZIEV, Adeubai S. ^{1*}; KULKAEVA, Laura A. ²; SHINYSHEROVA, Gaziza B. ³

¹ Taraz State University named after M.Kh. Dulati, Department of Melioration and Agronomy, 60 Tole bi Str., zip code 081100, Taraz – Republic of Kazakhstan
(phone: +77477403414)

² Taraz State Pedagogical University, Department of Biology and Methods of Teaching Biology, 62 Tole bi Str., zip code 081100, Taraz – Republic of Kazakhstan
(phone: +77779431182)

³ Kazakh National Pedagogical University named after Abay, Department of Botany and General Biology, 13 Dostyk Ave., zip code 050010, Almaty – Republic of Kazakhstan
(phone: +77024200781)

* *Corresponding author*
e-mail: adeubai@mail.ru

Received 01 December 2017; received in revised form 09 February 2018; accepted 21 May 2018

RESUMO

Quando a irrigação da terra na zona árida, um dos elementos obrigatórios para manter o equilíbrio entre sais e água é a lavagem do solo. Atualmente, os padrões de lavagem são calculados e recomendados para diferentes solos. No entanto, esses cálculos são baseados principalmente em dados experimentais. Para aumentar a eficiência da lavagem, e também para economizar água de irrigação, é necessário investigar o mecanismo de dessalinização do solo durante a lavagem. Neste artigo, propomos um método para calcular a taxa e o grau de dessalinização de solos com base na análise do movimento de partículas de sais. O principal elemento de cálculo é a velocidade e o alcance das partículas de sais em solução. Este método permite justificar e determinar a tecnologia de lixiviação de solos salinos. O artigo apresenta os resultados da aplicação de métodos de modelagem matemática ao exemplo da margem esquerda do Maciço de Irrigação de Tentek. A base da modelagem foi colocada na equação básica da transferência de sais, com o cálculo dos coeficientes incluídos nela de acordo com os dados reais. Como resultado, as taxas líquidas de lavagem foram obtidas para as terras salinas, dependendo das propriedades físico-químicas dos solos do maciço investigado.

Palavras-chave: *solo, águas subterrâneas, salinidade, irrigação.*

ABSTRACT

When irrigation of land in the arid zone, one of the mandatory elements for maintaining the water-salt balance is soil washing. At present, washing standards are calculated and recommended for different soils. However, these calculations are based mainly on experimental data. To increase the efficiency of washing, and also to save irrigation water, it is necessary to investigate the mechanism of desalination of the soil during washing. In this paper, we propose a method for calculating the rate and degree of desalination of soils based on the analysis of the motion of salt particles. The main calculation element is the velocity and range of the particle's salt in solution. This method makes it possible to justify and determine the technology of clock leaching of saline soils. The paper presents the results of applying mathematic modeling methods to the example of the left-bank Tentek Irrigation Massif. The basis of the modeling was laid the basic equation of salt

transfer with the calculation of the coefficients included in it according to the actual data. As a result, net wash rates were obtained for saline lands, depending on the physicochemical properties of the soils of the investigated massif.

Keywords: *soil, groundwater, salinity, irrigation.*

АННОТАЦИЯ

При орошении земель в аридной зоне одним из обязательных элементов поддержания водно-солевого баланса является промывка почвы. В настоящее время для различных почв рассчитаны и рекомендованы промывные нормы. Однако эти расчеты базируются главным образом на экспериментальных данных. Для повышения эффективности промывки, а также экономии поливной воды необходимо исследовать механизм рассоления почвы при их промывании. В данной работе предлагается метод расчета скорости и степени опреснения почв на основе анализа движения частиц соли. При этом основным расчетным элементом является скорость и дальность пробега частицы соли в растворе. Данный метод позволяет обосновать и определить технологию тактовых промывок засоленных почв. В работе представлены результаты применения методов метаматического моделирования на примере левобережного Тентекского массива орошения. В основу моделирования было положено основное уравнение солепереноса с расчетом входящих в него коэффициентов по фактическим данным. В результате были получены значения нетто промывной нормы на засоленных землях в зависимости от физико-химических свойств почв исследуемого массива.

Ключевые слова: *почва, грунтовые воды, засоленность, орошение.*

INTRODUCTION

A huge problem for agriculture in irrigation is the salinization of soils. Low agricultural potentials of soil in warm regions are very saline. 20% of the irrigated land in the world is grown under irrigation and aggravates the problem, which leads to secondary salinization (Blaylock, 1994). Salts accumulate in the soil when there is little precipitation from the soil profile to leach ions, which leads to soil salinity (Glick, 2007).

Shallow groundwater is the main factor affecting migration, accumulation, and isolation of soil salt. With the subsequent impact on the growth, development, and distribution of vegetation in groundwater, it can easily lead to variability in the water content of water and salts (An *et al.*, 2001; Yin *et al.*, 2015). The hydrological cycle and the physical processes of soil water are closely related to soil water and the transfer of groundwater, which is an important area of research (Jie *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2013; Chaudhuri and Ale, 2014). The conditions of water and salt in the soil are affected by the hydraulic connection between groundwater (Nippert *et al.*, 2010; Xie *et al.*, 2013). In the development of the dynamic law for soil water, soil salt and groundwater, there are means and methods of research (Deng *et al.*, 2015; Wichelns and Qadir, 2015; Jordán *et al.*, 2004). The understanding of soil water and groundwater and their interrelationships led to increased

research in the hydrological cycle (Ruan *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2009; Ibrakhimov *et al.*, 2007). Groundwater reaches the soil layers with a capillary ascending flow and then can penetrate into the soil water cycle. To understand the migration of soil water and salt, as well as groundwater, studies were conducted from single-processor analysis to complex multi-process analysis (Wu *et al.*, 2009).

Excessive salinity or insufficient saltwater irrigation can lead to water and salt stress combinations that can lead to secondary salinization and a number of environmental problems (Ruan *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 200). The watering of saline waters, their dynamics and the distribution of soil salts have been extensively studied (Glick, 2007; Ruan *et al.*, 2008; Ibrakhimov *et al.*, 2007; Ibrahimi *et al.*, 2014; Duan *et al.*, 2015). Distributions of soil salts during watering saline waters have been solved dynamic models with water salt (Ruan *et al.*, 2008).

Agricultural land is estimated by scientists, worldwide 20% of the total number of cultivated and 33% of irrigated suffer from high salinity. Irrigation with salt water and poor cultural practices, low precipitation at a rate of 10% per year, growing areas of saline soils. By 2050, it is estimated that more than 50% of the arable land will be saline (Jamil *et al.*, 2011).

At the present time, the geography of the

distribution of saline soils has been established. The composition of salts is studied depending on the factors of soil formation, geochemical and hydrological conditions, the technology of irrigation regimes. Resource-saving directions of amelioration of saline soils have been developed: washing, drainage, deep loosening, the influence of sorbents, chemical and phytomelioration of lands. At the present stage, the more economical technologies for controlling mass transfer, water and salts on irrigated soils under meliorative and operational regimes become relevant. To solve this problem, it is worthwhile to develop a set of physicomathematical problems that will describe the laws of their movement and distribution in the root layer of soils, quantify the content of salts in the soil.

When irrigation of land in the arid zone, one of the mandatory elements for maintaining the water-salt balance is soil washing. At present, washing standards are calculated and recommended for different soils. However, these calculations are based mainly on experimental data. To increase the efficiency of washing, and also to save irrigation water, it is necessary to investigate the mechanism of desalinization of the soil during washing.

Water reclamation includes the production process such important components of the ecosystem as soil, water and plants closely associated with water, energy and substance flow. Soil degradation, destruction of natural landscapes, decrease in productivity of reclaimed lands, depletion, and pollution of aquatic ecosystems put forward ecological aspects of water reclamation development in a number of priority areas.

Water is often the source of pollution on irrigated lands. Used for watering from contaminated water bodies.

In this regard, in the development of agriculture, it is necessary to form an environmentally sound strategy for the implementation of integrated land reclamation. Comprising the following basic principles:

- optimization of moisture supply of agricultural crops with the maximum use of natural moisture reserves and minimum irrigation water costs;

- rational scientifically grounded use of water for reclamation;

The study of soil processes makes it

possible to obtain a more complete picture of the properties of the soil itself. On the one hand, the soil properties determine the soil process, on the other – the soil processes form new soil properties.

Pollution of soils in the form of salinization is mainly due to man's anthropogenic activity, with improper work on land improvement, agrotechnical and meliorative measures. This occurs as a result of ignoring the implementation of interrelated laws that regulate the natural equilibrium of soil evolution, as well as hydrogeological, hydrochemical and geochemical interactions in conducting environmental and meliorative work.

On the basis of data on the soil and ecological conditions of the chernozem-meadow and dark chestnut carbonate soils, there is a need to regulate the water regime of the root zone, as the main factor of moisture and salt transfer in the aeration zone of soils.

The solution of a number of important geo-ecological and meliorative problems is related to the need for reliable quantitative prediction of plant productivity under different climatic conditions and dietary regimes. The main problems are as follows: rationale for decisions on the rational use of the resources of the biosphere. Activities on environmental protection, development of the water-saving technology of saline and irrigated lands, improving the justification of land reclamation systems, etc.

The purpose of creating conditions for improving the soil-forming process ensuring the possibility of extended reproduction of soil fertility in the process of geoecosystem. For this purpose, it is necessary to maintain the automorphic regime of soil formation, groundwater to maintain at a sufficiently great depth to prevent the possibility of secondary salinization of soils at the minimum cost of irrigation water.

The main task of washing saline soils is desalinization of the root layer with a minimum amount of water. Washing the soils with an excessive washing rate can reduce their fertility and worsen the meliorative-ecological state of the irrigated massif studied.

MATERIALS AND METHODS

The most cost-effective means of

combating saline soils is the creation of a downward flow of water in the root zone.

To regulate the water and salt regimes of soils during the development of saline and salinized irrigated lands and to prevent them from secondary salinization, a correct choice of irrigation regime and techniques for agricultural crops and a set of agrotechnical measures is necessary.

To justify the leaching norms, the following dependencies must be taken into account: the quality of the irrigation water of the cultivated crop, the number of irrigation, the uniformity of water distribution during irrigation, the water-permeability of the soil layer, and the drainage of the irrigation mass under study.

The results of studies on the mechanism of salt transfer in the conditions of the left bank of the Tentek Massif and the testing of technologic schemes for washing, taking into account the rate of infiltration flow with the use of permanent drainage against the background of temporary storage, are presented in Table 1.

The introduction of the experience of washing saline soils (soda-sulfate and sulfate-soda salinization) was carried out on the territory of Zhanaminskiy LLP in the Alakul District of the Taldykurgan Region. The total area of the experimental plot was 35 hectares (Figure 1).

The washing technology was carried out in the following sequence.

To substantiate the water-salt regime of saline soils of geo-ecosystems, complex studies were conducted on the following technologies:

The first way. Plowing of the field, layout, arrangement of platens, cutting of temporary irrigation and drainage on the background of permanent deep open drainage. Flushing water in checks. The area of checks is from 0.25 to 1.0 hectares.

The second way. Plowing of the fields is not performed, a deep loosening is carried out in a continuous way (in 0.5 m). Depending on the water-physical properties, the depth of salinization of the compacted layers, it varies at a distance of 1.0-3.0 m. In addition, temporary irrigation and temporary drainage are cut at a distance of 40-100 m with a depth of 0.8-1.0 m. Deep loosening is carried out, thus, in the direction of the irrigator and perpendicular to the temporary drainage, leaving a distance of 10-15 m sometimes parallel, depending on the slope of

the terrain.

The third way. Plowing is underway, planning. Organic fertilizers (manure) are introduced 20-30 t/ha, then deep uniaxial loosening is carried out. In this case, the tractor must be moved in parallel with the loosened strip. The moisture content of the soil should not exceed its lowest moisture capacity. Otherwise, the already loosened layers will be compacted.

The main methods for regulating the hydrochemical regime are the effects on the groundwater table by various measures (irrigation, washing, loosening of soils on the background of drainage). The formation of water-salt, heat and food regimes in the calculated soil layer is directly affected by water-physical and physicochemical processes. The main parameters of systematic horizontal drainage are the distances between drains. The groundwater level (GWL) after draining, the pressure between the drains, the flow of groundwater to the drain and the collector. The inflow and flow of water to the drain from both sides are determined by the Equation 1 (Yin *et al.*, 2015; Jie *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2013; Chaudhuri and Ale, 2014):

$$Q_0 = 4kh^2l/R \quad (\text{Eq. 1})$$

where Q is the drain of water to the drain, m³; k is the filtration coefficient, m/day; h – head of groundwater between drains, m; l – the length of the drain, m; t – duration of washing, day; R – the distance between drains, m.

The inflow of water to the drain per hectare per unit of time is determined by the Equation 2:

$$q_0 = \frac{Q_0}{t} \quad (\text{Eq. 2})$$

where q₀ is the drainage module at a given head of groundwater, m³/ha.

Then, for a known value of the actual water velocity V_f of the soil, it is easy to determine the net wash rate of saline soils according to the following Equation 3 (An *et al.*, 2011; Yin *et al.*, 2015; Jie *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2013; Chaudhuri and Ale, 2014; Nipper *et al.*, 2010; Xie *et al.*, 2013):

$$N_{nm} = \frac{Q_0 V_f}{q_0} \quad (\text{Eq. 3})$$

Where N_{nm} – washing rate (net), m³/ha; V_f

– the speed of filtration in saturated layers, m/day.

In the types of irrigation under consideration, it is first of all necessary to take into account the moisture reserves in the root zone, to sow certain crops. The greatest effect of the proposed activities will be achieved if the ecological and ameliorative measures are carried out against a backdrop of deep loosening.

To improve the ecological condition of lands and efficient use of water resources in irrigated areas, and also with the use of hydrothermal soil regime, it is possible to establish total water consumption with minimum water consumption, and wash the salinity of the soil by the following washing Equations 4 and 5 (Nippert *et al.*, 2010; Xie *et al.*, 2013; Deng *et al.*, 2015):

$$N_S = 100H \cdot \gamma \cdot \beta_{HB} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$N_B = N_T \exp\left(-g \cdot \bar{R}\right), \quad (\text{Eq. 5})$$

Equating the Equations (4) and (5), we obtain Equation 6:

$$N_G = 100H\gamma \cdot \beta_{HB} + N_T \exp\left(-g \cdot \bar{R}\right). \quad (\text{Eq. 6})$$

Where N_G – general washing norms, m^3/ha ; H – calculated soil layer, m; N_S – water saturation, m^3/ha ; γ – soil density, t/m^3 ; N_T – warm water for washing, m^3/ha ; β_{HB} – the lowest moisture capacity of the soil, %; N_B – washing rates for displacement of salts from the calculated layer, m^3/ha ; g – intensity of evaporation in fractions; \bar{R} – the change in the index of the hydrothermal regime under the influence of irrigation or washing norms ($\bar{R} = R/[L(O_c + N_p)]$) (Yin *et al.*, 2015; Jie *et al.*, 2011; Nippert *et al.*, 2010; Xie *et al.*, 2013; Deng *et al.*, 2015; Wichelns and Qadir, 2015); N_p – single wash rate depending on the mechanical composition of soils, m^3/ha .

RESULTS AND DISCUSSION:

Water-physical properties of the soil of the massif were studied at 16 experimental sites, 11 of them are characterized by non-saline varieties of soils. A 5-strongly saline soils and salt

marshes, which require the development of flushing and combined with experimental sites to study the salinity of soils.

The lowest humidified horizon, bound by the roots of plants, has the lowest density. The upper humus horizon has the following density, depending on the variety of soils (t/m^3): meadow-marsh 0.86-1.34; meadow areas 0.99-1.46; gray-green meadow 1.24-1.42; meadow-gray-green 1.21-1.44; sierozems are light 1.2-1.26; light chestnut 1.44-1.56.

The airborne porosity in the meter layer fluctuates: in light chestnut soils 10-24%, in sierozems 13-22%, in meadow-serozem soils 11-28%, in serozem-meadow soils 22-30%, in meadow soils 18-28 %, in meadow-bog soils 12-24%.

By the result of studying the water-physical properties of soils, it is established that they belong to medium loamy and loamy to the level of groundwater and sandy loamy sand deposits are introduced by the wind. The fields are flat, enough to align long-base plans. Previous crops were sugar beet, corn.

According to the analysis of mineralization of irrigation water is 1.5-2 g/l, it can be used only on heavily saline lands, and it is unsuitable for irrigation. The outflow of ground and groundwater is absent, therefore it is necessary to build a deep horizontal (3.0-3.5 m) or closed drainage. Without this, it is impossible to lower the level of groundwater, which ranges from sowing to harvesting from 0.8-1.5 m, that is very close to the surface of the earth.

To accelerate the leaching of harmful salts with washing water, in addition to the drainage located at a depth of 3.5 m at a distance of 100-150 m from each other, temporary drains were cut at a depth of 0.8-1.2 m at a distance of 50-80 m and a deep loosening of 0.8-1.0 m the leaching of salts increased 2.5-3.0 times, the removal of wash water by 30-35% was accelerated. the washing time was reduced by a factor of 3, compared with conventional technology.

On reclaimed lands, especially where there is a danger of salinization. It is necessary to regulate water-salt and food regimes in order to improve the hydrochemical conditions of growing plants. Especially, this acute problem is revealed when carrying out complex hydro technical measures, such as washing the soil against the background of drainage. Recently, mathematical models have been widely used in melioration,

which makes it possible to predict the water-salt regime of soil soils for the period of washing and operation of irrigated lands. For the prediction of the water-salt regime for the operational period, the main obstacle is the lack of reliable experimental data, obtained for soils with different water-physical properties. In this paper, we present the results of applying mathematical modeling methods to the example of the left-bank Tentek Irrigation Massif.

The results of studies on the mechanism of salt transfer in the conditions of the left bank of the Tentek Massif and the testing of technologic schemes for washing, taking into account the rate of infiltration flow with the use of permanent drainage against the background of temporary storage, are presented in Table 1.

The introduction of the experience of washing saline soils (soda-sulfate and sulfate-soda salinization) was carried out on the territory of "Zhanaminskiy" LLP in the Alakul District of the Taldy-Kurgan Region. The total area of the experimental plot was 35 hectares.

Before plowing the fields, phosphogypsum (6-8 t/ha) was added to the soil in combination with organic fertilizers (20-30 t/ha). They made plowing of the field to a depth of 30-35 cm with a plant plow (PPN-40). For the processing of compacted soil layers loosening was carried out on the depth of 60-70 cm using the RN-80B ripper. The layout of the field was made by the long-term planner P-2.8.

The device of rollers of washed checks with a height of 35-40 cm was carried out with the help of rollers KZU-0.3D and cutting of temporary irrigators-trenchers KZU-0.3 with a trailer DT-75; cutting of the temporary drone with a depth of 1-1.2 m – a ditch digger (MK-16) with tractor K-701 (Blaylock, 1994; Glick, 2007; An *et al.*, 2011; Yin *et al.*, 2015; Jie *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2013; Chaudhuri and Ale, 2014).

Washing was done around the clock. To ensure the effectiveness of washing irrigation and taking into account the soil filtration coefficient, the washed areas were broken into checks. The size of the checks depends on the slope of the planned field and the properties of the soils. The area of checks is from 0.125 to 1.0 hectares. The temporary drains were cut at a distance of 25 to 50 m. Group temporary drains were constructed with distances of 200-300 m. Checks were filled with water until a layer of 10-12 cm was created.

Washing began from the middle of the

interdigitation and moved to the drains. Water from the temporary sprinkler was fed automatically to each check. The interval between two single irrigation constituted the following relationships: at a single rate of 800-1000 m³/ha (sizes of checks 0.125-0.5 hectares) of soil light loamy – 3-4 days; at medium loamy – 5-6 days and with heavy loamy soil – 7-8 days.

Practice shows: plowing with loosening accelerates the washing season, then in the usual way, 2.5-3 times, respectively, and preserves the fertility of the soil from the removal of all mineral and organic substances. And also, promotes rapid movement of soluble concentrations of harmful salts in the calculated layer. The tractor, passing through the loosened strip, simultaneously covers the upper layers of the soil, which facilitates the introduction of dissolved salt concentrations.

At the same time, soil fertility is preserved, water-physical properties of soils are improved. Consequently, for the regulation of water-salt and alimentary regimes, while maintaining and restoring soil fertility, the most effective and active means is a deep loosening of soils on unfavorable lands.

Deep loosening and temporary drainage is an effective tool for gypsum and heavy loamy solonchak soils. In LLP them. A. Sukhanbaev of the Zhambyl region, applying this method, washing was carried out with a rate of 5-8 thousand m³/ha in gray-earth meadow medium loamy soils (Table 2).

To restore washed fields or unfavorable lands, they need to be enriched with organic substances, especially manure and green fertilizer. Green fertilizer is a constantly renewable source of organic matter; it helps fight against weeds and plant diseases, helps to reduce soil salinity, and protects the soil from erosion.

To obtain a positive effect after a deep digestion, it is necessary to apply organic fertilizer in a liquid form, because the deep layers are poor in nitrogen, the amount of which is 1.5-3 times less than other nutrients.

The introduction into the soil before or after washing manure or compost in an amount of 20-30 t/ha sharply increases the biological activity of the arable horizon. The carbon dioxide released from the decomposition of organic substances of manure facilitates the transfer of soil phosphates into soluble forms, and the

enrichment of the surface layer with carbon dioxide significantly improves air nutrition of plants. Removal of salts from soils during irrigation recommended by warm water is presented in Table 2.

Removal of salts from soil with recommended watering with warm water (Glick, 2007; Deng *et al.*, 2015; Wichelns and Qadir, 2015; Jordán *et al.*, 2004; Ruan *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2009; Ibrakhimov *et al.*, 2007; Ibrahimiet *al.*, 2014; Duan *et al.*, 2015; Jamil *et al.*, 2011) is given in Table 3, so the purpose of increasing the efficiency of washing the soils on the site is cut large and small furrows by alternating them, with the bottom of large furrows covered with a film of waterproof material. A surface of the wash area is covered with a transparent film stretched on a rigid frame. The latter is in the form of a cycloid whose lower axis of bending coincides with the axes of small furrows. Large furrows are periodically filled with mineralized waters, which are heated by the sun's rays and evaporate in the form of drops of non-mineralized water. They settle on the surface and overlap the films along the inner cycloidal surface of the level difference; they are filtered toward large furrows, thereby washing the soils.

With the irrigation and washing of saline soils, the salts are removed from the calculated layer. With the filtration waters, salts that are washed from the soils enter the groundwater. and then into the riverbeds. Evaporation from the surface of groundwater was determined by the method of water balance and processing of the material carried out in the study. She showed that the relationship between the evaporation of groundwater and the depth of occurrence of their level has an exponential pattern (Deng *et al.*, 2015; Wichelns and Qadir, 2015; Jordán *et al.*, 2004; Ruan *et al.*, 2008).

Analysis of the water-salt balance of irrigated geosystems (the Tasotkelsky and Tentek Massifs) shows that with the existing technology of meliorative measures of optimal desalination of soils it is difficult to reach the required level of toxicity threshold. Therefore, more advanced reclamation methods are needed on the basis of new technical and technological means.

The results of the study are to determine the features of the studied landscapes, the soil types of which are gray-meadow and grayish, solonchaks, solonchaks. To study the hydrochemical regime of soils, differential

formulas for the transfer of salts and moisture were used. On the basis of this formula, optimal washing rates for saline soils have been established.

At present, the following important questions are present in soil melioration, which are considered still unresolved and require special research to justify their values. They are as follows: determination of evaporation values from the surface of groundwater, the forecast of the salt regime in the irrigation period, the establishment of values for the critical level of groundwater level.

Evaporation from the surface of groundwater is the most important factor of salinization and water logging of soils. Therefore, the quantitative determination of its values for soil, having different water-physical properties is of great scientific importance.

To study evaporation from the surface of groundwater in each experimental area, five sites, devoid of vegetation, were identified. These sites differed in the salt content of soil and groundwater salinity. Conducted in the Tentek irrigation array in 1989-2001. The results show that a certain salinity of the soils corresponds to a certain mineralization of groundwater. If the average content of salts in the upper root zone of soils is not more than 0.30%, then in such places the groundwater salinity varies from 2 to 5 g/l. In the case where the mean value of salt is in the soil 0.35; 0.6; 1.0; 1.5; 2% mean values of mineralization of groundwater, respectively, is 1.5; 2.0; 3; 5 and 10 g/l.

Studies on the study of evaporation from the surface of groundwater were carried out in an experimental production plaza in July-August, after the third or fourth irrigation of sugar beet. The level of groundwater during the study period ranged from 0.9 to 3.8 m from the surface of the earth.

The data obtained are included in Table 3. From Table 3 and Figure 2 that the highest values of evaporation from the groundwater surface are observed when the groundwater level lies at a depth of more than one meter from the ground surface, and the lowest values are at a depth of about 2 m for the soils of group I and about 3 m for the remaining groups of soils.

The processing of the materials carried out in the table showed that the connection between the evaporation of groundwater and the depth of their level has an expansionary

character and obeys the Equation 7 (Jordán *et al.*, 2004; Ruan *et al.*, 2008; Ibrakhimov *et al.*, 2007; Ibrahimi *et al.*, 2014; Duan *et al.*, 2015; Jamil *et al.*, 2011):

$$E_g = E_0 \left(1 - \frac{H}{H_{WLC}} \right) e^{-nH} \quad (\text{Eq. 7})$$

where E_g – evaporation of groundwater, m; E_0 – evaporation surface of the soil, m; H – depth of groundwater; H_{WLC} – water-lifting capacity of the soil, m; n – a parameter that takes into account the water-physical properties of soils ($n=0.7-1.5$).

The evaporation of groundwater (E_g) is determined by Equation 8, and the evaporability of the soil surface (E_0) is determined in the dependence of N.N. Ivanova (8) in Central Asia:

$$E_0 = 0.0018 (25+t)^2 (100-a) \quad (\text{Eq. 8})$$

Where t – is the air temperature, °C; a – relative humidity, %.

CONCLUSIONS:

This technology was developed and implemented at the experimental production site of “Zhanama” in the Taldykurgan region, which has strongly soda-saline soils, and the type of salinity is sulfate-soda.

The results of the introduction of water-saving washing technology show that it is economically expedient to carry out rinsing 5-6 times with a single rate of 800-1000 m³/ha against the background of permanently operating drainage with the use of a temporary with an inter-distance of 40-100 m and a depth of 1.2 m. At the same time, the total washing rates were 5000-8000 m³/ha.

In comparison with the existing washing technology, this technology has the following effects:

- savings of washing water amounted to 35-40% of the total flow;
- desalination of soil in the root zone is 1.5-2.0 times more than in conventional technology;
- acceleration of washing in a short time in

one season, more favorable salinity and reduced costs for evaporation.

It is recommended to carry out such a washing technology for at least three years and to cultivate in the washed fields appropriate salt-tolerant crops, taking into account the irrigation regime.

The efficiency of leaching of saline soils is directly dependent on soil preparation and, in particular, on the depth and method of plowing. Wash standards of saline soils are one of the main soil-ecological and agrotechnical measures that ensure the increase of agricultural crops. Therefore, the optimal setting of the norm. the tactics of washing irrigation and the ways of preparing the soil for conducting irrigation on saline lands is of great practical importance in increasing the yield of agricultural crops and improving the ecological state of irrigated geosystems.

REFERENCES:

1. An, L.S., Zhao, Q.S., Ye, S.Y., Liu, G.Q. *Adv Water Sci.*, **2011**, 22(5): 689–695.
2. Blaylock, A.D. Soil salinity, salt tolerance and growth potential of horticultural and landscape plants. *University of Wyoming Extension Bulletin*, 1994, Available at: <http://www.wyomingextension.org/agpubs/pubs/WY988.PDF>.
3. Chaudhuri, S, Ale, S. *Sci Total Environ*, **2014**, 490, 379–390.
4. Deng, B.S., Wahap, H., Dang, J.H., Zhang, Y.P., Xuan, J.W., *Arid Land Geo*, **2015**, 38(3), 599–607.
5. Duan, Y.H., Gan, Y.Q., Wang, Y.X., Deng, Y.M., Guo, X.X., Dong, C.J. *J Geochem Explor*, **2015**, 149, 106–119.
6. Glick, B.R. *Crit Rev Plant Sci.*, **2007**, 26, 227–242.
7. Ibrahimi, M, Miyazaki, T, Nishimura, T, Imoto, H. *Arab J Geosci*, **2014**, 7(9), 3901–3911.
8. Ibrakhimov, M., Khamzina, A., Forkutsa, I., Paluasheva, G., Lamers, J.P.A., Tischbein, B. *et al. Irrig Drainage Syst*, **2007**, 12(3–4), 219–236.
9. Jamil, A., Raiz, S., Ashraf, M., Foolad, M.R. *Critical Reviews in Plant Sciences*, **2011**, 30 (5), 435-458.
10. Jie, Z, van Heyden, J, Bendel, D, Barthel, R. *Hydrogeol J.*, **2011**, 19(8), 1487–1502.
11. Jordán, M. M., Navarro-Pedreno, J., García-Sánchez, E., Mateu, J., Juan, P. *Environ*

- Geol.* **2004**, 45 (4), 448–456.
12. Nippert, J., Butler, J.Jr., Kluitenberg, G., Whittemore, D., Arnold, D., Spal, S. *et al. Oecologia*, **2010**, 162(2), 283–292.
13. Ruan, B. Q., Xu, F.R., Jiang, R.F. *J Hydraul Eng*, **2008**, 39(5), 573–579.
14. Wichelns, D., Qadir, M. *Agr. Water Manage*, **2015**, 157, 31–38.
15. Wu, Q. X., Zhu, J. Q., Liu, K.W. *Hubei Agr. Sci*, **2009**, 48 (3), 604–606.
16. Xie, W. P., Yang, J. S. *J. Integr. Agric.*, **2013**, 12 (4), 711–722.
17. Yin, L. H., Zhou, Y. X., Huang, J. T. *J Hydrol.* **2015**, 528, 435–448.
18. Zhang, C. X., Liao, X. P., Li, J. L., Xu, L., Liu, M., Du, B. *et al. Chemosphere*, **2013**, 92 (4), 337–343.

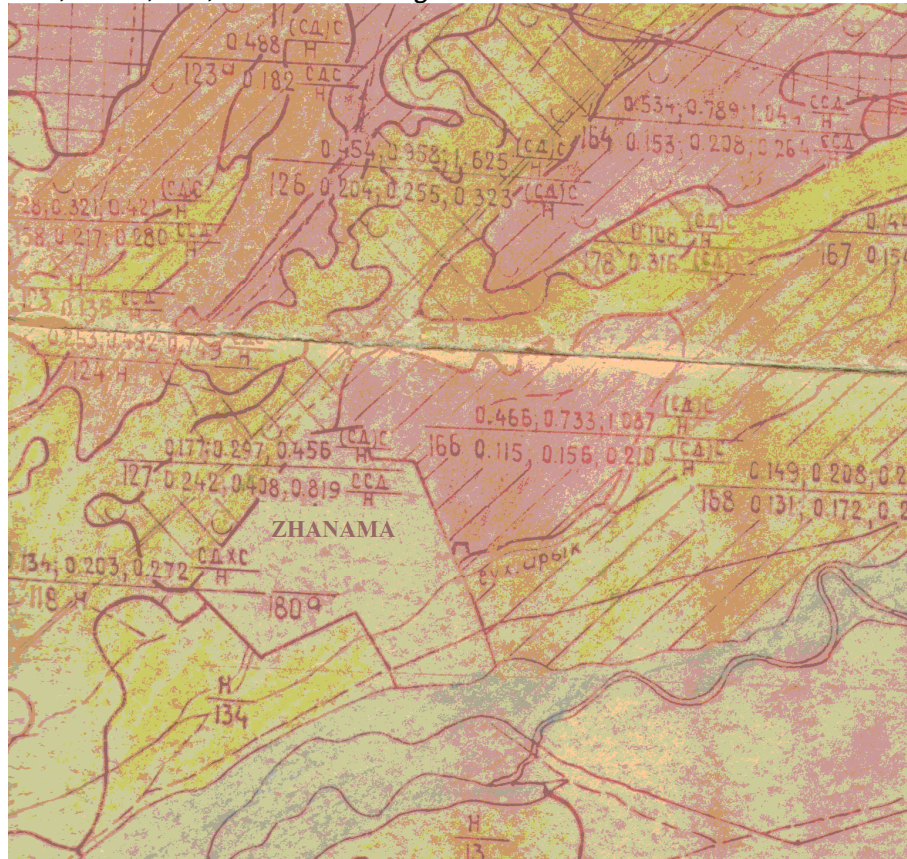


Figure 1. Soil-meliorative map of the experimental site

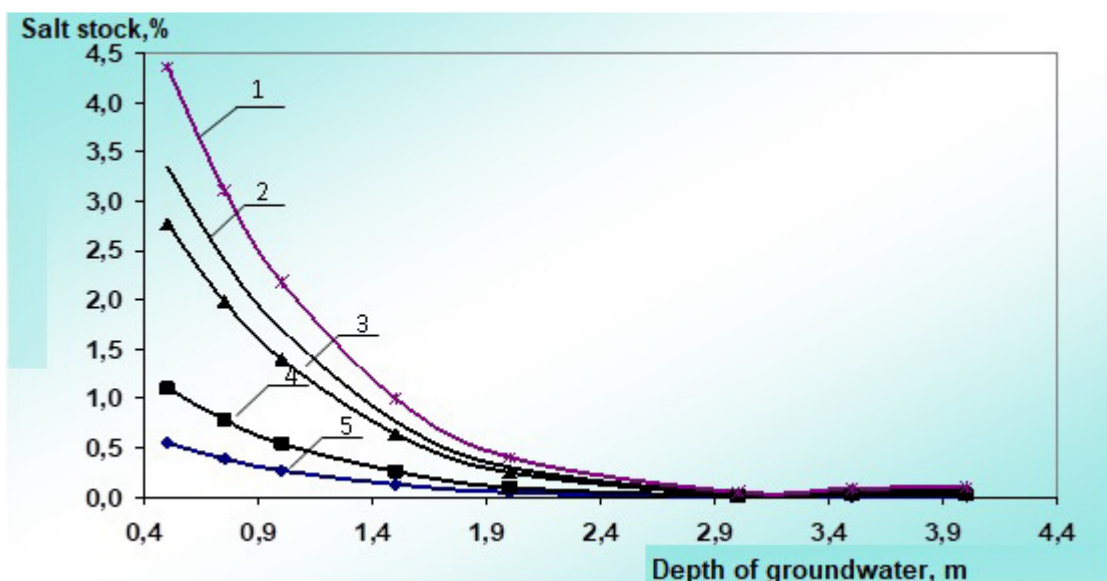


Figure 2. Stock of salts in the soil, depending on the depth of groundwater (1 - very strongly saline; 2 - highly saline; 3 - medium saline; 4 - slightly saline; 5 - not saline)

Table 1. Effect of wash rates on leaching of salts from the soil in the experimental section "Zhanaminskiy", % of the mass

Flushing norms, m ³ /ha	Soil layer, m	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺ +K ⁺	The content of salts, %	Toxic salts, %
Before rinsing	0.4	0.0744	0.2255	0.2721	0.8183	0.0399	0.0223	0.5249	1.7740	1.6502
	1.0	0.0581	0.0185	0.2361	0.7085	0.0327	0.0136	0.4655	1.5302	1.4321
	1.0...2.0	0.0361	0.0056	0.2201	0.3230	0.0331	0.0170	0.2441	0.8801	0.8102
6000	0.4	0.0765	0.0231	0.1551	0.3522	0.0146	0.0079	0.2841	0.9134	0.8660
	1.0	0.0685	0.0258	0.0671	0.3002	0.0128	0.0068	0.2060	0.6903	0.5580
	1.0...2.0	0.0370	0.0061	0.1310	0.2450	0.0130	0.0045	0.1970	0.6402	0.6001
8000	0.4	0.0777	0.0251	0.0752	0.2095	0.0204	0.0076	0.1622	0.5781	0.5202
	1.0	0.0694	0.0290	0.0497	0.2001	0.0084	0.0036	0.1601	0.5202	0.3901
	1.0...2.0	0.0387	0.0088	0.1025	0.2090	0.0079	0.0032	0.1715	0.5570	0.5142

Table 2. Determination of the washing norm of a meter layer of soils

Mechanical composition	Density of soil γ , t/m ³	Least moisture capacity β_{HB} , %	Saturation standards m ³ /ha	N _s	Single wash rates N _p , m ³ /ha
1	2	3	4	5	
Light	1.33	16	2100	800	
Medium	1.45	22	3200	1100	
Heavy	1.52	26	3950	1300	
Precipitation O _p , m ³ /ha	Intensity evaporation fractions, g	of in Hydrothermal Coefficient, R	Warm water for washing N _T , m ³ /ha	General washing norms N _G , m ³ /ha	
6	7	8	9	10	
230	0.13	2.45	3500	5600	
250	0.15	2.42	3500	6700	
270	0.20	2.39	4850	8800	

Table 3. Dependence of salt content on evaporation from the surface of groundwater (t/ha, %)

Mineralization of groundwater, g/l	Initial salinity, (0-1m)		Groundwater table, m								Notes
	%	t/ha	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	3.0	3.5	4.0	
			Evaporation from the groundwater surface, m ³								
Clayey			1143	754	495	213	90	15.7	6.34	2.5	
											$\gamma=1.45$ t/m ³ ; n=1.5; H _{WLC} = 6.5m.
1.5	0.3	44	1.715 0.497	1.131 0.321	0.743 0.215	0.320 0.093	0.135 0.039	0.024 0.0068	0.0095 0.0055	0.0038 0.0011	
2	0.5	80	2.286 0.829	1.508 0.547	0.990 0.359	0.426 0.154	0.180 0.065	0.031 0.011	0.013 0.0046	0.0050 0.0018	
3	0.6	87	3.429 0.994	2.262 0.656	1.485 0.431	0.639 0.185	0.270 0.078	0.047 0.014	0.019 0.0055	0.0075 0.0022	
4	1.5	218	4.572 2.486	3.016 1.640	1.980 1.077	0.852 0.463	0.360 0.196	0.063 0.034	0.0254 0.014	0.010 0.0054	
5	2	290	5.715 3.315	3.77 2.187	2.475 1.436	1.065 0.618	0.450 0.261	0.078 0.046	0.032 0.018	0.0125 0.0073	



CÁLCULO DE DESEMPENHO DA UNIDADE DE AQUECIMENTO DE ÁGUA SOLAR EM UM POSTO DE GASOLINA



PERFORMANCE CALCULATION OF SOLAR WATER HEATING UNIT AT A PETROL FILLING STATION

РАСЧЕТ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ СОЛНЕЧНОЙ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ НА АВТОМОБИЛЬНО-ЗАПРАВОЧНОЙ СТАНЦИИ

RABAT, Ongdabek Zh.¹; ABSAMETOV, Damir²; KUNELBAYEV, Murat M.^{3*}; HASANOV,
Elnur L.⁴; MYKHALEVSKIY, Dmytro V.⁵; ABDRAHITOVA, Rimma N.⁶;
SALNIKOVA, Yuliya I.⁷

^{1,2} "Kazadi" L.B. Goncharov Kazakh Automobile Road Academy, Department of Transport Technique and
Transport Organization, 415 B Tashkentskaya Str., zip code 050061, Almaty – Republic of Kazakhstan
(phone: +77273871422)

³ Kazakh State Womens Teacher Training University, Department of Physics, 99 Ayteke Bi Str., zip code
090000, Alma-Ata – Republic of Kazakhstan. (phone: +77473378184)

⁴ Ganja Branch of Azerbaijan National Academy of Sciences, Department of Ethnography
153 Heydar Aliyev Ave., zip code AZ2003, Ganja – Azerbaijan. (phone: +994222565829)

⁵ Vinnytsia National Technical University, Department of Telecommunication Systems and Television
95 Khmelnytske Shosse, zip code 21021, Vinnytsia – Ukraine. (phone: +380432560848)

⁶ Tyumen Industrial University, Department of Geology of Oil and Gas Fields
38 Volodarsky Str., zip code 625000, Tyumen – Russian Federation. (phone: +73452283660)

⁷ Tyumen Industrial University, West-Siberian Institute for Problems of Geology of Oil and Gas
38 Volodarsky Str., zip code 625000, Tyumen – Russian Federation. (phone: +73452283660)

* *Corresponding author*
e-mail: murat7508@yandex.kz

Received 01 December 2017; received in revised form 09 February 2018; accepted 23 May 2018

RESUMO

Fontes alternativas de fornecimento de energia são frequentemente mais implementadas. Devido à renovabilidade e inesgotabilidade desta fonte energia. Este artigo trata do desempenho de uma unidade de aquecimento solar de água. Utilizando-se os resultados teóricos e experimentais, bem como o valor de projeto das temperaturas do transferidor de calor no coletor solar, foram realizados os cálculos de previsão do desempenho térmico diário admissível da unidade nas condições das zonas climáticas da República do Cazaquistão, dependendo do mês e da área do coletor solar. Afirma-se que a área maior dos coletores solares influencia no aumento da produtividade, devido à redução da profundidade de resfriamento e o aumento correspondente no coeficiente de conversão. Tanto o projeto quanto o desempenho experimental diário têm uma precisão razoável de 7%, o que mostra a confiabilidade das fórmulas de projeto. A dependência do desempenho térmico sazonal sobre a área de coletores solares também foi calculada. Foi determinado que a diferença de temperatura e a intensidade da radiação solar praticamente não afetam o modo de operação de instalação.

Palavras-chave: *energia solar, coletor solar, unidade de aquecimento solar de água.*

ABSTRACT

Alternative resources of energy supply are implemented more often. Due to the renewability and inexhaustibility of this energy source. This paper deals with the performance of a solar water heating unit. By using theory and experimental results, as well as an obtained design value of the heat carrier temperatures in the solar collector, the prediction calculations of the admissible daily thermal performance of the unit in the conditions of the climatic zones of the Republic of Kazakhstan were conducted, depending on the month and the area of the solar collector. It is stated, that the bigger area of solar collectors influences the increase of productivity, due to the reducing of the cooling depth and the corresponding increase in the conversion coefficient. Both design and experimental daily performance has reasonable precision at 7%, which shows the reliability of the design formulas. The dependency of seasonal thermal performance on the solar collectors' area has also been calculated. It was determined that the temperature difference and the intensity of solar radiation practically do not affect the operating mode of the installation.

Keywords: *solar energy, solar collector, solar water heating unit.*

АННОТАЦИЯ

Альтернативные источники энергоснабжения применяются все чаще, поскольку эта энергия возобновляемая и практически неисчерпаемая. Авторами, в данной работе, была рассчитана производительность солнечной водонагревательной системы на автомобильно-заправочной станции. С использованием теоретических и экспериментальных результатов, а также полученных расчётных значений температур теплоносителя в гелиоколлекторе, выполнены прогнозные расчёты возможной суточной теплопроизводительности установки в условиях климатических зон Республики Казахстан, в зависимости от месяца и площади гелиоколлектора. Установлено, что большая площадь гелиоколлекторов влияет на увеличение производительности за счет уменьшения глубины охлаждения теплоносителя и соответственного возрастания коэффициента преобразования. Установлено, что расчетное и экспериментальное суточное КПД имеют удовлетворительную сходимость в пределах 7%, что свидетельствует о достоверности расчетных формул. Так же рассчитана зависимость сезонной теплопроизводительности от площади гелиоколлекторов. Определено, что разность температур и интенсивность солнечной радиации практически не влияют на рабочий режим установки.

Ключевые слова: *солнечная энергия, гелиоколлектор, солнечная водонагревательная установка.*

INTRODUCTION

Flat collector consists of metal absorbent in flat rectangular case. The glass cap at the upper surface and the insulation on the bottom and on each side decreases heat losses. Atmospheric air presents in the space between the metal absorbent and the transparent cap. The flat metal plate serves as a heat exchanger, which absorbs solar radiation, transforming it into heat and transferring the heat to the fluid liquid (Kalogirou, 2004).

In the northern climatic conditions, the average annual performance of well-designed solar water heating units is usually equal to about 35-40% (The German Solar, 2007). Moderate climate is characterized by the absence of extreme temperatures and precipitation (rain and snow), and contrast summer and winter. Both in summer and in winter moderate weather may be very changeable. One day it may be rainy, and then sunny. These climatic zones are located in

the range of 40-60/70° of northern latitudes (Ayompe *et al.*, 2011).

Solar collectors are the main component, so the estimate of their lifecycle heating characteristics is vital. According to EN 12975-2 and ASHRAE 93-86 standards a series of researches were conducted on performance in stationary and quasi-dynamic experimental conditions (CSN EN 12975-2, 2015; ASHRAE-93, 2003). In Padua, Italy Zambolin and Del Col conducted a comparative performance analysis of thermal characteristics of flat plates and evacuated trickle collectors (Zambolin and Del Col, 2010). They presented a new set of data, collected both for flat plate and evacuated trickle collectors, which were tested simultaneously by the stationary and quasi-dynamic performance tests according to standard EN 12975-2.

In India Tiwari *et al.* (1991) analyzed the performance of solar water heating units with the values in the range from 5.399 to 7.024. Amer *et*

al. (1998) developed a transition method for characteristics of the dynamic behavior of solar FPC and confirmed their result compared to the other results, obtained during the tests at the set level, based on standard ASHRAE 93-86. They also studied the influence of temperature at the inlet and incident angle on the collector's parameters. At different velocities of the flow, they conducted the tests to estimate the performance of two solar water heating units (Chen *et al.*, 2012). In Jordan, they conducted an experimental research, calculation of the performance of four types of solar collectors and an evacuated trickle collector (Sakhrieh and Al-Ghandoor, 2013).

In Madrid, Italy they conducted the performance calculation of 50 m² of the solar system for use of hot water and hot water supply (Rodríguez-Hidalgo *et al.*, 2012). In Cyprus the experiments with a 68 l hot water tank were conducted, using the data collected during 2 years (Michaelides and Eleftheriou, 2011). In Dublin, Ireland they compared year-round energetic and economic indicators of two solar water heating units with flat plates and evacuated trickle collectors working in the same weather conditions (Ayompe *et al.*, 2011). In Cambridge shire, Great Britain the research institution evaluated the performance of solar water heating unit with the panel of solar panels with flat display in it (Building Research Establishment, 2009). The testing unit included the automated system with the effects of the supplementary heating system (boiler or immersion heater) and daily use of hot water in an average European household, described in the standard ideal withdrawal cycle of the EU (EU M324EN), equal to 100 liters at 60 °C. Their results have shown that during a year a collector with the area of 3 m² generated 5266 mJ of heat, which was 57% of the need for hot water. In (Duffie and Beckman, 2006) the authors have developed a hybrid system of using renewable energy sources for local consumers in agriculture, which consists of 3 kW trickle solar collectors. In (Keshuov *et al.*, 2017; Omarov *et al.*, 2017) they have developed the thermal capacity of the combined system with solar collectors and thermal pump. In the article, the system was studied using the example of a cattle-breeding farm (Omarov *et al.*, 2017). The new system (Kunelbayev *et al.*, 2017) performs these functions; he recycles heat, organizes their movement and accumulation and smoothest uneven SE. The main components of the system are Solar power station (SPP), milk cooler,

climate unit, heat pump (HP), battery, automatic control system and heating device and hot water. The authors consider heat absorption by a heat-transfer agent in a flat plate solar collector as well as the construction of such solar collectors.

METHODS

A Petrol Filling Station, building roof area is 60 m². Amount – 4. In order to install a solar system of hot water supply let us calculate the area for solar collectors, which will be set at the roof of a building (Figure 1, Figure 2).

The area of the solar collectors F , is defined for the “coldest” month (February) according to the Equations 1, 2, 3 (Duffie and Beckman, 2006):

$$F = Q/q_i, \quad (\text{Eq. 1})$$

$$Q = 1.163 \cdot N \cdot m(55 - t_x) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$q_i = q' \cdot \eta_k \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 \quad (\text{Eq. 3})$$

where Q – daily need of thermal energy, $W \cdot h$, for hot water supply; q_i – heat flow rate in i -month, W/m^2 ; N – standard 55 °C hot water consumption per capita daily, accepted according to the standards of design of internal water pipelines of buildings (Duffie and Beckman, 2006). For average standards of hot water it is recommended accepting minimum standard of 65 l for living houses/(per capita daily); $m = 190$ – number of residents; t_x – water temperature °C, in cold water pipeline in summer period ($t_x=15$ °C); q' – specific heat flow rate, W , falling on 1m² of inclined surface of solar collector (Duffie and Beckman, 2006); η_k – performance of solar collector; η_1 – coefficient considering the level of the atmosphere transparency, the value of which varies from 0.8 in industrial districts to 1 in resort areas; η_2 – coefficient considering the losses of heat from solar collector to consumer, the size of which varies from 0.85 for large centralized systems of hot water supply to 0.98 for local hot-water heaters.

Based on correlation (2) we define daily need of thermal energy

$$Q = 1.163 \cdot 65 \cdot 190(55 - 15) = 574522 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{day}.$$

Using the values of Table 1 it is calculate the specific heat flow and the amount of the generated thermal energy.

Table 1 contains the following values: t_0 – average atmospheric air temperature in an atmosphere in the daylight hours of the month; η_0 – coefficient considering real cloud conditions; φ – latitude of the territory.

Performance of solar collector η_k is defined according to the Equation 4

$$\eta_k = 0.82 - 0.007(t_k - t_0), \quad (4)$$

$t_k = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ – the heating temperature of the collector (Duffie and Beckman, 2006).

Let us define parameter q_i for every month for Almaty in accordance with correlations (3), (4). Let us summarize the obtained data in Table 2. According to Equation 1 let us calculate the area of solar collectors:

$$F = 574522/3722 = 152 \text{ m}^2$$

Amount of W_m , kW-hours, of the thermal energy generated in the solar water heater, is calculated for each month as follows Equation 5:

$$W_m = 10^{-3} \cdot z \cdot q_i \cdot F \cdot \eta_0 \cdot \eta_3 \quad (\text{Eq. 5})$$

where z – the number of days in a month; η_3 – coefficient considering the losses, caused by non-stationary heat transfer at variable cloudiness ($\eta_3 = 0,9$). The design values of the thermal energy amount are summarized in Table 1.

RESULTS AND DISCUSSION:

In October, in the Republic of Kazakhstan, Almaty region at a solar intensity of about 600 W/m^2 and environment temperature of about plus $12 \text{ }^\circ\text{C}$, the sought temperature of heat carrier during 8...10 min. went down to plus $2 \text{ }^\circ\text{C}$. Maximum gap between theoretical and experimental results was equal to $2.1 \text{ }^\circ\text{C}$, which evidences adequacy of the theoretical model.

In January, at a solar intensity of about 400 W/m^2 and environment temperature of about minus $4 \text{ }^\circ\text{C}$, the heat carrier temperature during 8-10 min. went down to minus $7 \text{ }^\circ\text{C}$. It has been stated that here the adequacy of the theoretical and experimental regularity is observed, where maximum divergence was equal to $2.2 \text{ }^\circ\text{C}$.

In March, solar intensity $e_m \approx 730 \text{ W/m}^2$ started increasing the absorbing capacity of the solar collector, that's why the heat carrier temperature regarding the environment, did not decrease but increased from 3.7 to $9.6 \text{ }^\circ\text{C}$. At the same time, the design value of the temperature amounted to $11.3 \text{ }^\circ\text{C}$, so the divergence was equal to $1.7 \text{ }^\circ\text{C}$.

Thus, the experimental research confirmed the adequacy of the theoretical models. Using the obtained results and reference intensity values of the summarized solar radiation, environment temperature, and the calculations of the heat carrier dynamics in solar collector were performed for HMO "Almaty", at the specific capacity of solar collector absorption of 500 W/m^2 .

The analysis shows that the difference between the temperature of environment and heat carrier (Δt) in the solar collector, as well as solar intensity, do not almost influence the velocity of the unit starting operation. The main factor, defining the process dynamics is the value of the specific capacity of the heat pump.

Using the theoretical and experimental results, as well as the obtained design values of the heat carries temperatures in the solar collector, the prediction calculations of possible daily thermal performance of the unit in conditions of the climate area of the republic were conducted, depending on the month and the area of solar collector, which is summarized at Figure 3.

The analysis shows that along with all the republican territory during the heating season the system is effective because useful energy exceeds the energy wasted on the compressor starting.

The regularity is of parabolic nature where minimum thermal performance is shown in the period of December – January.

In October and in March thermal performance is the highest, because the atmospheric air temperature increases together with solar intensity, while the corresponding increase in the heat carrier temperature in the adsorption tank also leads to fast growth of heat pump performance coefficient.

The most favorable conditions for the system work are provided in the southern region (Almaty HMO), where thermal performance at the same conditions is by 30-32% higher compared with the north (Kostanay).

Thermal performance increases with the increase in the area of solar collectors due to the decrease in the depth of the cooled heat carrier and a corresponding increase in the transformation coefficient HT (ϕ_i). However, at the same time, the exploitation costs proportionally increase. The optimal area may be set through comparative technical and economic calculations.

For comparative analysis and objective substantiation of the unit parameters, it is important to define the structure of the usefully generated energy flow, which varies depending on the month.

The calculation results of seasonal thermal performance structural characteristics, conducted for the conditions of the Almaty and Kostanay regions, are presented at Figure 4, where the diagrams show the content of the shares in percentage of solar energy plus heat from the atmospheric air ($Q_{se}+Q_{TAV}$) and the heat from the compressor operation (Q_{hi}).

The analysis shows that the total share of the absorbed solar energy and heat from the atmospheric air in the structure of thermal performance during the entire heating season at the area of the adsorbers equal to $S_{AD}>1m^2$ exceeds 50%, which evidences total energy efficiency of the system.

The unfavorable months are December-January, when the share of the absorbed energy in the northern zone goes down to 52-54%, while in the south it goes down to 62-64%. The favorable months are October and March, when in the northern zone the share of the absorbed energy increases up to 82-86%, while in the south it increases up to 86-87%.

The regularity of the heat share from the atmospheric air during the entire heating season both for the northern and southern zone has an explicit maximum at the adsorbers' area from 3 to 4 m².

The share of solar energy in the heating season is significantly lower compared to the heat from the atmospheric air. In December and January, the difference is up to 2.0 times, in October it is up to 5.0 times, while in March due to the increase in solar intensity it goes down to 1.5 times.

The authors have calculated and built the dependence of seasonal thermal performance on the area of solar collectors (Figure 4). The

obtained regularities show that thermal performance grows up to 4m². Further increase in the area does not provide the expected results.

The results of seasonal thermal performance served the source data at technical and economic calculations of energy-saving technology, where the solar unit is a component.

The results of calculating the structure of seasonal thermal performance of the unit, conducted using the example of Almaty and Kostanay regions, are presented in Figure 4. The diagrams show that in the seasonal thermal performance of the unit, over 80% of the energy gets from the sun and heat of the atmospheric air, while up to 20% of the energy gets from the heat generated at the compressor operation.

One of the main characteristics of the solar unit as any other energy unit is its performance, which may be calculated according to the known methods or determined experimentally by the correlation of usefully generated heat energy and total solar intensity. However, the performance calculation formula requires being checked, because the developed collector contains a new constructive element (Figure 5).

The theoretical calculation of the average daily performance of the TC shows that, Equation 6:

$$\eta_{theor.} = \frac{6655}{7579 \cdot 1,68} = 0,49 \quad (\text{Eq. 6})$$

CONCLUSIONS:

This paper deals with the performance of solar water heating unit at petrol filling station. In the paper, the comparison of the effectiveness of water heating installations in different regions, taking into account climatic difference, is performed. In north regions, the effectiveness of water-heating systems constitutes about 40%. In Great Britain, this system provided the need in the hot water on 57%. The object of the research performed is the gas station total area of 60m². It is stated, that the usage of such an installation is effective on the whole territory of the republic, in the heating period. It is characterized by that the useful energy exceed the energy, which was necessary for the compressor drive.

The authors calculated the experimental

and theoretical performance of a solar water heating unit, which shows reasonable precision within 7%, evidencing reliability of the computing formulas. It is explained by successful constructive solution, application of the mirror reflectors and cellular structure of transparent coating, which confirms the initial hypothesis. The results of the calculation of the seasonal thermal performance unit are the following: in seasonal thermal performance unit, over 80% of energy gets from the solar energy and the heat of the atmospheric air, while up to 20% of energy gets from the heat generated during the compressor operation.

It was analyzed, that unfavorable month for installation work considered to be December and January. The best productivity of water heating installation is observed in March and October. Since in this period, the rate of the swept up energy on the northern territory of the country, increases to 82-86%, and in the south up to 86-87%. Results of seasonable heating capacity are considered as an original data with the technical-economical counting of energy-efficient technology, in which two loops of solar systems is the constitute part. The authors presented the dependence of the hour-calculation ECF of the solar collector on the time of heating. ECF is the one of the main characteristics of the solar system.

REFERENCES:

1. Amer, E. H., Nayak, J. K., Sharma, G. K. *Energy Conversion and Management*, **1998**, 39 (7), 549-558.
2. ASHRAE-93. *Methods of Testing to Determine the Thermal Performance of Solar Collectors*. Atlanta: ASHRAE, **2003**.
3. Ayompe, L. M., Duffy, A., McCormack, S. J., Conlon, M. *Applied Thermal Engineering*, **2011**, 31(8-9), 1536-1542.
4. Ayompe, L. M., Duffy, A., McKeever, M., Conlon, M., McCormack, S. J. *Energy*, **2011**, 36 (5), 3370-3378.
5. Building Research Establishment. *Clearline Solar Thermal Test Report – Average Household Simulation*. Viridian Solar, Client report No. 251175, **2009**.
6. Chen, Z., Furbo, S., Perers, B., Fan, J., Andersen, E. *Energy Procedia*, **2012**, 30, 65-72.
7. Duffie, J. A., Beckman, W. A. *Solar engineering of thermal processes*. New York: Wiley, **2006**.
8. CSN EN 12975-2. *European Standards. – Thermal solar systems and components – Solar collectors, Part 1: General requirements*, **2006**.
9. Kalogirou, S. A. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2004**, 30(3), 231-295.
10. Keshuov, S., Omarov, R., Tokmoldayev, A., Kunelbayev, M., Amirseit, S. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **2017**, 12(5) 1296-1306.
11. Kunelbayev, M. M., Gaysin, E. Sh., Repin, V. V., Galiullin, M. M., Abdrakhmanova, K. N. *International Journal of Pure and Applied Mathematics*, **2017**, 115 (3), 561-575
12. Michaelides, I. M., Eleftheriou, P. C. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **2011**, 35 (6), 1002-1009.
13. Omarov, R., Abdygaliyeva, S., Omar, D., Murat, K. *Scientia Iranica*, **2017**, 24(6), 3213-3222
14. Omarov, R., Keshuov, S., Omar, D., Baibolov, A., Tokmoldayev, A., Kunelbayev, M. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **2017**, 12(6), 1590-1598.
15. Rodríguez-Hidalgo, M. C., Rodríguez-Aumentante, P. A., Lecuona, A., Nogueira, J. *Energy and Buildings*, **2012**, 45, 152-160.
16. Sakhrieh, A., Al-Ghandoor, A. *Energy Conversion and Management*, **2013**, 65, 715-720.
17. The German Solar Energy Society. *Planning and installing solar thermal systems: A guide for installers, architects and engineers*. UK: James and James, **2007**.
18. Tiwari, R. C., Kumar, A., Gupta, S. K., Sootha, G. D. *Energy Conversion and Management*, **1991**, 31(4), 309-313.
19. Zambolin, E., Del Col, D. *Solar Energy*, **2010**, 84(8), 1382-1396.

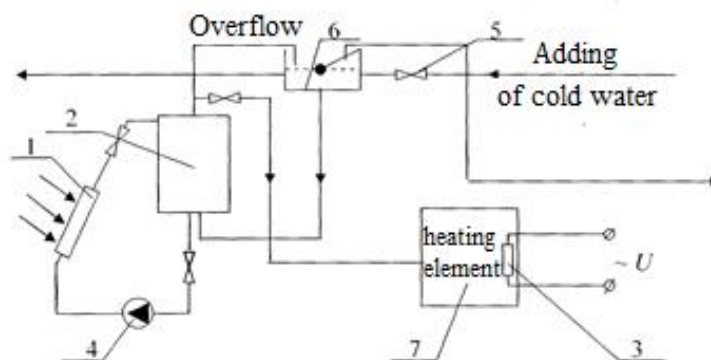


Figure 1. Scheme of Solar Water Heating System: 1 – solar collector; 2 – storage tank; 3 – heating element; 4 – circulating water pump; 5 – globe valve; 6 – expansion tank; 7 – reserve tank



Figure 2. General View of Solar Water Heating Unit

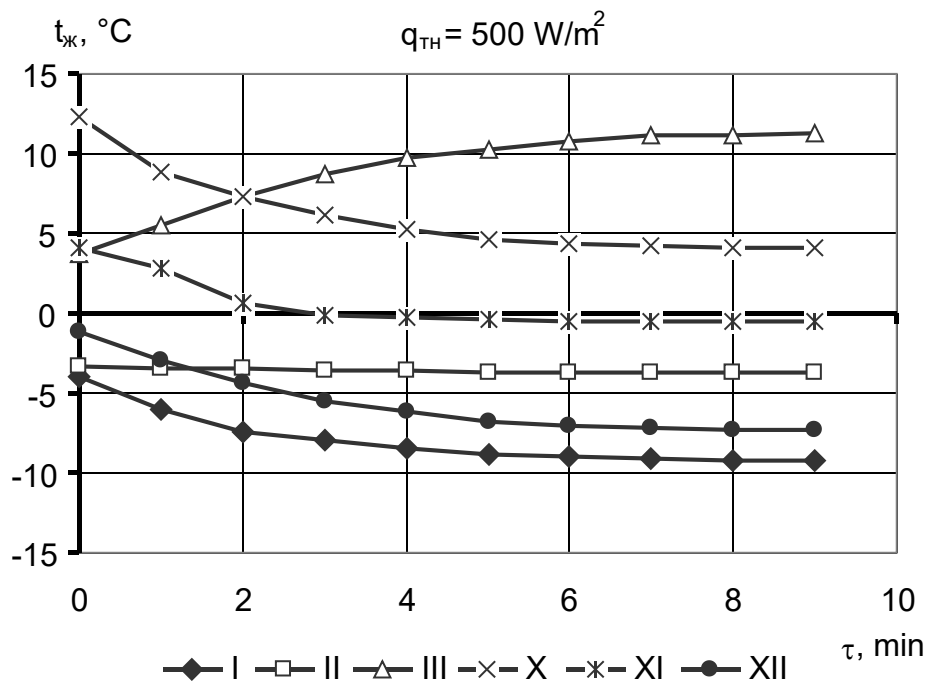


Figure 3. Dynamics of Heat Carrier Temperatures of Solar Collector at the Compressor Capacity of 500 W/m^2

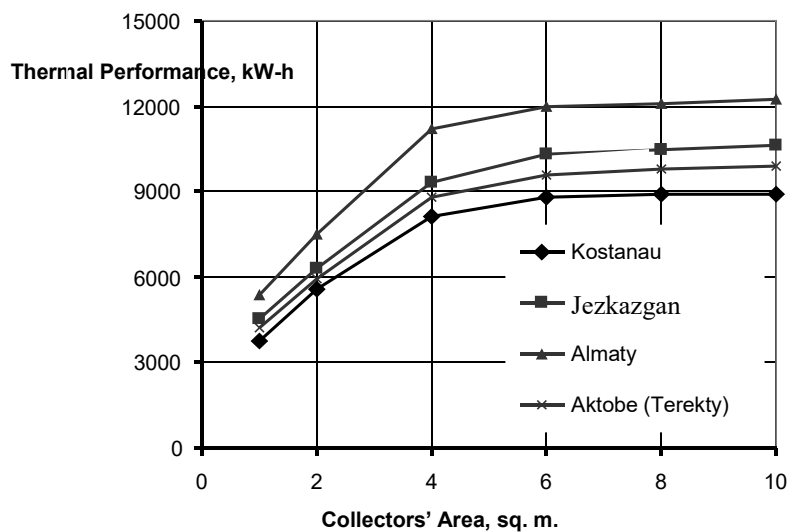


Figure 4. Seasonal Thermal Performance of DGU depending on the Collectors' Area

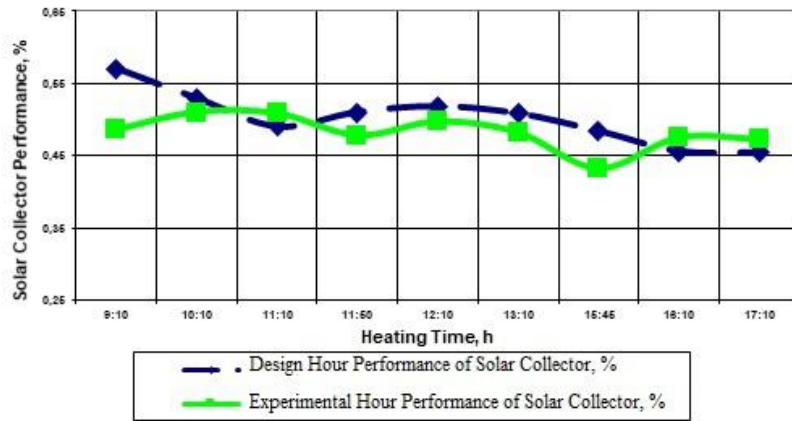


Figure 5. Dependence of Calculation of Solar Collector Hour Performance on the Heating Time

Table 1. Temperature Data and Values of the Coefficient for the Cities of Kazakhstan

City	Months												
	April		May		June		July		August		September		
	t_0	η_0	t_0	η_0	t_0	η_0	t_0	η_0	t_0	η_0	t_0	η_0	
Kostanay	4	16	0.71	22	0.77	25	0.86	29	0.86	28	0.88	24	0.85
Jezkazgan	4	16	0.69	21	0.71	25	0.78	28	0.86	27	0.86	22	0.81
Aktobe	6	15	0.67	22	0.76	26	0.8	29	0.83	28	0.86	23	0.75
Almaty	6	14	0.72	21	0.77	25	0.82	28	0.86	27	0.86	23	0.78

Table 2. Design Values

Odessa	April	May	June	July	August	September
$\dot{\eta}_k$	0.568	0.617	0.645	0.666	0.659	0.631
$q_i, W/m^2$	3722	4346	4468	4556	4320	4136
$W_m, W-h$	11 175	14 400	15 271	16 600	15 980	14 020



JUSTIFICATIVA TEÓRICA DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DE UM HIDROCICLONE SOBRE O GRAU DE LIMPEZA DAS IMPUREZAS INSOLÚVEIS DOS ÓLEOS USADOS



THEORETICAL JUSTIFICATION OF INFLUENCE OF GEOMETRICAL PARAMETERS OF A HYDROCYCLONE UPON THE DEGREE OF CLEANING OF THE USED OILS FROM THE INSOLUBLE IMPURITIES

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОЦИКЛОНА НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ ОТ НЕРАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ

KHOKHLOV, Alexey L.^{1*}; GLUSHCHENKO, Andrey A.²; SALAKHUTDINOV, Ilmas R.³; PROSHKIN, Evgeny N.⁴; MARIN, Dmitry M.⁵

^{1,2,3,4,5} Ulyanovsk State Agrarian University named after P.A. Stolypin, Department of Operation of Mobile Machines and Technological Equipment, 1 Novy Venets Boulevard, zip code 432017, Ulyanovsk – Russian Federation
(phone: +89278280897)

* Corresponding author
e-mail: chochlov.73@mail.ru

Received 01 December 2017; received in revised form 09 February 2018; accepted 24 May 2018

RESUMO

A questão imediata do problema investigado está ligada à necessidade de desenvolvimento de tecnologias ambientalmente corretas para a remoção das impurezas insolúveis dos óleos minerais usados. O objetivo deste artigo é descrever a investigação teórica da influência dos parâmetros geométricos do hidrociclone cilíndrico sobre o grau de limpeza das impurezas insolúveis e das partículas do desgaste metálicas dos óleos minerais usados de alta viscosidade. A principal abordagem para a investigação deste problema é a seguinte: analisar o comportamento de uma partícula insolúvel na corrente de óleo sob a influência das forças que atuam sobre esta partícula. Tal análise permite determinar os parâmetros geométricos e operacionais do hidrociclone cilíndrico, que exercem maior influência sobre o grau de limpeza dos óleos. Este artigo apresenta a justificativa teórica da influência dos parâmetros geométricos do hidrociclone cilíndrico sobre o grau de limpeza do óleo usado. Além disso, descreve o critério de separação, que permite determinar as dimensões ótimas do hidrociclone e avaliar comparativamente os hidrociclones com diferentes parâmetros geométricos em relação à eficiência de limpeza das impurezas insolúveis de óleos.

Palavras-chave: critério de separação, unidade hidrociclone, óleo do motor, taxa de ajuste, separação.

ABSTRACT

The immediacy of the problem under investigation is connected with the need for the development of the environmentally friendly technologies for cleaning of the used mineral oils from the insoluble impurities. The purpose of this article is to describe the theoretical investigation of the influence of the geometrical parameters of the cylindroconical hydrocyclone upon the degree of cleaning of the used high-viscosity mineral oils from the insoluble impurities and from the wear metal particles. The main approach to the investigation of this problem is as follows: analysis of the behavior of an insoluble particle in the stream of oil under the influence of the forces, which act upon the particle. Such analysis makes it possible to determine the geometrical and operating parameters of the cylindroconical hydrocyclone, which exert the greatest influence upon the degree of cleaning of oils. This article presents the theoretical justification of influence of the geometrical parameters of the cylindroconical hydrocyclone upon the degree of cleaning of the used oil. In addition, this article describes the separation criterion, which makes it possible to determine optimum dimensions of the hydrocyclone and perform a comparative assessment of the hydrocyclones with different geometrical parameters in respect of the

efficiency of cleaning of oils from the insoluble impurities.

Keywords: separation criterion, hydrocyclone unit, motor oil, the rate of setting, separation.

АННОТАЦИЯ

Актуальность исследуемой проблемы обусловлена потребностью в разработке экологически безопасных технологий и технических средств очистки отработанных минеральных масел. Цель статьи заключается в теоретическом исследовании влияния геометрических параметров цилиндрикоконического гидроциклона на степень очистки отработанных высоковязких минеральных масел от нерастворимых примесей и продуктов износа. Ведущим подходом к исследованию данной проблемы является рассмотрение поведения нерастворимой частицы в потоке масла под воздействием действующих на нее сил, позволяющее выявить геометрические и режимные параметры цилиндрикоконического гидроциклона оказывающие наибольшее влияние на степень очистки масла. Результаты исследования: В статье представлено теоретическое обоснование влияния геометрических параметров цилиндрикоконического гидроциклона на степень очистки отработанного масла, предложен критерий сепарации, позволяющий не только определять оптимальные размеры гидроциклона, но и проводить сравнительную оценку гидроциклонов с различными геометрическими параметрами по эффективности очистки масел от нерастворимых примесей.

Ключевые слова: очистка масла, критерий сепарации, гидроциклон, геометрические параметры.

INTRODUCTION

One of the most common methods is based on the principle of cleaning and drying of oils and various technical liquids in the fields of forces (Bahadori, 2016; Wang *et al.*, 2016). For this purpose, various centrifugal machines and separators are widely used. A critical weakness of all these centrifugal machines and separators is connected with: degradation of the quality of the oil cleaning in the case of decrease of the oil temperature; the complexity of these units; as well as their low reliability. Recently, hydrocyclone units are used for cleaning of various liquids more frequently (Glushchenko, 2009). They ensure removal of solid particles from the stream of the oil to be cleaned under the influence of the centrifugal forces. Hydrocyclone units are characterized as the facilities, which have higher reliability (because of they have no rotating parts), as well as which are characterized by low cost and easy maintenance. They can be installed in various places out of the vertical. At the present time, many research-and-development centers perform the work with the purpose of application of the hydrocyclone units for cleaning of various liquids (Glushchenko, 2009; Glushchenko and Zeynetdinov, 2011).

Hydrocyclone (Figure 1) is the unit of equipment, which consists of the cylindrical part 1, broad bottom of which is connected with the conical section 7. The intermediate overflow chamber 3, which is equipped with the branch

tube for removal of the low-weight products, is fixed on the upper section of the cylindrical part. Diaphragm 6 is installed between the cylindrical section and the overflow chamber, while replaceable necks 8 are fixed in the lower part of the cone (Abe, 2017; Harbaoui *et al.*, 2018).

A hydrocyclone for cleaning of the used motor oil works as follows (Farias, 2011). Contaminated oil is transported tangentially under pressure into the cylindrical section of the body 1 through the facility 3 for admission of the oil to be cleaned. Then the oil acquires rotational motion and moves into the conical section of the body 1. The substantial centrifugal forces (which exceed the gravity force) are created in this process, and the heavier fractions of the oil to be cleaned move downward under the action of these forces from the axis of the hydrocyclone to the walls of the body 1 along the spiral trajectory. Then heavy fractions are removed from the hydrocyclone through the overflow branch tube 7. The easier fractions move upward inside the diaphragm 2 within the internal spiral stream. Later on, they go into the internal cavity of the cover 5. Then they are removed outward through the facility for removal of the cleaned oil 4.

Efficiency of cleaning of the used motor oil is increased at the expense of the fact that the facility for admission of the oil to be cleaned (this facility is manufactured in the form of the branch tube (which has the rectangular cross-section) and installed tangentially in the upper section of the body with the slope to the horizontal plane)

ensures laminarity of the stream of the oil to be cleaned in the course of its rotational movement along the internal wall of the body (Lua *et al.*, 2018). The diaphragm, which is installed under the cover along the axis of the body and is equipped with the outer protuberance in the form of the ring, ensures high quality of the process of separation of the oil by fractions. In addition, the facility for removal of the cleaned oil, which is installed tangentially to the cover, increases the efficiency of the oil cleaning at the expense of a decrease of the resistance of motion of the cleaned oil in the course of the oil movement from the hydrocyclone.

MATERIALS AND METHODS

It is possible to present the process of separation of the used oil by fractions within the hydrocyclone as follows (Mamalis, 2018). The forces that act upon a particle in the stream of a liquid within the hydrocyclone (Figure 2): centrifugal force P_c (or P_u in formulas), which pushes the particle back to the periphery; radial force P_r , which is created due to action of the radial stream of liquid and which is directed to the axis of the unit of equipment; Coriolis force $P_{Coriolis}$ (or P_k in formulas) which moves the particle in the peripheral direction in respect of the stream; force of the medium resistance P_{Res} (or P_c in formulas), which prevents deposition of particles; inertial force P_{Inert} (or P_n in formulas), which is created due to changes in the rate of deposition.

If we will take into consideration small dimensions of a particle and assume that such particle is captured by the stream into rotational motion with angular velocity ω , then the main force, which acts upon it, is the centrifugal force (Equation 1) (Shestov, 1967): where m – mass of a particle, kg; ω – angular velocity of rotation, s^{-1} ; r – radius of rotation of a particle, m; δ – diameter of a particle, m; ρ – density of a particle, kg/m^3 ; v – linear local velocity of the stream, m/s.

In the case of helical movement of the liquid stream within the hydrocyclone, one may observe the Stokes mode (i.e. laminar mode) of deposition of the particles, which are present in the oil stream, and this mode ensures separation of these particles by phases (Prikhna *et al.*, 2018; Balo, 2015). Therefore, if we will take into account both action of the centrifugal force P_c and action of the medium resistance force P_{Res} , then (taking into account the medium resistance

force) it follows from the Equation 2: where ρ_{liq} – density of liquid, kg/m^3 ; v_c – rate of separation (removal of solid particles of the insoluble impurities from the oil), m/s; μ – kinematic viscosity of the oil to be cleaned, m^2/s . Then Equation 3.

The inertial force P_{Inert} is caused by the change of the relative velocity of a particle in the stream of the relevant medium in the course of reconstruction of the velocity profile of a particle at the input to the cylindrical section of the hydrocyclone. A stream of a liquid goes into the hydrocyclone with initial velocity v_{init} (liquid velocity in the input branch tube of the hydrocyclone); then velocity profile changes in the line of 1–1 (Figure 2). In the course of movement of the liquid into the curved channel of the input branch tube, the velocity profile v_{init} changes (Figure 2, line 2–2) and distribution of the liquid velocity over the cross-section of the input channel corresponds to the law of change of the tangential velocity depending on of radius (Equation 4) where n – exponent of power (Shestov, 1967).

The distribution of liquid velocity within the curved channel (line 2–2, Figure 2) will be described by the following dependence (Equation 5): where R_2 – outer radius of the liquid stream, which is equal to the radius of the hydrocyclone $R_2 = R_{Hydro}$, m; R_1 – internal radius of the liquid stream within the hydrocyclone, m.

Having substituted (Equation 5) into (Equation 3), we obtain (Equation 6). Having accepted the average value of radius r as the current radius r , (Equation 7) we obtain the generalized dependence, which characterizes minimum diameter of the particles that are deposited (Equation 8), where D – diameter of the hydrocyclone $D = 2R_2$, m.

However, utilization of the average value of radius will make it possible to determine the only diameter of those particles, which are present at this radius, but it will not let to determine actual diameter of the particle that is deposited. In order to solve this problem, it is necessary to utilize the value of the radius of the zero vertical velocity.

RESULTS AND DISCUSSION:

3.1. Calculation of the axial velocity and coordinates of a particle

If we assume that there is no vertical influence upon a particle in the stream within the hydrocyclone, then each particle will be in the suspension state at the certain distance from the center of rotation, that is, at the distance, where the centrifugal force will be equal to the radial force $P_{Res} = P_r$. The heavier particles will be situated nearer to the periphery of the hydrocyclone, while easy particles will be situated in the hydrocyclone center (Coleman *et al.*, 2018). In the course of movement of each group of particles, which are present in the oil stream, they will create the curved surface within the internal conical cavity of the hydrocyclone (Figure 3).

Points of the zero vertical velocity (that is, boundaries of variation of signs of the vertical velocity) create a curved surface as well. Intersection (or coincidence) of the plane of the vertical velocity with the plane of any group of particles will determine the grain particle size: therefore, the biggest particles will go to the discharge line, while the least particles will go to the cleaned stream (Glushchenko, 2006).

In order to determine the radius of the zero surface, it is necessary to determine the axial velocity of movement of a particle in the stream within the hydrocyclone. In order to calculate axial velocity, we will use the following formula (Glushchenko, 2009; Glushchenko and Zeynetdinov, 2011; Shestov, 1967) (Equation 9 – Equation10), where $\Gamma = const$ – velocity circulation per unit of the toroid height, m^2/s ; R_o – radius of the surface of the zero axial velocities at the boundary of cylindrical and conical sections of the hydrocyclone, m (Equation11). Where R_r – radius of the hydrocyclone, m; r_o – radius of the air column ($r_o = 0.606r_c$), m; r_c – radius of removal of the cleaned oil, m; r_r – radius of the overflow branch tube, m; α – angle of conicity of the hydrocyclone, degrees; β – angle of slope or angle of displacement of a point in the course of movement within the vortex layer by height (h-z), degrees; h - distance of the analysed ring cross-section from the point of beginning of the vortex layer (that is, from the upper cover of cylindrical section of the hydrocyclone), m; H - height of the conical section of the hydrocyclone, m; H_1 - height of the cylindrical section of the hydrocyclone, m.

Tangential velocity of a particle (Equation12 – Equation13) where C – constant value, which characterises dependence of productivity from the hydrocyclone height; r_h – outer diameter of the analysed ring cross-section,

m ; R and z – coordinates of the point, for which velocity is calculated, m; v_t – tangential velocity of the particle, m/s; dh – height of the analysed ring, m;

Axial velocity of a particle (Equation14). In order to determine interconnections in the criterial form in accordance with the regression model of the dependence between radius of the zero surface R_o and parameters of the hydrocyclone, we have to compose relevant matrix and assume the following independent variables: height of the working section of the hydrocyclone $H + H_1$; coordinate of the particle in respect to the radius of the hydrocyclone R ; coordinate of the particle in respect to the height of the hydrocyclone $H + H_1$; distance to the analysed cross-section h of the conical section of the hydrocyclone; diameter of the cross-section d , and axial velocity v_z (Table 1)

Table 1. Matrix for calculation of interconnections in the criterial form

R_o	$H+H_1$	R	z	h	d	v_z
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1	-1	-1	-1	-1	-1	0
-1	-1	-1	-1	-1	0	1
-1	-1	-1	-1	0	1	1
-1	-1	-1	0	1	1	1
-1	-1	0	1	1	1	1

parameters of the hydrocyclone.

Having preliminary information concerning the influence of the above-listed parameters of the hydrocyclone upon the radius of the surface of the zero axial velocity, we will present relevant functional relationship in general form (Equation16).

In order to calculate coefficients, we have to determine change of the axial velocity of the particle and coordinates of the particle, which moves in the vortex stream of the hydrocyclone, in three points of the cross-section by height and ten points in respect to the radius of the hydrocyclone (Weiss *et al.*, 2015). In this case, z-coordinate of the particle will accept certain numerical values depending on the diameter of the cross-section, as well as depending on the position of this particle by the height of the

hydrocyclone. Having accepted the condition that z-coordinate is a numerical varying value, we obtain (Equation17). That is, only R (coordinate of the analyzed point) will change. Having completed the calculation of the position of the point, we obtain a certain quantity (a row) of numerical values of the main parameters.

3.2. Calculation of axial velocity of a particle within the stream

Having completed the calculation of the changing coordinate of the position of the particle within the stream in the hydrocyclone, as well as the calculation of the regression coefficients, we obtain the quadratic equation of axial velocity of the particle within the stream. Having substituted the boundary values of the variables, which were calculated for these specific conditions ($h = 0.01-0.18$ m, $R_0 = 0.02$ m, $r_0 = 0.017$ m, $\alpha = 5^\circ 2'$, $H+H_0 = 0.302$ m, $\beta = 100-120^\circ$, $R = 0.018-0.046$ m), and having performed proper transformation of this equation, we obtain theoretical dependence between the axial velocity of a particle within the stream and constructional/technological parameters of the hydrocyclone depending on the necessary values of the oil cleaning quality (Equation18).

In order to ensure calculation of radius of the boundary layer (of the zero surface), we have obtained the dependence of relevant parameters of the hydrocyclone (radius R and height (as a function of productivity) C) from z-coordinate of the particle within the stream of the oil to be cleaned (Equation19). Now we substitute equation (17) for the radius of the zero surface of axial velocity into expression (6), provided that in this case, we will also substitute the value of the hydrocyclone diameter D by the value of the radius of the zero surface $2R_0$. Then we obtain the dimension of the particles, which are separated at the certain radius of the hydrocyclone (Equation20).

The dependence, which we have obtained, demonstrates obviously connection of each value of the radical expression with a dimension of the particles, which are separated in the spiral stream of the hydrocyclone. In this case, the dimension of the separated particles will increase in accordance with the increase of radius of the zero surface. Therefore, in order to collect the finely-dispersed particles, it is necessary to use the hydrocyclones, which have small diameters. The increase of initial velocity of the stream of the

oil to be cleaned v_{init} (within input branch tube of the hydrocyclone) helps to separate the smaller particles as well.

It is not always possible to use the Equation 18 for calculation of the minimum dimension of the separated particle for practical purposes, because of this expression includes an unknown value – the rate of separation v_c .

In order to determine the rate of separation, we will assume that the particle, which has entered into the hydrocyclone near the input branch tube (at radius R_1), must be deposited on the wall of the hydrocyclone during the period of movement through the cylindroconical section of the hydrocyclone.

If we assume that (taking into account the nature of the movement of particles) the hydrocyclone works in the mode of ideal displacement, then the time of deposition of a particle (Equation21). Where V_s - the volume of the cylindroconical section of the hydrocyclone, m^3 ; Q_{hydro} - productivity of the hydrocyclone, m^3/hr ; H - height of the cylindroconical section of the hydrocyclone, m.

Because of separation of particles is ensured at the radius R_0 , we can substitute R_2-R_1 by R_0 and obtain (Equation22). In this case, the rate of setting of a particle (Equation23). Three values are essential for separation of particles within the hydrocyclone: the rate of separation v_c , the thickness of the deposition layer and time of presence of a particle within the hydrocyclone τ .

With the help of these three values, it is possible to create the parameter, which will be the separation criterion and which will determine the quantity of the separated particles from the stream of the oil to be cleaned (Equation24), where λ - the thickness of the deposition layer, m. Because of the thickness of the deposition layer is determined by boundary values of radiuses $R_{Hydro} - R_0$, then (Equation25), where R_{Hydro} - radius of the hydrocyclone, m.

Because of quality of cleaning determines the quantity of the deposited impurities, we may substitute volume of the supplied oil by the amount of impurities in the oil to be cleaned. Having made such substitution and having entered value v_c into the (Equation22), we obtain (Equation26), where G_e - quantity of impurities in the oil to be cleaned, kg.

In this case, it is possible to determine the quality of cleaning in the hydrocyclone as carry-

over of particles through the overflow opening presented as a percentage share of the total quantity of particles, which go into the hydrocyclone along with the oil to be cleaned (Equation 27).

Therefore, quality of the oil cleaning will be determined by geometrical parameters of the hydrocyclone, as well as by the time of presence of a particle within the hydrocyclone (this time depends on the mode of separation).

In order to confirm the correctness of the obtained theoretical conclusions, comparative laboratory investigations were performed with the purpose of finding the efficiency of cleaning of the used mineral oil from the insoluble impurities with the help of two hydrocyclones (reference and control hydrocyclones). The hydrocyclone, which was manufactured in accordance with the method that is recommended by many research workers for calculation of geometrical parameters of hydrocyclones (Shestov, 1967), was used as the control hydrocyclone.

In the course of these investigations, it was established that reference cylindrical hydrocyclone, geometrical parameters of which were determined in accordance with the obtained theoretical conclusions, ensures the best degree of cleaning (88.4 % at the following parameters: productivity of the process 3...5 t/hr; pressure of the input stream $P = 0.04$ MPa; depth of immersion of the separating diaphragm of the hydrocyclone $H = 136.8$ mm) as compared with the degree of cleaning at the level of 21.6 %, which is ensured by the typical hydrocyclone.

CONCLUSIONS:

The analysis of scientific publications has shown that up to the present day technological calculations of hydrocyclones were restricted by calculations of productivity of the hydrocyclone, which works at optimum geometrical parameters that correspond to the maximum separation of impurities, which are present in the liquid to be cleaned. In order to determine productivity, many authors have proposed a number of formulas. In result of the performed analysis, it was established that all these formulas, which are already known, were obtained on the basis of three prerequisites:

- hydrocyclone is analyzed as a local resistance of a pipeline;

- the process of liquid outflow from the hydrocyclone is considered as the liquid outflow from the submerged orifice/opening;

- the law of liquid outflow from the hydrocyclone is similar to the laws, which were obtained for the liquid outflow through the spillway, which is created by edges of the upper overflow orifice.

What is more, these formulas are in essence identical regardless of the selection of prerequisites. Calculation of main dimensions of hydrocyclones was based on the method, which was developed by R. N. Shestov (Year). In the case of implementation of this method, a hydrocyclone made it possible to ensure finer cleaning of the used mineral oil. Authors found out, it was difficult to select a hydrocyclone having any desired degree of cleaning. Therefore, it is more useful to calculate geometrical dimensions of the hydrocyclone, if take into account the desired degree of cleaning instead of the hydrocyclone productivity. The above-presented method of calculation of geometrical dimensions of the hydrocyclone is based on the desired degree of cleaning.

Therefore, the quality of the oil cleaning from insoluble impurities was determined by geometrical parameters of the hydrocyclone: radius R_{Hydro} , the height of the cylindrical section H and time of presence of a particle within the hydrocyclone (this time depends on the mode of separation).

RECOMMENDATIONS:

The theoretical laws of change of the axial velocity of a particle within the hydrocyclone, which were obtained, making it possible to: determine interconnection between the degree of cleaning and depth of immersion of the separating diaphragm into the stream of oil, as well as between pressure of the input oil stream; simulate process of separation of the insoluble impurities from high-viscosity liquids within the hydrocyclone; determine design parameters and technological modes of operation of hydrocyclones in order to ensure the desired degree of cleaning of the used oil from insoluble impurities. Results of these investigations, as well as the method, which was developed, may be used by research, development, and project organisations in the course of development of new technological equipment, as well as in the

course of improvement of the already existing technological facilities for cleaning of the used mineral oils and for recovery of operational properties of such oils by the enterprises of the oil-processing industry and agro-industrial complex in order to satisfy their own needs in mineral oils. In addition, these results and this method may be used by institutions of higher education (that is, by universities and colleges) in their educational processes in the course of studying technologies and technical facilities for recovery of operational properties of the used lubricating mineral oils.

REFERENCES:

1. Abe, H. *J. Fluid Mech*, **2017**, 833, 563–598.
2. Bahadori, A. *Essentials of Oil and Gas Utilities*. London: Gulf Professional Publishing, **2016**.
3. Balo, F. *Energy and Buildings*, **2015**, 86, 161-175.
4. Coleman, G. N., Rumsey, C. L., Spalart, P. R. *Journal of Fluid Mechanics*, **2018**, 847, 28-70
5. Farias, F, Souza, J, Lima, W., Macêdo, A, Neto, S, Lima, A. *Int. Jnl. of Multiphysics*, **2011**, 5 (3), 187-202.
6. Glushchenko, A. A. *Methods of regeneration of used oils. Agrarian science and education in the implementation of the national project "Development of the AIC": the materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference*, Ulyanovsk: P. A. Stolypin Ulyanovsk State Agricultural University, **2006**.
7. Glushchenko, A.A., *Bulletin of the Moscow State University of International Relations*, **2009**, 3, 82-85.
8. Glushchenko, A. A., Zeynetdinov, R. A. *Bulletin of Ulyanovsk State Agricultural Academy*, **2011**, 1, 84-88
9. Harbaoui, I., Casimir, J. B., Khadimallah, M. A., Chafra, M. *International Journal of Mechanical Sciences*, **2018**, 140, 37-50.
10. Lua, K.B., Hao, Lu, Lim, T. T. *Journal of Fluids and Structures*, **2018**, 78, 36-51.
11. Mamalis, A. G. *Int. Jnl. of Multiphysics*, **2018**, 12 (1), 27-40.
12. Prikhna, T., Eisterer, M., Mamalis, A. G., Romaka, V., Sokolovsky, V., Kozyrev, A., Karpets, M., Moshchil, V., Sverdun, V., Ponomaryov, S. *Materials Science Forum*, **2018**, 915, 65- 70.
13. Shestov, R. N. *Hydrocyclones*, Leningrad: Mashinostroenie, 1967.
14. Wang, X., Yu, J., Sun, G., Ding, B. *Materials Today*, **2016**, 19 (7), 403-414.
15. Weiss, J., Mohammed-Taifour, A., Schwaab, Q. *AIAA J.*, **2015**, 53 (9), 2634–2645.

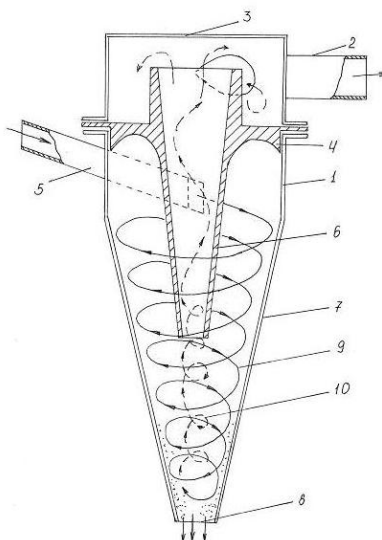


Figure 1. Diagram of the hydrocyclone (please see explanations in the text)

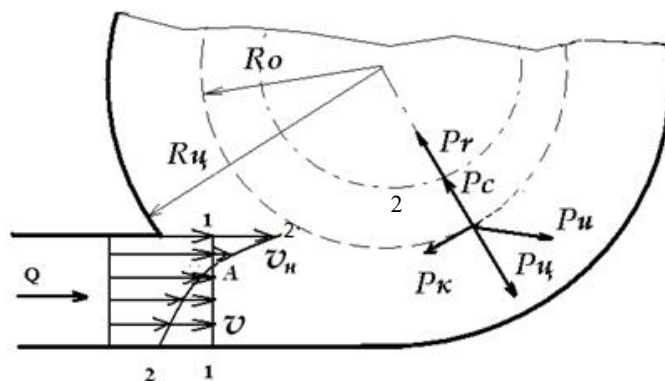


Figure 2. The forces, which act upon the particle in the spiral stream within the hydrocyclone

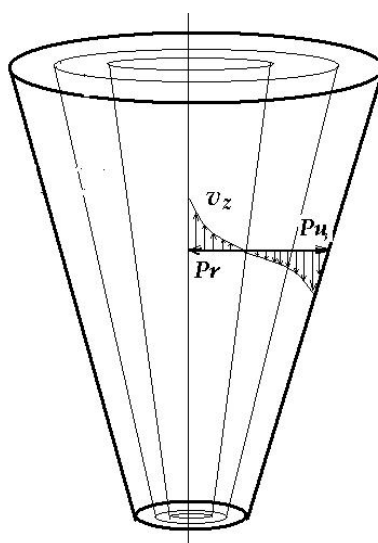


Figure 3. Diagram of surfaces of particles in the stream within the hydrocyclone

$$P_u = m \cdot \omega^2 \cdot r = \frac{\pi \cdot \delta^2 \cdot \rho \cdot \omega^2 \cdot r}{6} = \frac{\pi \cdot \delta^2 \cdot \rho \cdot v^2}{6r}, \quad (1)$$

$$\frac{\pi \delta_u^2 \rho_u v^2}{6r} = \frac{24\mu}{v_c \delta_u \rho_{\text{mc}}} \frac{\pi \delta_u^2 \rho_{\text{mc}} v_c^2}{4 \cdot 2} \quad (2)$$

$$\frac{v^2}{r} = \frac{18v_c \mu}{\delta_u^2 \rho_u} \quad (3)$$

$$vr^n = \text{const}, \quad (4)$$

$$v = \frac{v_n (R_2 - R_1)}{r \ln \frac{R_2}{R_1}}, \quad (5)$$

$$\frac{v_n (R_2 - R_1)^2}{r^3 \left(\ln \frac{R_2}{R_1} \right)^2} = \frac{18v_c \mu}{\delta_u^2 \rho_u} \quad (6)$$

$$r_{cp} = \frac{R_2 + R_1}{2}, \quad (7)$$

$$\delta_{u,\min} = \sqrt{\frac{18v_c \mu D}{2,5v_n^2 \rho_u}}, \quad (8)$$

$$V_z = \frac{\Gamma}{4\pi \cos \frac{\alpha_1}{2}} \int_0^{H+H_1} dh \int_0^{2\pi} \frac{\left(Ro - htg \frac{\alpha_1}{2} \right) - \left(Ro - htg \frac{\alpha_1}{2} \right) R \cos \beta}{\left[(h-z)^2 + \left(Ro - htg \frac{\alpha_1}{2} \right)^2 + R^2 - 2R \cos \beta \left(Ro - htg \frac{\alpha_1}{2} \right) \right]^{3/2}} d\beta, \quad (9)$$

$$\Gamma = 2\pi r v_t; \quad (10)$$

$$R_o = \frac{r_o}{r_c + r_n} \left(R_r + Htg \frac{\alpha}{2} \right), \quad (11)$$

$$V_t = Cr_0 \int_0^{H+H_1} dh \int_0^{2\pi} \frac{R - r_n \cos \beta}{\left[(h-z)^2 + r_n^2 + R^2 - 2r_n \cos \beta \right] \left(r_n^2 + R^2 - 2R_o \cos \beta \right)} d\beta, \quad (12)$$

$$tg \frac{\alpha_1}{2} = \frac{r_o}{r_c + r_n} tg \frac{\alpha}{2}, \quad (13)$$

$$v_z = \frac{2\pi r C r_o}{4\pi \cos \frac{\alpha_1}{2}} \int_0^{H+H_1} \int_0^{2\pi} \frac{R - r_o \cos \beta}{\left[(h-z)^2 + r_o^2 + R^2 - 2r_o \cos \beta \right] (r_o + R^2 - 2R_o \cos \beta)} \times$$

$$\times \int_0^{H+H_1} \int_0^{2\pi} \frac{\left[\left(R_o - h \operatorname{tg} \frac{\alpha_1}{2} \right)^2 - \left(R_o - h \operatorname{tg} \frac{\alpha_1}{2} \right) R \cos \beta \right]}{\left[(h-z)^2 + \left(R_o - h \operatorname{tg} \frac{\alpha_1}{2} \right)^2 + R^2 - 2R \cos \beta \left(R_o - h \operatorname{tg} \frac{\alpha_1}{2} \right) \right]^{\frac{3}{2}}} d\beta dh \quad (14)$$

$$R_o = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_n X_n = 0; \quad (15)$$

$$R_o = f(\alpha, R, h, z, d). \quad (16)$$

$$r_o, R_o, \alpha, \beta, r, h = \text{const}; \quad (17)$$

$$v_z = Y = (-244,524 - 30) - 19769,382r - 138,852z + 31610,804C +$$

$$+ 1373,869R_o + 227914,938r^2 - 17399,748z^2 - 158262,452C^2 - 88475,754R^2. \quad (18)$$

$$R = 0,0385 - 0,833r - 0,0072z - 0,347C, \quad (19)$$

$$\delta_{u,\min} = \sqrt{\frac{36v_c \mu R_o}{2,5v_u^2 \rho_u}} \quad (20)$$

$$\tau = \frac{R_2 - R_1}{v_c} = \frac{V_z}{Q_z} = \pi H \frac{R_2 - R_1}{Q_z}, \quad (21)$$

$$\tau = \pi H \frac{R_o}{Q_z} \quad (22)$$

$$v_c = \frac{Q_z}{\pi H R_o} \quad (23)$$

$$K_c = \frac{v_c \tau}{\lambda}, \quad (24)$$

$$\lambda = R_u - R_o, \quad (25)$$

$$K_c = \frac{G_z \tau R_u}{\pi H}, \quad (26)$$

$$\phi = \frac{G_z - K_c}{G_z} 100. \quad (27)$$



SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NO REVESTIMENTO E OTIMIZAÇÃO DO TRABALHO TÉRMICO DA UNIDADE



NUMERICAL SIMULATION OF HEAT TRANSFER PROCESSES IN LINING AND OPTIMIZATION OF HEAT WORK OF THE UNIT

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ТЕПЛОТЫ В ФУТЕРОВКЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕПЛОВОЙ РАБОТЫ АГРЕГАТА

UNASPEKOV, Berikbay A. ^{1*}; BAZAROV, Ratbek²; AUELBEKOV, Seilkhan S.³; IRGIBAEV, Tuleukhan I.⁴; SEITKAZINOV, Orazaly D.⁵; KYZYLBAEV, Nurlan K. ⁶

^{1,3} Kazakh National Research Technical University of K.I. Satpayev, Department of Engineering Systems and Networks, 22 Satpayev Str., ZIP code 050013, Almaty – Republic of Kazakhstan
(phone: + 87016195111)

^{2,5,6} Kazakh National Research Technical University of K.I. Satpayev, Department of Construction and Building Materials, 22 Satpayev Str., zip code 050013, Almaty – Republic of Kazakhstan
(phone: + 87017355969)

⁴ Kazakh National Research Technical University of K.I. Satpayev, Department of Oil Engineering
22 Satpayev Str., zip code 050013, Almaty – Republic of Kazakhstan
(phone: + 87016195111)

* *Corresponding author*
e-mail: unaspekov@yandex.kz

Received 01 December 2017; received in revised form 09 February 2018; accepted 25 May February 2018

RESUMO

Com base na modelagem numérica de processos de transferência de calor, as características de transferência de calor e massa no revestimento de um forno túnel de alta temperatura para queimar materiais refratários são reveladas. O uso de programas modernos de cálculo por computador permite que se escolham os projetos ideais de revestimento de parede e do fundo do carrinho, que garantem um aumento da estanqueidade no espaço de trabalho e uma redução de 15-20% na perda de calor. A pesquisa da operação do forno túnel de alta temperatura com o desenvolvimento de um sistema combinado para o fornecimento racional da combustão de gás natural e regulação do regime de temperatura no espaço de trabalho da unidade térmica foi realizada. Uma metodologia foi proposta para o cálculo do consumo de combustível pelos queimadores de gás e ar quente a partir das posições das zonas de queima de fornos túnel de alta temperatura usando um sistema combinado de combustão de gás natural. Isto permitiu a otimização da operação térmica do forno túnel, permitindo fornecer a quantidade máxima de ar quente e gás natural para as posições iniciais da zona de queima do forno túnel e atingir a temperatura de queima necessária (1780-1800 °C) de acordo com a tecnologia.

Palavras-chave: *forno túnel, revestimento, gás natural, dispositivo ejetor, técnica de cálculo, otimização.*

ABSTRACT

The features of heat and mass transfer in lining of high-temperature tunnel kiln for the burning of refractory materials are revealed by numerical simulation of heat transfer processes. Use of modern computer calculation programs permits to choose optimal constructions of trolley walls and heart lining. This ensures improved hermeticity of workspace and 15-20% reduction of heat loss. We studied the operation of a high-temperature of the unit with a combined system that ensured efficient burning of natural gas as well as

regulation of temperature regime in the thermal aggregate workspace. A procedure was advanced to calculate consumption of fuel by gas burners and hot air over burning zone positions of high-temperature tunnel kilns when using a combined system of natural gas burning. The heat work of a tunnel kiln was optimized. This permitted to supply maximal quantity of hot air and natural gas into the initial positions of burning zone of tunnel kiln and to ensure technologically required temperatures of products burning (1780-1800°C).

Keywords: *tunnel kiln, lining, natural gas, ejector system, calculation procedure, optimization.*

АННОТАЦИЯ

На основе численного моделирования процессов переноса теплоты выявлены особенности тепло- и массопереноса в футеровке высокотемпературной туннельной печи для обжига огнеупорных материалов. Использование современных программ компьютерного расчета позволяет выбирать оптимальные конструкции футеровок стен и подины вагонетки, обеспечивающих повышение герметичности в рабочем пространстве и снижение на 15-20% потери теплоты. Выполнены исследования работы высокотемпературной туннельной печи с разработкой комбинированной системы, обеспечивающей рациональное сжигание природного газа и регулирования температурным режимом в рабочем пространстве теплового агрегата. Предложена методика расчета топлива по газовым горелкам и горячего воздуха по позициям зоны обжига высокотемпературных туннельных печей при использовании комбинированной системы сжигания природного газа. Выполнена оптимизация тепловой работы туннельной печи, позволяющая обеспечить подачу максимального количества горячего воздуха и природного газа на начальные позиции зоны обжига туннельной печи и достижения требуемых согласно технологии температур обжига (1780-1800°C) изделий.

Ключевые слова: *туннельная печь, футеровка, природный газ, эжекторное устройство, методика расчета, оптимизация.*

INTRODUCTION

In recent years the methods of approximate numerical solution of heat conduction equations were being intensely developed. The finite difference method is widely used for PC solving heat conduction equations. The essence of this method is that partial derivatives appearing in the equations are replaced by difference quotients. As a result, the initial partial differential equations are reduced to a system of linear algebraic equations that are solved by iteration methods. Just these methods, along with physical experiments, are now the main instruments to solve the problems of mathematical physics.

An analysis has shown that generally, an approximate method of kiln heat calculation does not take into account the real conditions occurring in commercial aggregates. The characteristic features of most practical problems are multidimensionality and nonlinearity, because of which possibility of an analytical solution of the problems is strongly hampered.

The finite difference method stands out because of simplicity and versatility of its basis and provides high accuracy for results. This

method is applicable for the numerical solution of a wide class of tasks (both linear and nonlinear differential equations with different initial and boundary conditions) (Samarskii, 2001).

The integro-interpolation method of construction of difference schemes makes it possible to build homogeneous and conservative through calculation difference schemes that permit solving mathematical physics equations, even with discontinuous coefficients (Sinitsyn *et al.*, 1982).

MATERIALS AND METHODS

In this work, we applied numerical simulation of kilning aggregates lining. The mathematical model used by us did not take into account heat transfer in the axial and transverse directions with respect to the kiln channel (determined by different structures of the central and peripheral sole parts) as well as heat exchange between the kiln wall and sole through its side face (Utenkov *et al.*, 1991; Tomilin and Chichikalo, 2011; Nikitin *et al.*, 1969). The model of linings of a high-temperature tunnel kiln is presented in Fig. 1.

For numerical simulation of heat

exchange between kilning aggregates linings, let us consider the Fourier equation at the boundary between the D and G regions (Fig. 1) in Equation 1. With boundary conditions of the first kind, Equation 2, or with boundary conditions of the second kind Equation 3, or with boundary conditions of the third kind Equation 4, and the initial condition in Equation 5.

Here T is temperature, °C; λ , C , ρ are heat conductivity coefficient, $W/(m \cdot K)$, specific heat, $J/(kg \cdot K)$ and material density, kg/m^3 , respectively; τ is time, s; $f(x, y, z, \tau)$, $q_n(\tau)$ and $F(x, y, z)$ are given functions; n is surface normal; α is heat-transfer coefficient, $W/(m^2 \cdot K)$; T_G is gas temperature, °C.

Let us suppose that the D region is a rectangular parallelepiped (Equation 6) and break up it into planes parallel to the coordinate planes XOY , XOZ , YOZ . The planes intersection points make angles of the net domain Ω_h (Equation 7). $\{h_1 = l_1 / N_1; h_2 = l_2 / N_2; h_3 = l_3 / N_3\}$, γ_h is set of nodes $\bar{\Omega}_h$ belonging to the G region; Ω_h is set of internal nodes x_i belonging to the D region, so that $\bar{\Omega}_h = \Omega_h + \gamma_h$.

Let us apply the integral interpolation method to build a difference scheme for Equations (1)–(6). The left part of Equation (3) is integrated over an elementary volume (Equations 8–9). Let us denote heat flux by $\omega = +\lambda(T)\nabla T$. Hence it follows that (Equations 10–12).

Let us express $\omega_{1, i+1/2, j, k}$ in terms of values of the $T(x, y, z)$ function in the mesh points. In this case, we have from Equation (10) (Equations 13–14). Integrating

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{dT}{dx} dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\omega_1}{\lambda} dx, \text{ we obtain. Denoting}$$

$$a_i = \left(\frac{1}{h_1} \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{dx}{\lambda(x, y_j, z_k)} \right)^{-1}, \text{ we get (Equations 15–}$$

16). Acting similarly with another summand of the left part and integrating the right part, we obtain a difference scheme (Equations 17–21).

Difference Equation (21) approximates input Equation (1) with approximation accuracy of $O(\tau+h^2)$ where $h = \max(h_1, h_2, h_3)$.

Let the boundary conditions of the third kind be specified that can be brought to the form (Equation 22).

This notation of the boundary conditions involves also the boundary conditions of the first

and second kinds.

Usually, the iteration methods are used to get the numerical solution of difference Equation (21) with boundary conditions Equation (22). One may also apply the alternating direction method. The sweep method is used in each direction.

RESULTS AND DISCUSSION:

3.1. Calculation of thermal regime for trolley sole of a tunnel kiln

In mathematical problem formulation, a sole is considered as a multilayer plate (Fig. 2) whose temperature field is described by 1D non-stationary heat conduction equation (Equation 23).

It is assumed that, during sole staying in a kiln, the temperature curve of its upper side facing the working channel of sole surface corresponds to the regime burning curve $T_p(t)$ (Equation 24).

If a part of the sole stays out of the kiln, then heat exchange in its surface occurs according to Newton's law (Equation 25), where α is total heat-transfer coefficient, $W/(m^2 \cdot K)$; T_{env} is environment temperature, °C. In the sole surface facing the environment, heat exchange also occurs according to Newton's law (Equation 26), where l is sole thickness, m.

The total heat-transfer coefficient involves the convective and radiative components (Miheev and Miheeva, 1973) (Equation 27).

Here $A = 2.1$ and 3.3 for the lower and upper sole surfaces, respectively; $\varepsilon = 5$ is material blackness degree; $\sigma = 5.677$ is blackbody coefficient of radiation, $W/m^2 \cdot K^4$. The initial condition is (Equation 28) where $F(x)$ is given function.

Let us consider further finite-difference approximation of heat conduction problem for the sole. Based on the integro-interpolation method, a finite-difference approximation scheme for Equations (21)–(26) will be obtained. Let us introduce a mesh $\omega_{h\tau} = \{(x_i, t_j), x_i = ih, t_j = j\tau, i = 0, N, j = 0, 1, \dots, j_0\}$ with steps h and τ and denote value in the nodes (x_i, t_j) by T_i^j . The integro-interpolation method is applied to build a difference scheme. The balanced energy for the cell $x_{i-1/2} \leq x \leq x_{i+1/2}; t_j \leq t$

$\leq t_{j+1}$ is (Equations 29–30). Taking into consideration (Equation 29) and (Equation 30), we obtain an implicit difference scheme (Equation 31).

Approximation of the initial and boundary conditions is as follows (Equations 32–35). We shall use the following designations (Eq. 36). The difference problem (Equations (31–36) is solved by the sweep method. Let us bring (Equation 31) to the following form (Equation 37). With allowance made for (Equation 36), (Equation 38).

The following sweep coefficients are obtained from (Equation 36) to (Equation 39). One can see from Equation (37) that inequality $|b_i| > |a_i| + |c_i|$ (that ensures stability by the sweep method) is obeyed.

The above difference scheme is written for the case when the nodes do not belong to the layer boundaries. If the nodes are at the interfaces between two layers, then the difference scheme is obtained similarly (Equation 40).

The calculations are made in the following sequence:

1. Choice of materials for the lining of trolley wall and hearth.
2. Specification of the starting temperature distribution in the material layer.
3. Calculation of the sweep coefficients as a function of node location.
4. Calculation of the temperature field.
5. Calculation of an error in the temperature field determination due to the temperature dependence of thermophysical properties of materials. If the error exceeds the specified value, then the temperature is calculated again (i.e., item 3 is being performed until the required condition is fulfilled).
6. Determination of specific heat flux going through the upper surface of the sole (Equations 10–12) (Equation 41).
7. Determination of specific heat flux going through the lower surface of the sole (Equation 42).
8. Calculation of sole heat content (Equation 43).

3.2. Calculation of thermal regime for the wall of a tunnel kiln

The calculations were made to determine maximal material temperatures and heat flux going through the wall work surface. Shown in Fig. 3 is the construction diagram of tunnel kiln wall. Usually, the wall has five vertical layers; it is thermally insulated from above with two materials and has a horizontal layer (base) below.

Temperature field of the calculated wall element is described by the non-stationary heat conduction equation (Samarskii, 2001) (Equations 44–45), where index k is layer number. If the kiln operates in the non-stationary regime, then the temperature of wall surface facing inside the kiln (F) corresponds to the regime burning curve (Equation 46). If the kiln is considered as a stationary kiln aggregate, then the temperature of this surface is taken equal to the temperature in the kiln at the given area of kiln channel T_n (Equation 47). The wall-sole and wall-roof interfaces are considered adiabatic (Equation 48).

Heat exchange at the surfaces facing environment occurs according to Newton's law (Equation 49). The base surfaces located in the ground have the ground temperature (Equation 50).

3.3. Difference method to solve heat conduction equation

The alternating direction method was used to solve (Equations 44–49). Let us consider a 2D heat conduction equation (Equation 51) with the initial and boundary conditions of Equations (45)-(50) (Equations 52–53). The domain $\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3 + \dots + \Omega_6$; the boundary $F = F_1 + F_2 + F_3 + \dots + F_6$. For each layer a mesh is built according to the general equation (Equations 54–55).

The mesh $\bar{\omega}$ can be considered as a set of nodes located in columns. Therefore, it is possible to get a 1D problem (solving by the sweep method) in each row at fixed i or in each column at fixed j . Such algorithmic idea is expressed by an implicit scheme of alternating directions. An intermediate value $T_k^{m+1/2}$ is introduced; it may be formally considered to be the temperature T_k value at $t = t_{m+1/2}$. The transition from the i_m layer to the i_{m+1} one is made in two $0.5t$ steps. The integro-interpolation methods will be used to build a difference scheme. A separate difference scheme will be built for layer inner and junction points

(Unaspekov, 1993), as when building a difference scheme for the sole.

At first, let us build a difference scheme for the inner points. The balance equation for the $x_{ki-1/2} \leq x \leq x_{ki+1/2}$; $z_{kj-1/2} \leq z \leq z_{kj+1/2}$ cell is (Equation 56). Then the integrals and derivatives in these balance equations are replaced by approximate difference expressions. Each summand in (Equation 54) will be considered separately (Equations 57–59). Thus we obtain from (Equation 55) and (Equation 57) an implicit difference scheme (Equation 60). For temporal layer, we obtain similarly (Equation 61). Now a scheme of calculations for layer junction points is built (Equations 62–63). Fixing i or j , (Equations 59–62) can be brought to the following form (Equation 64).

Then equations of the Equation (63) form are solved by the sweep method. The calculations are made in the following sequence:

1. Assignment of the initial data.
2. Check of the point with indices (i, j) (inner or that at the layer junction).
3. Calculation of sweep coefficients depending on the results of item 2. If a point is inner, then sweep coefficients are determined from (Equation 61), else from (Equation 62).
4. The calculation in the half-integer step of temperature $T_{kij}^{m+1/2}$ distribution at fixed j .
5. Calculation of sweep coefficients versus location point from (Equation 60) and (Equation 62).
6. Fixation of i in the integer step and calculation of T_{kij}^{m+1} temperature field.
7. Calculation of error in temperature field determination due to the temperature dependence of thermophysical properties of materials. If the error exceeds the given value, then the temperature is calculated again according to the item 2 (i.e., iteration is made).
8. Determination of heat fluxes.

A computer program for calculating thermal regime of trolley sole and tunnel kiln wall was made in respect to the high-temperature tunnel kiln of the "Kazogneupor" plant. Numerical experiments were performed to determine the optimal version of trolley wall and hearth. For three versions of trolley, sole constructions see Table 1.

Figure 4 presents the calculation data on temperature variation over the trolley sole section. It is determined that the third of three proposed versions is the most optimal. It ensures lower both heat accumulation by trolley sole and loss into the environment through the walls.

It should be noted that the given filler structures are recommended to be used in high-temperature tunnel kilns with a combined system of gas burning. This makes it possible to reduce heat loss, on the average, by 20-25%.

3.4. Optimization of heat work of tunnel kiln

Lack of a reliable method to calculate natural gas and hot air distribution over positions of high-temperature tunnel kilns restrains the implementation of modern gas burning systems as well as optimization of heat engineering processes. It should be noted that the problem of optimization of tunnel kiln heat work is the development of such conditions at which the most optimal temperature chart over the burning zone positions is maintained. The optimal chart of products heating and soaking implies their heating with the maximal technologically acceptable rate, obtaining high burning temperatures and providing long-term aging at this temperature. In such a case, increase in kiln productivity and improvement of products quality are ensured, with simultaneous reduction of the specific fuel consumption rate (Shibalov, 2004). That is why high-temperature small tunnel kilns with a combined gas burning system are promising: they provide the required kiln heat regime.

The aim of making up a heat balance of a high-temperature tunnel kiln is to determine the total natural gas consumption per tunnel kiln.

Heat income:

1. The heat of fuel (Equation 65) where B is natural gas consumption, m^3/hour ; Q_u^p is gas heat capacity, kJ/m^3 .
2. Physical heat from natural gas (Equation 66), where C_T is natural gas heat capacity, $\text{kJ}/\text{kg}\cdot\text{deg}$; t_T is natural gas temperature, $^\circ\text{C}$ (Schulz, 2002).

3. The heat coming to the burning zone (Ansimov *et al.*, 2013) from air entering:

- a) from the environment (Equation 67) where V_B is air amount required for complete

burning of natural gas, $\text{m}^3/(\text{m}^3 \text{ of gas})$; t_B is air temperature; C_B is air heat capacity, kJ/m^3 ; α is excess air coefficient;

b) from the cooling zone (according to practical data, about one-third of stoichiometric) (Equation 68).

4. Products heat (Equation 69) where P is kiln productivity; t_{pr} is the temperature of products entering from driers into the kiln.

5. The heat coming from the trolley lining (Equation 70), where G_{ch} , G_c , $G_{k,l}$, $G_{ch,l}$, and $G_{u,k}$ are masses of chrome-magnesite, corundum, kaolin lightweight, chamotte lightweight and chamotte crumb of the trolley hearth layers, respectively.

6. The heat of excess air intaking in the heating zone (Equation 71) where α_{og} is air excess coefficient in outgoing gases.

Heat consumption:

7. Heating of products to the burning temperature (Equation 72), where C_{pr} is average heat capacity of calcined products over a period of thermal treatment.

8. Heat loss through heat accumulation by the trolley hearth (Equation 73), where q_m^e and q_0^e is heat content at a moment m and in the initial period, respectively.

9. Loss with outgoing gases (Equation 74) where V_{cpr} , C_{cpr} , and t_{og} are volume and heat capacity of combustion products and temperature of outgoing gases, respectively.

10. Loss by heat conduction into the environment through the side walls, kiln roof, and trolley hearth. Calculation is performed by the method of successive approximations with the formula (Equation 75) where t_{is} and t_{aa} are temperature of the masonry inner surface and ambient air around kiln, respectively; δ_1 , δ_2 , ..., δ_i and λ_1 , λ_2 , ..., λ_i are thicknesses of refractory masonry layers and their heat conduction, respectively; α_o is coefficient of heat emission by free convection from the outer surface of kiln lining into environment (Biryukov, 2012); F is area of wall surface, roof or trolley.

It is taken into account that fuel is completely burned, i.e., there are no CO , H_2 , and

CH_4 in combustion products (fuel underburning was practically not detected). By and large, the consumption B of natural gas per high-temperature tunnel kiln (at a chosen amount of hot air coming from the cooling zone into the burning zone) is determined from the heat balance equation $Q_{income} = Q_{consumption}$. The results of heat balance calculation are presented in Table 2. The determined consumption of natural gas per kiln is $80 \text{ m}^3/\text{hour}$.

3.5. Heat balance of burning zone positions and determination of hot air and natural gas consumption

The position heat balance has both heat income and consumption items. For the burning zone position, the heat balance equation is (Equation 76). Here B_i is natural gas consumption over kiln positions; $q_{ha} = C_{ha} \cdot t_{ha} \cdot V_{ha}$ is specific heat of hot air; Q_m^i is heat consumed by calcined products at the i -th position; Q_r^i , Q_w^i , Q_{tr}^i – heat lost through the roof, walls and with trolley that involves heat accumulated by the trolley hearth and that lost through the hearth due to heat conduction; Q_{diss}^i is heat lost by dissociation of combustion products at the i -th position.

The proposed procedure (Unaspekov, 2001; Unaspekov, 2014; Unaspekov *et al.*, 2002) makes it possible to calculate consumption of natural gas over gas burners and hot air over burning zone positions of small high-temperature tunnel kilns (using a combined system) with known geometric sizes of a channel in the kiln wall for hot air takeoff, as well as jet devices at the positions, type of gas burners and their location over the burning zone length (Mendheim, 1978; Walter *et al.*, 1975; Avdeeva, 1971). The calculation is performed with allowance made for the technologically required temperature of products burning, as well as temperature and amount of hot air coming from the cooling zone.

To obtain the required burning temperature, it is necessary to determine the amount of hot air coming into the ejector systems from the cooling zone, as well as natural gas consumption over gas burners of the burning zone positions (Utenkov *et al.*; Unaspekov, 1997). The calculations take into account distinctions in heat loss at the burning zone positions that are compensated for by the corresponding supply of natural gas. The sequence of calculations is as

follows.

1. Determination of the total gas consumption per tunnel kiln based on making up a heat balance of a high-temperature tunnel kiln.

2. Making up heat balances for every position of burning zone and determination of gas consumption from the following dependence (Equation 77).

Here V_G is gas consumption per kiln, m^3/hour ; Q_m^i is heat accumulated by material at the i -th position, kJ/hour ; $\sum Q_n^i$ is total heat loss at the kiln positions through walls, roof and with trolley hearth, kJ/hour ; Q_{diss}^i is heat lost for combustion products dissociation, kJ/hour ; $\sum_0^{i=1} V_{cpr}$ is total volume of combustion products coming to the $(i-1)$ -th position from the i -th position, m^3/hour ; Q_n^p is gas burning heat, kJ/m^3 ; α_i is coefficient of air consumption at the i -th position; V_o is theoretically required amount of air for gas burning, m^3/m^3 ; J_{ah} is air heat content at a temperature of the i -th position.

3. Calculation of relative heat removal from a flare at the burning zone positions from Equation 78.

4. Determination of heat amount Q_{ha} required to obtain required burning temperatures from Fig. 5 (with allowance made for the known $\Delta \bar{t}$ and t_{burn} values).

5. Determination of specific amount of hot air from the formula (Equation 79).

6. Calculation of the required amount of hot air over the burning zone positions (Equation 80).

7. Calculation of specific amount of initial air with the further calculation of initial air consumption over gas burners of the burning zone position (Equation 81).

Practice of an operating high-temperature tunnel kiln equipped with a system for hot air removal demonstrates considerable effect on hot air distribution over the burning zone positions from the following factors: burners location relative to the ejector confuser; gas-dynamic parameters of gas burners mounted on the burning zone positions; temperature of oxidant taken off from the cooling zone.

CONCLUSIONS

1. We propose a mathematical model for linings of a high-temperature tunnel kiln and a computer calculation program. They permit to calculate and choose an optimal building and heat-insulating materials that ensure the improvement of aggregate working space hermeticity and 15-20% reduction of heat loss. The advices are given on how to use modern materials for lining constructions when building new and upgrading the existing tunnel kilns.

2. Based on the investigation of high-temperature tunnel kiln operation, we established the main parameters of a system that ensures efficient burning of natural gas and regulating temperature regime of a heat aggregate.

3. We propose a method to calculate a combined gas burning system making it possible to determine the main parameters of ejector systems as well as aerodynamic operating conditions of gas burners and tunnel kiln in whole.

4. Optimization of heat work of a tunnel kiln is realized in practice. Its novelty involves the supply of a maximal amount of hot air and natural gas (uniformly mixed by ejector systems) into the initial positions of burning zone of a tunnel kiln. This operating condition for a high-temperature tunnel kiln with combined heat and gas supply differs radically from the traditional kiln regimes: it promotes obtaining technologically required burning temperatures (to 1800°C) and long-term soaking in the working space. In this case, the tunnel kiln productivity increases by 10-15% and 20-25% saving of natural gas are ensured.

REFERENCES

1. Ansimov A. A.; Merker E. E.; Kharlamov D. A.; Kochetov A. I.; Kazartsev V. O. *Bulletin of Cherepovets State University*, **2013**, 1 (2), 5-9.
2. Avdeeva A. A. *Control of combustion of gaseous fuel*. Moscow: Energia, **1971**.
3. Berdyshev V. F.; Bosenko A.V.; Naidenov R.E.; Sarkisova V. G.; Shatokhin K. S. In: *Metallurgical Heat Engineering: Collection of scientific works of the National Metallurgical Academy of Ukraine*. Dnipropetrovsk: Porohy, **2005**, 400-404.
4. Biryukov A. B. *Energy efficiency and quality of thermal processing of materials in furnaces*. Donetsk: "Noulidge" Publishing House, **2012**.

5. Mendheim J. *Interceram*, **1978**, 27(1), 64-66.
6. Miheev M. A.; Miheeva I. M. *Heat Transfer Principles*, Moscow: Energiya, **1973**.
7. Nikitin B. C.; Zabrodsky S. S.; Antonishin N. V. *Engineering and Physics Journal*, **1969**, 15(4), 726-730.
8. Samarskii A. A. *The Theory of Difference Schemes*, New York: Marcel Dekker, Inc., **2001**.
9. Schulz L. A. *Izvestia Vuzov, Chernaya Metallurgiya*, **2002**, 7, 64-69.
10. Shibalov S. N. *Improvement of thermal processes to improve the quality of billets from carbonaceous materials*. PhD Thesis. Moscow: National University of Science and Technology, **2004**.
11. Sinitsyn E. A., Zvyagintsev K. N., Utenkov A. F., Kirichenko S.M., *Vipal Keramiky*, **1982**, 3, 33-43.
12. Tomilin E, M.; Chichikalo N.I. *Methodology for determining the temperature state of the through-flow furnaces*. Donetsk: "Noulidge" Publishing House, **2011**.
13. Unaspekov B. A. *Gas Supply: A Tutorial*, Almaty: ENU, **2014**.
14. Unaspekov B. A., Optimization of thermal regime of a high-temperature tunnel kiln with combine system of gas heating. *Building Constructions and Structures Safety* (Intercollegiate collected transactions), Almaty: KazGASA, **1993**.
15. Unaspekov B. A. *Search. A series of natural and technical sciences*, **2001**, 2, 14-16.
16. Unaspekov B. A. *Use of Gas in Industrial Kilns Producing Building Materials*, Almaty: KazGASA, **1997**.
17. Unaspekov B. A.; Utenkov A.F.; Albul V.P. *Optimization of Heat Engineering Processes of High-temperature Industrial Kilns*, Almaty: KazGASA, **2000**.
18. Utenkov A. F.; Kornienko A. B.; Unaspekov B.A.; Domrachev N.A.; Okudin V.M. *Tunnel Kiln*, Author's Certificate USSR 1502936.
19. Utenkov A. F.; Unaspekov B. A.; Kornienko A. B. *Industry of building materials of Moscow*, **1991**, 8, 9-10.
20. Walter G.; Steinhardt R.; Neumann J. *Energie Anwendung*, **1975**, 24, 19-22.

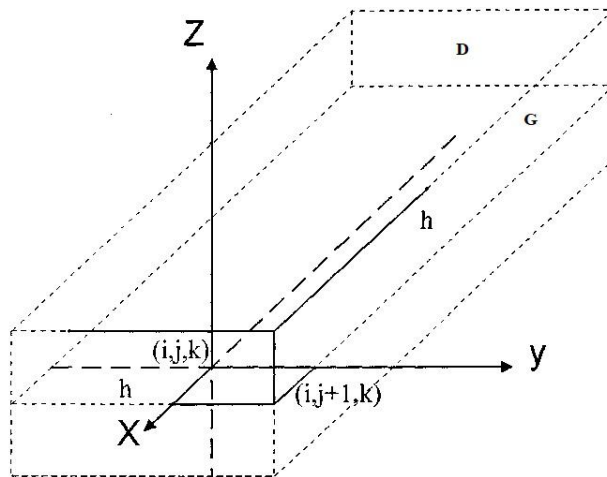


Figure 1. A diagram of a kiln lining model: *G*, *D* - heating regions; *h* - nodes; *X*, *Y*, *Z* - coordinate axes

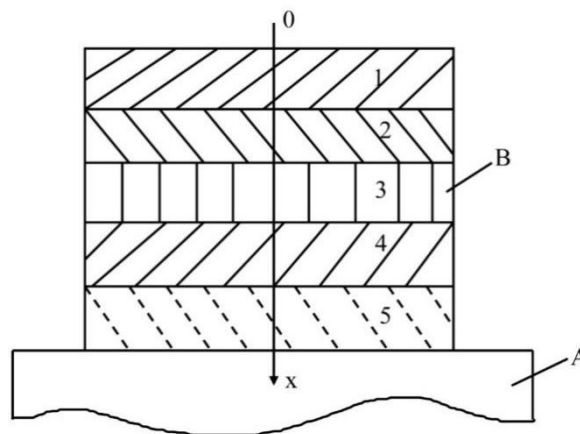


Figure 2. A trolley hearth of a tunnel kiln: *A* - trolley; *B* - sole with different material layers (1, 2, 3, 4, 5)

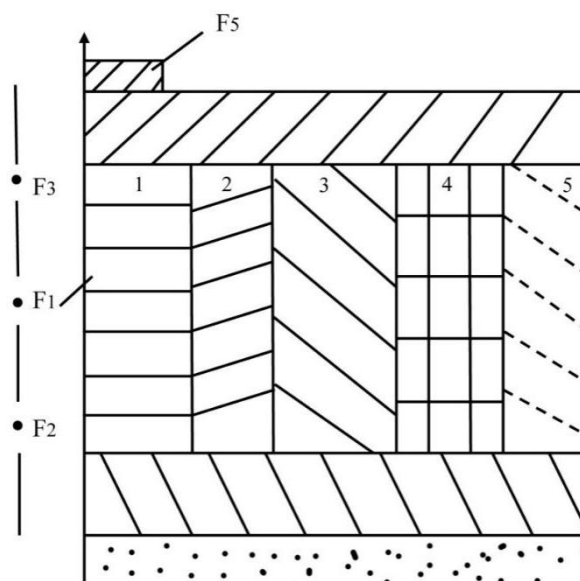


Figure 3. A diagram of a tunnel kiln wall

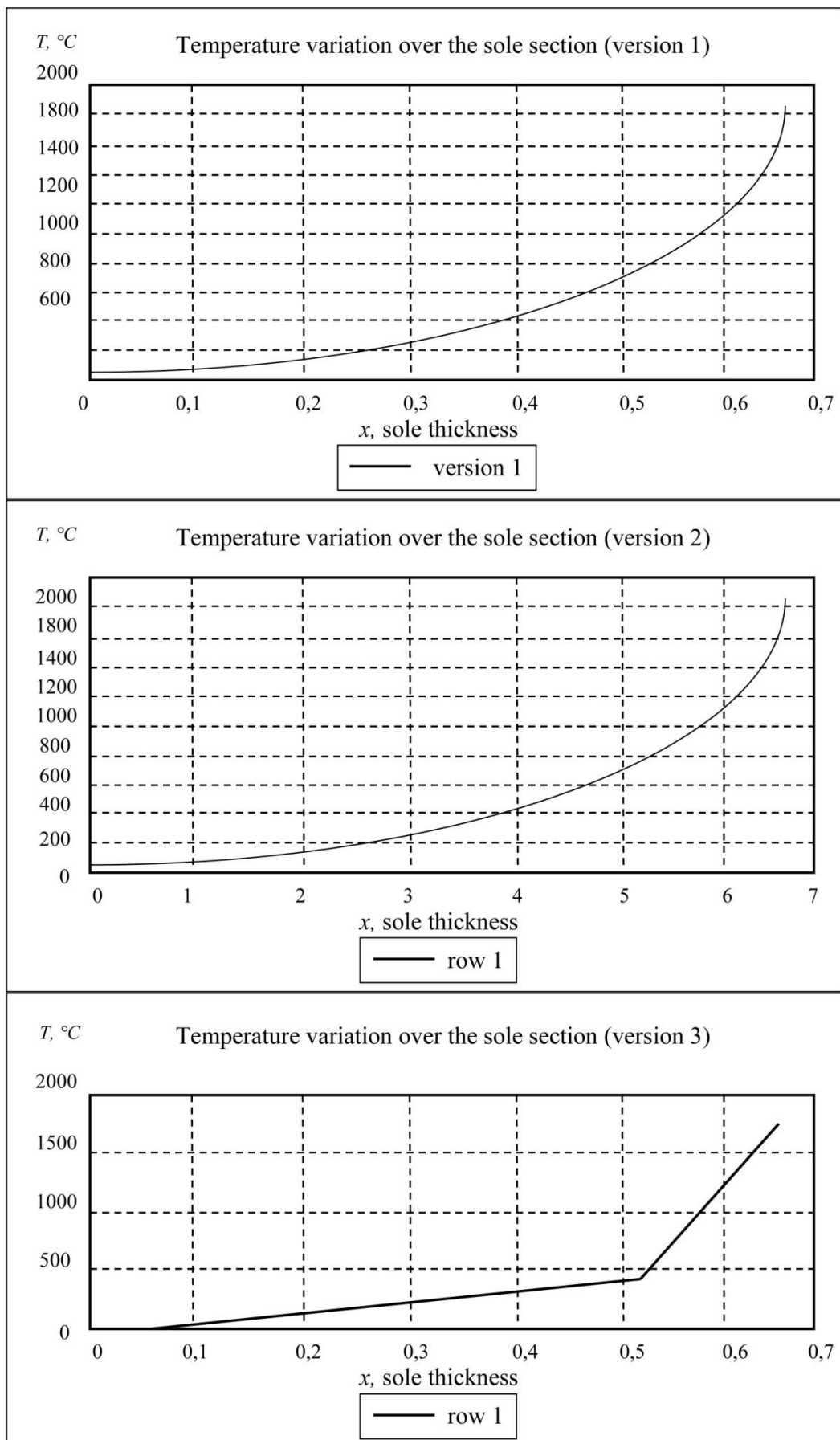


Figure 4. Temperature variation over trolley sole section

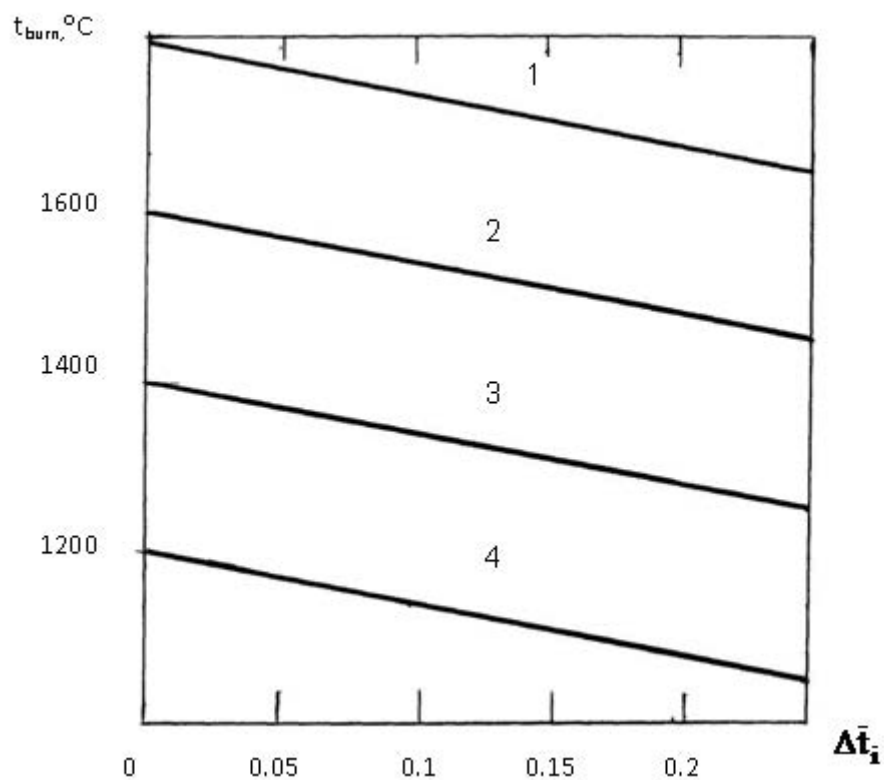


Figure 5. Dependence of burning temperature on hot air heat quantity (curves 1, 2, 3, 4 - $Q_{ha} = 2, 4, 6, 8 \text{ MJ/m}^3$, respectively) and relative heat loss at the burning zone positions

Table 1. The material composition of trolley sole of the tunnel kiln

Version No	Layer No	Product materials	Layer thickness, mm	Density, kg/m ³
First	1	Compact corundum products (PSH)	130	3200
	2	Mullite corundum products (MK)	130	2400
	3	Mullite corundum products (MK)	130	2400
	4	Kaolin lightweight (KL-1)	130	1300
	5	Chamotte lightweight (SHLB-1)	130	1000
Second	1	Periclase-spinel products	130	3200
	2	Mullite corundum	145	2400
	3	Corundum	145	3300
	4	Chamotte crumb	10	1000
	5	Chamotte lightweight (SHL-0.8)	120	800
Third	1	Chrome-magnesite products (XP)	144	2900
	2	High-alumina corundum	144	3300
	3	Kaolin light weight (KL)	130	1300
	4	Chamotte lightweight (SHL-1.2)	130	1200
	5	Chamotte crumb	52	1000

Table 2. Heat balance of preheating and burning zones of a high-temperature tunnel kiln

Heat balance item	Quantity of incoming or outgoing heat	
	MJ/hour	%
1	2	3
Heat income:		
1. Fuel heat	116.5	89.9
2. Physical heat introduced by fuel	2.6	0.2
3. Heat introduced into the burning zone by air coming from: the environment	3.7	0.3
the cooling zone	137	7.9
4. Heat from products	5.8	0.45
5. Heat introduced by the trolley lining	3.6	0.3
6. Heat introduced by excess intake-air from the preheating zone	12.3	0.95
Total:	1296	100
Heat outgoing:		
7. Heating of products	310	23.9
8. Heating of the trolley lining	171	13.2
9. Loss without outgoing gases	317	24.5
10. Heat loss into the environment through the lining	998	39.4
Total:	1296	100

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda(T)\frac{dT}{dx}\right) + \frac{d}{dy}\left(\lambda(T)\frac{dT}{dy}\right) + \frac{d}{dz}\left(\lambda(T)\frac{dT}{dz}\right) = C(T)\rho\frac{dT}{dt} \quad (1)$$

$$T|_G(x, y, z, \tau) = f(x, y, z), \quad (2)$$

$$-\lambda(T)\frac{dT}{dn}\Big|_G = q_n(\tau), \quad (3)$$

$$-\lambda(T)\frac{dT}{dn}\Big|_G = \alpha[T|_G - T_r(x, y, z, t)] \quad (4)$$

$$T(x, y, z, t) = F(x, y, z). \quad (5)$$

$$D = \{(x, y, z) / 0 \leq x \leq l_1, 0 \leq y \leq l_2, 0 \leq z \leq l_3\}, \quad (6)$$

$$\bar{\Omega}_h = \{(x_i, y_j, z_k), x_i = ih_1, y_j = jh_2, z_k = kh_3; 0 \leq i \leq N_1, 0 \leq j \leq N_2, 0 \leq k \leq N_3\} \quad (7)$$

$$x_{i-1/2} \leq X \leq x_{i+1/2}, y_{j-1/2} \leq Y \leq y_{j+1/2}, z_{k-1/2} \leq Z \leq z_{k+1/2}, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \int_{y_{j-1/2}}^{y_{j+1/2}} \int_{z_{k-1/2}}^{z_{k+1/2}} \left\{ \left[\frac{d}{dx}\left(\lambda(T)\frac{dT}{dx}\right) + \frac{d}{dy}\left(\lambda(T)\frac{dT}{dy}\right) + \frac{d}{dz}\left(\lambda(T)\frac{dT}{dz}\right) \right] \right\} \times dx \cdot dy \cdot dz = \int_{y_{j-1/2}}^{y_{j+1/2}} \int_{z_{k-1/2}}^{z_{k+1/2}} \left[\lambda(T_{i+1/2}) \frac{dT}{dx} \Big|_{x=x_{i+1/2}} - \right. \\ & \left. - \lambda(T)\frac{dT}{dx} \Big|_{x=x_{i-1/2}} \right] \cdot dy \cdot dz + \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \int_{z_{k-1/2}}^{z_{k+1/2}} \left[\lambda(T) \frac{dT}{dy} \Big|_{y=y_{j+1/2}} - \lambda(T)\frac{dT}{dy} \Big|_{y=y_{j-1/2}} \right] \cdot dx \cdot dz + \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \int_{y_{j-1/2}}^{y_{j+1/2}} \left[\lambda(T) \frac{dT}{dz} \Big|_{z=z_{k+1/2}} - \right. \\ & \left. + \lambda(T)\frac{dT}{dz} \Big|_{z=z_{k-1/2}} \right] \cdot dx \cdot dy. \end{aligned} \quad (9)$$

$$\omega_1 = +\lambda(T)\frac{dT}{dx}; \quad (10)$$

$$\omega_2 = +\lambda(T)\frac{dT}{dy}; \quad (11)$$

$$\omega_3 = +\lambda(T)\frac{dT}{dz}. \quad (12)$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\omega_1}{\lambda}. \quad (13)$$

$$T_{i,j,k} - T_{i-1,j,k} = \omega_{1,i-1/2} \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{dx}{\lambda(x, y_j, z_k)}. \quad (14)$$

$$\omega_{1,i-1/2,j,k} \approx a_{ijk} \frac{T_{ijk} - T_{i-1,j,k}}{h} = a_{ijk} T_{\bar{x},i,j,k}; \quad (15)$$

$$\omega_{1,i+1/2,j,k} = a_{i+1jk} T_{x,i,j,k} \quad (16)$$

$$(a \cdot \Theta_x^h)_{x,ijk} + (a \cdot \Theta_y^h)_{y,ijk} + (a \cdot \Theta_z^h)_{z,ijk} = C_{ijk} \Theta_{t,ijk}^h, \quad (17)$$

$$(a \cdot \Theta_x^h)_{x,ijk} = \frac{1}{h_1} \left[a_{i+1,jk} \frac{\Theta_{i+1,jk}^h - \Theta_{i,jk}^h}{h_1} - a_{ijk} \frac{\Theta_{ijk}^h - \Theta_{i-1,jk}^h}{h_1} \right]; \quad (18)$$

$$(a \cdot \Theta_y^h)_{y,ijk} = \frac{1}{h_2} \left[a_{ij+1,k} \frac{\Theta_{i,j+1,k}^h - \Theta_{ijk}^h}{h_2} - a_{ijx} \frac{\Theta_{ijk}^h - \Theta_{ij-1,k}^h}{h_2} \right]; \quad (19)$$

$$(a \cdot \Theta_z^h)_{z,ijk} = \frac{1}{h_3} \left[a_{ijk+1} \frac{\Theta_{ijk+1}^h - \Theta_{ijk}^h}{h_3} - a_{ijk} \frac{\Theta_{ijk}^h - \Theta_{ijk-1}^h}{h_3} \right]; \quad (20)$$

$$\Theta_{t,ijk} = \frac{\Theta_{ijk}^{h+1} - \Theta_{ijk}^h}{\tau}. \quad (21)$$

$$\Theta_0 = v_1 \Theta_1 + \mu_1; \quad \Theta_N = v_2 \Theta_{N-1} + \mu_2. \quad (22)$$

$$C_i(T_i) \rho_i \frac{dT}{dt} = \frac{d}{dx} \left(\lambda_i(T_i) \frac{dT_i}{dx} \right), \quad i = 1, 2, 3, 4, 5. \quad (23)$$

$$T_1|_{x=0} = T_p(t). \quad (24)$$

$$-\lambda_1(T_1) \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = \alpha(T_1|_{x=0}) (T_1|_{x=0} - T_{env}), \quad (25)$$

$$-\lambda_5(T_5) \frac{dT}{dx} \Big|_{x=1} = \alpha(T_5|_{x=1}) (T_1|_{x=0} - T_{env}), \quad (26)$$

$$\alpha(T) = A(T - T_{env})^{0.25} + \varepsilon \sigma_0 \frac{\left[\left(\frac{T + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{env} + 273}{100} \right)^4 \right]}{(T - T_{env})}. \quad (27)$$

$$T(x, 0) = F(x), \quad (28)$$

$$\frac{1}{h_k \tau} \int_{t_j}^{t_{j+1}} \int_{x_{j-1/2}}^{x_{j+1/2}} C_k(T_k) \rho_k \frac{dT_k}{dt} dx \cdot dt = \frac{1}{h_k \tau} \int_{x_{j-1/2}}^{x_{j+1/2}} (C_k(T_k) \cdot \rho_k)^j \cdot [T_k^{j+1} - T_k^j] \cdot dx = (C_k(T_k) \rho_k)_i^j \cdot \frac{T_{k,i}^{j+1} - T_{k,i}^j}{\tau} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{h_k \tau} \cdot \int_{t_j}^{t_{j+1}} \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \frac{d}{dx} (\lambda_k(T_k) \frac{dT_k}{dx}) \cdot dx \cdot dt = \frac{1}{h_k \tau} \int_{t_j}^{t_{j+1}} \left[\lambda_k(T_k) \frac{dT_k}{dx} \right]_{i+1/2} = \left(\lambda_k(T_k) \frac{dT_k}{dx} \right)_{i-1/2} \cdot d\tau = \\ & = \frac{1}{h_k} \left[\left(\lambda_k(T_k) \frac{dT_k}{dx} \right)_{i+1/2}^{j+1} - \left(\lambda_k(T_k) \frac{dT_k}{dx} \right)_{i-1/2}^{j+1} \right] \approx \frac{1}{h_k^2} \left[\lambda_k(T_k)_{i+1/2}^j \cdot (T_{k,i+1}^{j+1} - T_{k,i}^{j+1}) - (\lambda_k(T_{k,i}^{j+1} - T_{k,i-1}^{j+1})) \right] \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} & (C_k(T_k) \cdot \rho_k)_i^j \cdot \frac{T_{k,i}^{j+1} - T_{k,i}^j}{\tau} = \\ & = \frac{1}{h_k^2} \left[\lambda_k(T_k)_{i+1/2}^j (T_{k,i+1}^{j+1} - T_{k,i}^{j+1}) - \lambda_k(T_k)_{i-1/2}^j (T_{k,i}^{j+1} - T_{k,i-1}^{j+1}) \right]. \end{aligned} \quad (31)$$

$$T_{1,N}^{j+1} = T_p^j; \quad (32)$$

$$-\lambda_1(T_{1,N}^j) \frac{T_{1,N}^{j+1} - T_{1,N-1}^{j+1}}{h_1} = \alpha \cdot T_{1,N}^j \cdot (T_{1,N}^{j+1} - T_{env}) \quad (33)$$

$$-\lambda_5(T_{5,1}^j) \frac{T_{5,2}^{j+1} - T_{5,1}^{j+1}}{h_5} = \alpha(T_{5,1}^j)(T_{5,1}^{j+1} - T_{env}) \quad (34)$$

$$T_i^0 = T^0(x_i). \quad (35)$$

$$A_{i+1/2}^j = \frac{\tau}{h_k^2} \frac{\lambda_k(T_k)_{i+1/2}^j}{(C_k \cdot T_k \cdot \rho_k)_i^j}; \quad A_{i-1/2}^j = \frac{\tau}{h_k} \frac{\lambda_k(T_k)_{i-1/2}^j}{(C_k \cdot T_k \cdot \rho_k)_i^j} \quad (36)$$

$$a_i y_{i-1} - b_{iy_i} + c_{iy_{i+1}} = d_i. \quad (37)$$

$$A_{i-1/2}^j T_{k,i-1}^{j+1} - (1 + A_{i-1/2}^j + A_{i+1/2}^j) \cdot T_{k,i}^{j+1} + A_{i+1/2}^j \cdot T_{k,i+1}^{j+1} = -T_k^i. \quad (38)$$

$$a_i = A_{i-1/2}^j; \quad b_i = 1 + A_{i-1/2}^j; \quad c_i = A_{i+1/2}^j; \quad \alpha_i = -T_{k,i}^j. \quad (39)$$

$$\begin{aligned} & \frac{(C_k \cdot T_k \cdot \rho_k)_{i+1/2} \cdot (T_k^{j+1} - T_k^j)_{i+1/2} + (C_{k-1} \cdot T_{k-1} \cdot \rho_{k-1})_{i-1/2} \cdot (T_k^{j+1} - T_k^j)_{i-1/2}}{2\tau} = \\ & = \frac{1}{h_k + h_{k-1}} \left[(\lambda_k(T_k)_{i+1/2}^j) \cdot \frac{T_{k,i+1}^{j+1} - T_{k,i}^{j+1}}{h_k} - (\lambda_{k-1}(T_{k-1})_{i-1/2}^j) \cdot \frac{T_{k,i}^{j+1} - T_{k,i-1}^{j+1}}{h_{k-1}} \right] \end{aligned} \quad (40)$$

$$q_1 = \frac{\lambda_1(T_N + \lambda_1(T_{N-1})) \cdot (T_N - T_{N-1})}{2h_1}. \quad (41)$$

$$q_2 = \alpha(T_1)(T_1 - T_{env}). \quad (42)$$

$$C_p \cdot V = \sum_{k=1}^5 \left(\sum_{i=1}^{n_{k-1}} C_k(T_{k,i}) \cdot T_{k,i} \right) \cdot h_k \cdot \rho_k. \quad (43)$$

$$C_k(T_k) \rho_k \frac{dT_k}{dT} = \frac{d}{dx} \left(\lambda_k(T_k) \frac{dT_k}{dx} \right) + \frac{d}{dt} \left(\lambda_k(T_k) \frac{dT_k}{dt} \right), \quad (44)$$

$$T(x, z, t) \Big|_{t=0} = T_{env}. \quad (45)$$

$$T \Big|_{F_1} = T_p(t). \quad (46)$$

$$T \Big|_{F_1} = T_n. \quad (47)$$

$$\frac{dT_k}{dx} \Big|_{F_2, F_5} = 0. \quad (48)$$

$$-\lambda_k(T_k) \frac{dT_k}{dn} \Big|_{F_2, F_4-F_5} = \alpha \left(T \Big|_{F_2, F_4-F_5} \right) \cdot \left(T \Big|_{F_2, F_4-F_5} - T_{env} \right). \quad (49)$$

$$T_{cp} \Big|_{F_4, F_6} = T_{gr}. \quad (50)$$

$$C_k(T_k) \cdot \rho_k \frac{dT_k}{dt} = \alpha T_k \quad (51)$$

$$\alpha T_k = (\alpha_1 + \alpha_2) \cdot T_k; \quad \alpha T_k = \frac{d}{dx} \left(\lambda_k(T_k) \right) \frac{dT_k}{dx}; \quad (52)$$

$$\alpha_2 \cdot T_k = \frac{d}{dz} \left(\lambda_k(T_k) \right) \frac{dT_k}{dz} \quad (53)$$

$$\omega_{hx_k h_z} = \{ x_i = ihx_k, i = 0, \dots, N_1, z_j = jhz_k, j = 0, \dots, N_2 \}, \dots \quad (54)$$

$$\bar{\omega} = \sum_{k=1}^z \omega_{hx_k} \cdot hz_k. \quad (55)$$

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \int_{z_{j-1/2}}^{z_{j+1/2}} C_k(T_k) \cdot \rho_k \frac{dT_k}{dt} dx \cdot dz = \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \int_{z_{j-1/2}}^{z_{j+1/2}} \left[\frac{d}{dx} \left(\lambda_k(T_k) \frac{dT_k}{dx} \right) + \frac{d}{dz} \left(\lambda_k(T_k) \frac{dT_k}{dz} \right) \right] dx \cdot dz \quad (56)$$

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \int_{z_{j-1/2}}^{z_{j+1/2}} C_k(T_k) \rho_k \frac{dT_k}{dt} \cdot dx \cdot dz \approx h_x h_z (C_k(T_k) \cdot \rho_k)_{ij}^m \cdot \frac{T_{kij}^{m+1/2} - T_{kij}^m}{0.5 \cdot \tau}; \quad (57)$$

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \int_{z_{j-1/2}}^{z_{j+1/2}} \frac{d}{dx} (\lambda_k(T_k)) \frac{dT_k}{dx} \cdot dx \cdot dz = \int_{z_{j-1/2}}^{z_{j+1/2}} \left[\left(\lambda_k(T_k) \frac{dT_k}{dx} \right)_{i+1/2} - \left(\lambda_k(T_k) \frac{dT_k}{dx} \right)_{i-1/2} \right] \cdot dz \approx \left[\lambda_k(T_k)_{i+1/2}^m \frac{T_{ki+1/2}^{m+1/2} - T_{kij}^{m+1/2}}{h_x} - \lambda_k(T_k)_{i-1/2}^m \frac{T_{kij}^{m+1/2} - T_{ki-j}^{m+1/2}}{h_x} \right] \quad (58)$$

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \int_{z_{j-1/2}}^{z_{j+1/2}} \frac{d}{dz} (\lambda_k(T_k)) \frac{dT_k}{dz} \cdot dx \cdot dz \approx h_x \left[\lambda_k(T_k)_{ij+1/2}^m \frac{T_{kij+1}^m - T_{kij}^m}{h_z} - \lambda_k(T_k)_{ij-1/2}^m \frac{T_{kij}^m - T_{kij-1}^m}{h_z} \right] \quad (59)$$

$$(C_k(T_k) \cdot \rho_k)_{ij}^m \frac{T_{kij}^{m+1/2} - T_{kij}^m}{0.5 \cdot \tau} = \frac{1}{h^2 x} \left[(\lambda_k(T_k))_{i+1/2}^m \cdot (T_{ki+1/2}^{m+1/2} - T_{kij}^{m+1/2}) - (\lambda_k(T_k))_{i-1/2}^m \cdot (T_{kij}^{m+1/2} - T_{ki-1/2}^{m+1/2}) \right] + \frac{1}{h^2 z} \left[(\lambda_k(T_k))_{i+1/2}^m \cdot (T_{kij+1}^m - T_{kij}^m) - (\lambda_k(T_k))_{ij-1/2}^m \cdot (T_{kij}^m - T_{kij-1}^m) \right] \quad (60)$$

$$(C_k(T_k) \cdot \rho_k)_{ij}^m \frac{T_{kij}^{m+1} - T_{kij}^{m+1/2}}{0.5 \cdot \tau} = \frac{1}{h^2 x} \left[(\lambda_k(T_k))_{i+1/2}^m \cdot (T_{ki+1/2}^{m+1/2} - T_{kij}^{m+1/2}) - (\lambda_k(T_k))_{i-1/2}^m \cdot (T_{kij}^{m+1/2} - T_{ki-1/2}^{m+1/2}) \right] + \frac{1}{h^2 z} \left[(\lambda_k(T_k))_{ij+1/2}^m \cdot (T_{kij+1}^{m+1} - T_{kij}^{m+1}) - (\lambda_k(T_k))_{ij-1/2}^m \cdot (T_{kij}^{m+1} - T_{kij-1}^{m+1}) \right] \quad (61)$$

$$\frac{(C_{k-1}(T_{k-1}) \cdot \rho_{k-1})_{i-1/2}^m + (C_k(T_k) \cdot \rho_k)_{i+1/2}^m}{2} \cdot \frac{T_{kij}^{m+1/2} - T_{kij}^m}{0.5 \cdot \tau} = \frac{1}{h^2 x} \left[(\lambda_k(T_k))_{i+1/2}^m \cdot (T_{ki+1/2}^{m+1/2} - T_{kij}^{m+1/2}) - (\lambda_{k-1}(T_{k-1}))_{i-1/2}^m \cdot (T_{kij}^{m+1/2} - T_{ki-1/2}^{m+1/2}) \right] + \frac{1}{h^2 z} \left[(\lambda_k(T_k))_{ij+1/2}^m \cdot (T_{kij+1}^m - T_{kij}^m) - (\lambda_{k-1}(T_{k-1}))_{ij-1/2}^m \cdot (T_{kij}^m - T_{kij-1}^m) \right] \quad (62)$$

$$\frac{(C_{k-1}(T_{k-1}) \cdot \rho_{k-1})_{i-1/2}^m + (C_k(T_k) \cdot \rho_k)_{i+1/2}^m}{2} \cdot \frac{T_{kij}^{m+1} - T_{kij}^{m+1/2}}{0.5 \tau} = \frac{1}{h^2 x} \left[(\lambda_k(T_k))_{i+1/2}^m \cdot (T_{ki+1/2}^{m+1/2} - T_{kij}^{m+1/2}) - (\lambda_{k-1}(T_{k-1}))_{i-1/2}^m \cdot (T_{kij}^{m+1/2} - T_{ki-1/2}^{m+1/2}) \right] + \frac{1}{h^2 z} \left[(\lambda_k(T_k))_{ij+1/2}^m \cdot (T_{kij+1}^{m+1} - T_{kij}^{m+1}) - (\lambda_{k-1}(T_{k-1}))_{ij-1/2}^m \cdot (T_{kij}^{m+1} - T_{kij-1}^{m+1}) \right] \quad (63)$$

$$a_v y_v - b_v y_v + c_v y_{v+1} = d_v \quad (64)$$

$$Q_1 = Q_u^p \cdot B, \quad (65)$$

$$Q_2 = C_T \cdot t_T \cdot B, \quad (66)$$

$$Q_3' = 2/3 V_B \cdot C_B \cdot t_B \cdot \alpha \cdot B_G, \quad (67)$$

$$Q_3'' = 1/3 V_B \cdot C_B \cdot t_B \cdot \alpha \cdot B. \quad (68)$$

$$Q_4 = P \cdot C_{pr} \cdot t_{pr} \quad (69)$$

$$Q_5 = 1/8 (G_{cm}C_{cm} + G_cC_c + G_{kl}C_{kl} + G_{cl}C_{cl} + G_{cc}C_{cc}) t_{tr}, \quad (70)$$

$$Q_6 = V_B (\alpha_{og} - \alpha) \cdot t_B \cdot C_B \cdot B, \quad (71)$$

$$Q_7 = P \cdot C_{pr} (t_\kappa - t_n), \quad (72)$$

$$q_{ac} = q_m^6 - q_0^6, \quad (73)$$

$$Q_9 = V_{cpr} \cdot t_{cpr} \cdot \alpha_{og} \cdot B_G \cdot C_{cpr}, \quad (74)$$

$$Q_{10} = \frac{t_{is} - t_{aa}}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \dots + \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_o}} \cdot F, \quad (75)$$

$$B_i \cdot Q_n^p + B_i \cdot V_{ha} = Q_{cp}^i + Q_r^i + Q_{tr}^{ac} + Q_{tr}^m + C_{cpr} \cdot t_{cpr} \cdot V_{cpr} \cdot B_i + Q_{diss}^i. \quad (76)$$

$$V_G = \frac{Q_G \cdot (Q_m^i + \sum Q_n^i + Q_{diss}^i) + \sum_{i=1}^0 V_{cpr}}{Q_n^p + \sum Q_n + \alpha_i V_o J_{ah}}. \quad (77)$$

$$\Delta t_i = \frac{\sum (Q_n + Q_m) + Q_{diss}}{C_{cpr} \cdot t_{cpr} \cdot V_{cpr}}. \quad (78)$$

$$V_{ha} = Q_{ha} / t_{ha} \cdot C_{ha}, \text{ m}^3/\text{hour}. \quad (79)$$

$$V_{ha}^i = V_{ha} \cdot B_i, \text{ m}^3/\text{hour}. \quad (80)$$

$$V_{ia} = 10 \cdot V_{ha}; \quad V_{ia}^i = V_{ia} \cdot B_i. \quad (81)$$



PESQUISA EXPERIMENTAL DAS CARACTERÍSTICAS DE BRITADORES COM MECANISMO DE TRABALHO DE MOVIMENTAÇÃO CICLOIDAL



EXPERIMENTAL RESEARCH OF CHARACTERISTICS OF CRUSHERS WITH CYCLOIDAL MOTION OF WORKING BODIES

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ДРОБИЛКИ С ЦИКЛОИДАЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ РАБОЧИХ ОРГАНОВ

RABAT, Ondabek Zh.^{1*}; SALMANOVA, Alina N.²

¹L.B. Goncharov Kazakh Automobile Road Academy (Kazadi), Department of Transport Technique and Transport Organization,
415 B Tashkentskaya Str., zip code 050061, Almaty – Republic of Kazakhstan
(phone: +77273871422)

³Ekibastuz Engineering and Technical Institute named after the Academician K. Satpayev, Department of Transport, 54A Energetikov Str., zip code 141208, Ekibastuz – Republic of Kazakhstan
(phone: +77187333503)

* *Corresponding author*
e-mail: rabat747@mail.ru

Received 01 December 2017; received in revised form 09 February 2018; accepted 25 May 2018

RESUMO

A utilização de diferentes trituradores para obter o tamanho necessário do material de pedra. Este trabalho apresenta estudos experimentais das características de um britador com um movimento complexo do mecanismo de trabalho. Os objetivos do estudo são, uma análise da peneira do produto obtido (brita) e a determinação da velocidade ótima dos mecanismos de trabalho (rolos) para obter pedra britada cubificada de alta qualidade. No experimento, a matéria-prima é alimentada no espaço de trabalho (câmara de britagem) através do funil e se move por um fluxo plano entre os rolos. As bordas dos rolos rodam simetricamente de dois lados para o fluxo de material, aproximando-se na área da zona de britagem e divergindo na região da zona de descarga. Os autores determinaram os rolos ótimos para obter pedra britada cubificada de alta qualidade (acima de 80%). Como resultado da pesquisa foi estabelecido que a composição dos grãos da fração está dentro do padrão da República do Cazaquistão 1225-2003 t.3 – obtém-se pedra britada cubiforme, com velocidade rotacional dos rolos de 100-120 rpm.

Palavras-chave: *triturador, movimento cicloidial, brita, velocidade de rotação.*

ABSTRACT

The use of different crushers to obtain the required size of the stone material. This work presents experimental studies of the characteristics of a crusher with a complex movement of working organs. The objectives of the study are, a sieve analysis of the obtained product (crushed stone) and the determination of the optimal speed of the working bodies (rolls) to obtain high-quality cubic shape crushed stone. In the experiment, the raw material is fed into the working space (into the crushing chamber) through the hopper and moves by a flat flow between the rollers. The edges of the rolls roll symmetrically from two sides to the flow of material, approaching in the area of the crushing zone and diverging in the region of the unloading zone. The authors determined the optimal rolls for obtaining high-quality cubiform crushed stone (over 80%). As a result, of the research, it was established that the grain composition of the fraction is within the standard of the Republic of Kazakhstan 1225-2003 t.3 – is obtained cubiform crushed stone, with an rotational speed of rolls of 100-120 rpm.

Keywords: *crusher, cycloidal motion, crushed stone, rotational speed.*

АННОТАЦИЯ

Для получения необходимого размера каменного материала используют различные дробилки. В работе приведены экспериментальные исследования характеристик дробилки со сложным движением рабочих органов. Задачами исследования являются ситовой анализ полученного продукта (щебня) и определение оптимальных оборотов рабочих органов (валков) для получения качественного кубовидного щебня. При эксперименте исходный материал подается в рабочее пространство (в камеру дробления) через загрузочную воронку и движется плоским потоком между валками. Грани валков накатываются симметрично с двух сторон на поток материала, сближаясь в области зоны дробления и расходясь в области зоны разгрузки. Авторами были определены оптимальные обороты валков для получения качественного кубовидного щебня (свыше 80%). В результате исследований установлено, что зерновой состав фракции находится в пределах СТ РК 1225-2003 т.3 – получается кубовидный щебень, при оптимальной числе, оборота валков 100-120 об/мин.

Ключевые слова: дробилка, циклоидальное движение, щебень, скорость вращения.

INTRODUCTION

In the literature on kinematics and the design of the mechanism, three problems are defined for which coupling mechanisms are usually developed and used, namely: generation of functions, generation of motion, which is also known as solid guidance and path generation (Erdman and Sandor, 1991; Norton, 1992; Shigley and Uicker, 1980). Back in 1955, Freudenstein, widely regarded as the father of modern kinematics of mechanisms and machines, presented an analytical method for designing the four-bar planar mechanism for generating functions (Freudenstein, 1955). Wang *et al.* presented a research on the synthesis of the mechanisms of planar coupling for the control of a solid (Wang *et al.*, 2002). An interesting design and application of a flat four-bar mechanism for path generation were reported by Sung and Wu (Soong and Wu, 2009). In general, the use of coupling mechanisms is associated with the transfer and transformation of motions and forces. In practical applications, communication mechanisms are more widely developed and used to transmit and transform movements, rather than forces. In such cases, the transferred forces are rather small (Guerrini *et al.*, 2016; Guerrini *et al.*, 2015; Nagy *et al.*, 2013).

The jaw crusher is an example of the use of a plane coupling that is designed and used for transfer and transforms movements, but also must transmit, transform and apply the large forces necessary to crush hard rocks by compression. It is therefore important to understand the transmission characteristics of the jaw crusher mechanism and use them for the

sound mechanical design of the crusher (Wang *et al.*, 2018; Costa *et al.*, 2018).

Today, the most commonly used types of jaw crushers are single and double switches. The original double jaw crusher was developed by Eli Whitney Blake in the US in 1857. The movement of the swinging jaw in the double bucket-crusher is such that it applies almost exclusively the compressive force to the crushed material (Meidanshahi, 2017; Segura-Salazar, 2017). This minimizes wear on the crushing surfaces of the jaws and makes a double slot crusher suitable for crushing highly abrasive and very hard materials. Even today, Blake's design with some minor improvements can still be found in mines and quarries around the world.

A single design, developed between the 1920s and 1950s, is a lighter crusher. Its swinging jaw has a movable elliptical motion so that it applies compression, as well as frictional force on the crushed material. This has a force effect that improves the capacity of the device, but it also leads to rapid wear of the crushing surfaces of the jaws. However, one jaw crusher with a switch has a lower set value than a double switch. Improvements in materials and design have made a single slit crusher more common today as a primary crusher in quarries (The Institute of...). According to Carter Russell, sales of a single jaw crusher exceeded the performance of a double-shift crusher by a factor of nine in the year of 1999.

Over time, several authors turned to a static force analysis of the mechanism of the double jaw crusher. Among the early such efforts is the study by Ham *et al.* (Ham *et al.*, 1959) who

performed a static analysis of the force of the double jaw crusher mechanism to determine the turnaround time required to overcome the known crushing resistance of the crushed material. They used a graphical method for analysis.

In the discussion of connections, Martin (Martin, 1982) showed the mechanism of a double jaw crusher switching as an example of a machine that uses a switching effect to obtain a large output force that acts a short distance, but it did not perform a static force analysis mechanism.

More generally, Lin and Chang (Lin and Chang, 2002) considered the issue of force transmissibility in the mechanisms of plane coupling. They obtained and proposed a Force Transmission Index (FTI), which considered the power flow path from the input connection to the output connection. They calculated the effective force ratio (EFR) as the ratio of the sum of the actual power transmitted in each of the connecting connections in the power flow path to the sum of the maximum possible power that can be transmitted along the same power flow path. Then they obtained the FTI as the product of EFR and the mechanical advantage of the mechanism, thereby taking into account the effect of the external load acting on the mechanism. They compared their results with other force transmissibility indicators, such as the Jacobi matrix method (Denavit *et al.*, 1965) and the joint force index (JFI) (Holte and Chase, 1994), and found that their FTI is more accurate. In addition, the Jacobi matrix method does not take into account the effect of the external load, whereas JFI does not consider the path of power flow in the mechanism.

The method used by Lin and Chang (Lin and Chang, 2002) includes an analysis of the static force and the determination of velocities at the joints in the power flow path.

This article presents a static and experimental analysis of the strength of the one-way grinder mechanism with the cycloidal movement of working mechanisms. As a result of this analysis, the characteristic force transfer ratio is obtained, which can be regarded as a mechanical advantage of the mechanism. This ratio can be used as a criterion for comparing different mechanisms of the crusher mechanism in order to select the most suitable design for use in this application.

MATERIALS AND METHODS

Theoretical formulas for determining the parameters of a crusher with a cycloidal motion of the working organs give only an approximate representation of them. To obtain more accurate data and to verify the calculated data, it is necessary to use the results of experimental studies of the technological parameters of the crusher (Erdman and Sandor, 1991; Norton, 1992).

Figure 1 shows a diagram of the design of an experimental crusher with cycloidal movement of working bodies (rolls), in Figure 2 the general view of the crusher, and in Figure 3 a photograph of the crusher.

The experimental crusher has the following technical characteristics:

1. Working elements – two rolls of square shape in cross-section:
 - width, mm – 280
 - height, mm – 280
 - length, mm – 585
2. Maximum size of the starting material, mm – 45
3. Ultimate strength of the starting material under compression, MPa not more than – 160
4. Limits of adjustment of the output slit, mm – 6÷20
5. Frequency of rotation of rolls, rpm – 135
6. Capacity, m³ / h (t / h) not less than – 6,5 (10)
7. Drive: two electric motors ADM90L4UZ
 - installed electric motor power, kW – 2 x 2, 2
 - rotational speed, rpm – 1400
 - V-belt drive:
 - gear ratio – 2,6
 - planetary gear:
 - gear ratio from shaft to planet – 4
8. Overall dimensions, mm
 - length – 1030
 - width – 620
 - height – 750
9. Weight, kg – 390

The experimental crusher (Figure 1) consists of a frame 1 and two identical blocks 2, each of which contains a tetrahedral roll formed by crushing plates 3 fixed to a hub 4 and a drive comprising an electric motor 5 and a V-belt transmission 6. The rollers are rotatably mounted on eccentric drives of drive eccentric shafts 8.

The shafts are kinematically connected to each other by gear wheels 9, which ensure their reciprocal synchronous rotation. The kinematic connection of each of the rolls with the drive contains planetary gears, the crown wheels 10 of which, with internal teeth, are fixedly fixed to the body of the block 2, and the satellites 11 are rigidly and coaxially connected to the hub 4 of the roll (Erdman and Sandor, 1991).

The drive was carried out in the form of a shaft eccentric 7 integrals with the shaft 8. To balance the centrifugal forces of inertia of the rotating masses of the rollers, the shafts 8 are equipped with counterweights 12. Each of the blocks 2 is mounted on the frame 1 on hinges with the possibility of turning around their axes. The blocks are interconnected through an elastic element (spring) and equipped with stops. Gear from the carrier to the satellite $i_n = \omega_H / \omega_c = 4$. Where, ω_H - the angular velocity of the carrier (shaft); the angular velocity of the satellite.

The outer contour of the cross-section 16 of each of the rolls is a square with convex sides, coinciding with the inner envelope of the family of epitrochoid, described by points belonging to the trajectory of motion of all the vertices of this square (Norton, 1992).

The trajectory of the motion of all vertices of a square is the same flat curve - the hypotrochoid 17 in the form of a pentagon (Figure 1). The radius of curvature and, consequently, the gripping capacity of the working surfaces of tetrahedral rollers is the same as for conventional cylindrical rolls with a diameter D . Moreover, the overall dimensions of the cross-section of a square roll are approximately half that of the diameter of a cylindrical roll (Ofodile and Turnera, 2017).

RESULTS AND DISCUSSION:

The crusher works as follows. When the drive shafts 8 rotate, the satellites 11, rolling inside the crown wheels 10, make a planetary motion - a rotational movement around two parallel axes. Together with the satellites 11, the planetary movement also makes rigidly connected rolls, rotating towards each other. With this motion, the edges of tetrahedral rolls describe the surfaces in the form of regular pentagonal prisms, and the faces of the rolls (working surfaces) roll over these surfaces as along the guides with some slip.

The raw material is fed into the working space (into the crushing chamber) through the hopper and moves by a flat flow between the rollers. The edges of the rolls roll symmetrically from two sides to the flow of material, approaching in the area of the crushing zone and diverging in the region of the unloading zone. When approaching the edges of the rolls, they affect the pieces of crushing material and crush them. The position of the crushing chamber and the discharge gap varies cyclically, moving vertically. And the value of the minimum gap between the rollers (width of the discharge gap) remains constant. When the edges of the rolls are approaching in the working space to the extent of the minimum clearance, the crushing cycle stops. Further, the edges of the shafts move vertically downward and then diverge in opposite directions. At this time, the next pair of working faces of the rolls converge in the crushing zone and the crushing cycle is repeated. Four cycles of crushing occur in one roll revolution.

Upon entering the crushing chamber of the non-rubble objects, for example, metallic, there are significant reactive forces acting on the rolls, and through them and on the blocks 2. As a result of these forces on each of the blocks, a moment is created relative to the hinge axis, tending to turn the block in the direction opposite to the direction of rotation of the roll. When the magnitude of this moment becomes greater than the magnitude of the resulting torque from the gravity of the block and the force of the spring relative to the same hinge axis, the blocks will rotate by some angle. In this case, the width of the unloading slot will increase and the unbreakable object will pass between the rollers, i. e. through the discharge gap.

The width of the discharge gap is regulated by tightening or releasing the springs of the shock absorbers by means of a nut. *In this case, the blocks rotate about the axis of the hinges at some angle and thereby the adjustment of the discharge gap is achieved.*

The experimental crusher was installed on the foundation blocks in the laboratory building of Kazakh Road Academy. In the beginning, the crusher was tested, after being connected to the power grid, on the canvas without the supply of stone material.

The grain composition of the material at the inlet of the crusher and at the outlet after crushing is determined by means of a sieve

analysis.

The stone material for crushing (with a certain strength $\sigma_{czh} = 80/160MPa$) was removed after the screening of the grains was less than 45 mm and through the tray was fed into the receiving funnel of the experimental crusher.

Consumption of stone material was set by adjusting the feed material to the measurement of the weight of the party. The material after crushing (crushed stone) on an experimental crusher was collected in a measuring box, while the crusher's working time was fixed with a stopwatch.

The frequency of rotation of the working elements was synchronized with the help of a "variable speed drive" – the regulator of the engine speed (INVERTER – frequency converter 7.5 kW), and checked by a tachometer.

Figures 4-7 present in a tabular and graphical form the ratio of grains of different sizes (fractions) that make up the crushed stone and expressed in percentage relative to the weight of the test sample. From the analysis of the experimental results, it follows that the grain composition of the fractions that make up the crushed stone is within the recommended limits (ST RK 1225-2003 t.3).

Figure 8 shows the dependence of the grain composition of fractions on the number of revolutions of the rolls with an output gap of 15 mm. The optimal speed of rolls lies in the range of 100-120 rpm. Then the output of the crushed stone of fractions of 15 mm is more than 80% and is approximated by the equation $Y = 0,005x^2 + 1,215x + 7,196$.

Thus, the efficiency of the experimental crusher was tested. It is established that the product corresponds to the passport data and technical documentation.

Sieve analysis of the obtained product (crushed stone) made it possible to establish that the grain composition of the fractions is within the limits of ST RK 1225-2003 t.3.

As a result, of experimental studies, optimal roll speeds have been determined to produce high-quality cubiform crushed stone (over 80%) (Table 1 – Table 4).

CONCLUSIONS:

This article presents experimental studies

of the characteristics of a crusher with the cycloidal movement of the working organs. The authors used crushers during the experiments. The grain composition of the material is determined by means of a sieve analysis.

1. Experiments have confirmed that the crusher with the cycloidal movement of the working elements and the principle of action, which is the basis of the construction, is operable. The crusher provides a qualitative (cubiform) crushed stone.

2. Sieve analysis of the obtained product (crushed stone) made it possible to establish that the grain composition of fractions is within the limits of ST RK 1225-2003 t.3.

3. The optimum number of revolutions of rolls lies in the range of 100-120 rpm.

REFERENCES:

- Costa, A. G., Maldonado, J. L. B., Romero, F. A., Sanmartín, J. C., Valarezo, M., Castillo H. N4SID method applied to obtain a discrete-time linear state space system as a mathematical model of a jaw crusher prototype, **2018**, Available at: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8229620/>
- Denavit, J., Hartenberg, R. S., Razi, R., Uicker, J. J. *Journal of Applied Mechanics*, **1965**, 32 (4), 903–910.
- Erdman, A. G., Sandor, G. N. *Mechanism Design: Analysis and Synthesis*, London: Prentice-Hall, **1991**.
- Freudenstein, F. *Transactions of the ASME*, **1955**, 77, 853–861.
- Guerrini, L., Masella, P., Migliorini, M., Cherubini, C., Parenti, A., *J. Food Eng.*, **2015**, 157, 84–87.
- Guerrini, L., Migliorini, M., Giusti, M., Parenti, A. *Advanced Science*, **2016**, 119 (1), 1600156
- Ham, C. W., Crane, E. J., Rogers, W. L. *Mechanics of Machinery*, New York: McGraw-Hill Book Company, 4th edition, **1958**.
- Holte, J. E., Chase, T. R., *A force transmission index for planar linkage mechanisms*, in Proceedings of the ASME Mechanisms Conference, **1994**, 377–386.
- Lin, C. C., Chang, W. T. *Mechanism and Machine Theory*, **2002**, 37 (12), 1465–1485,
- Martin, G. H. *Kinematics and Dynamics of Machines*, New York: McGraw-Hill, **1982**.

11. Meidanshahi, V. *Computer and Chemical Engineering*, **2017**, 103, 39-57.
12. Nagy, Z., Thomas, D. L., Weiskopf, N. *Advanced Science*, **2013**, 71(2), 506-515.
13. Norton, R. L., *Design of Machinery: An Introduction to the Synthesis and Analysis of Mechanisms and Machines*, New York: McGraw-Hill, **1992**.
14. Ofodile N. A., Turnera M.C. *European Journal of Control*, **2017**, 28, 22-31.
15. Segura-Salazar, J. *Minerals Engineering*, 2017, 111, 222-228.
16. Shigley, J. E., Uicker, J. J. *Theory of Machines and Mechanisms*, New York: McGraw-Hill Book Company, 1980.
17. Soong, R. C., Wu, S. L. *Journal of the Chinese Society of Mechanical Engineers*, **2009**, 30 (3), 249–257.
18. The Institute of Quarrying Australia, Technical Briefing Paper No. 6. Available at: https://www.quarry.com.au/files/technical_papers/microsoft_word_-_technical_paper-no.6.doc.pdf.
19. Wang, S., Guo, J.; Xu, D. *Non-Contact Low-Power Proximity Switch Based on Kitchen Garbage Crusher*. International Conference on Intelligent Transportation, Big Data & Smart City, **2018**, 101-104.
20. Wang, Z., Yu, H., Tang, D., Li, J. *Mechanism and Machine Theory*, **2002**, 37(7), 673–684.

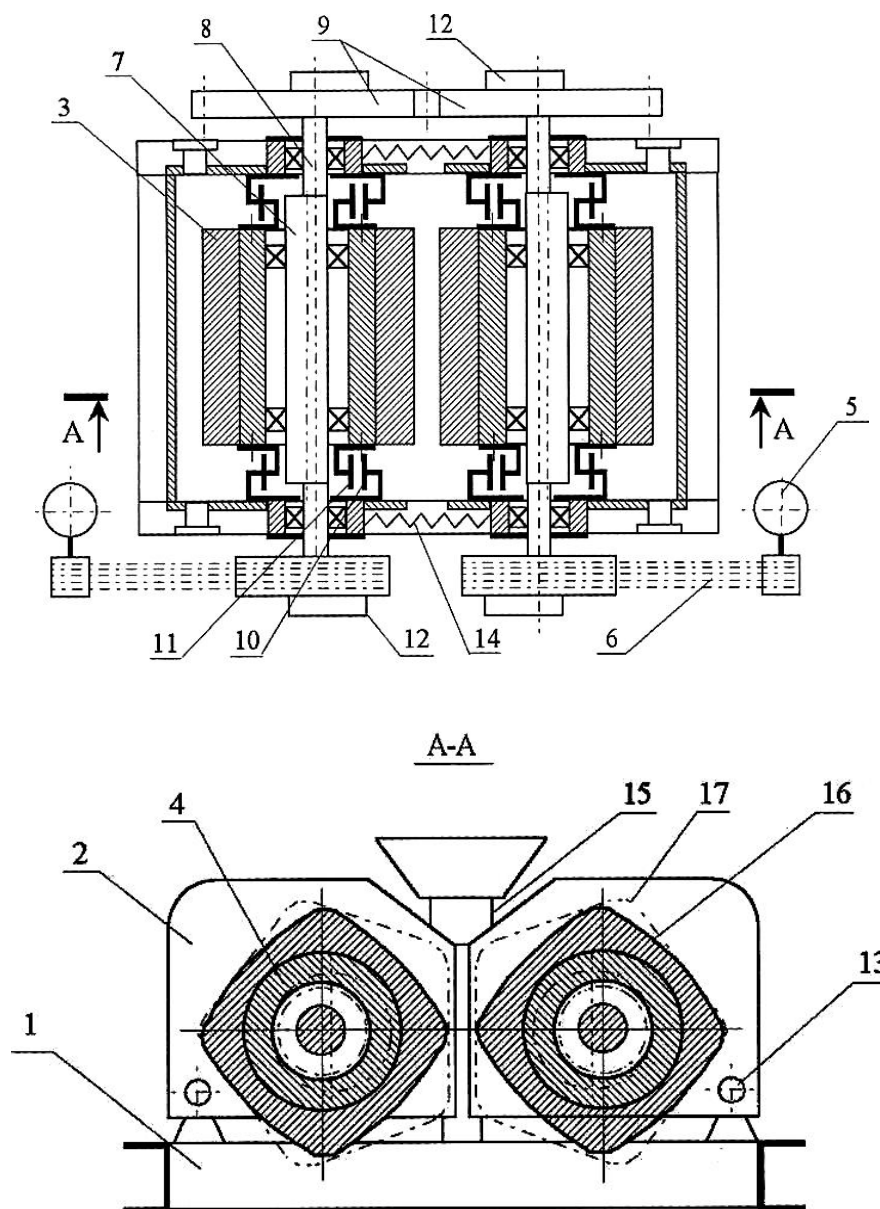


Figure 1. Schematic structure of the crusher (1 - frame; 2 - block; 3 - crushing plate; 4 - the hub; 5 - the electric motor; 6 - V-belt transmission; 7 - carrier; 8 - drive eccentric shaft; 9 - cogwheels; 10 - the crown wheel of a planetary gearbox; 11 - satellite; 12 - counterweights; 13 - the hinge; 14 - a spring; 15 - the emphasis; 16 - polygon (cross-section of the roll); 17 - the hypotrochoid)

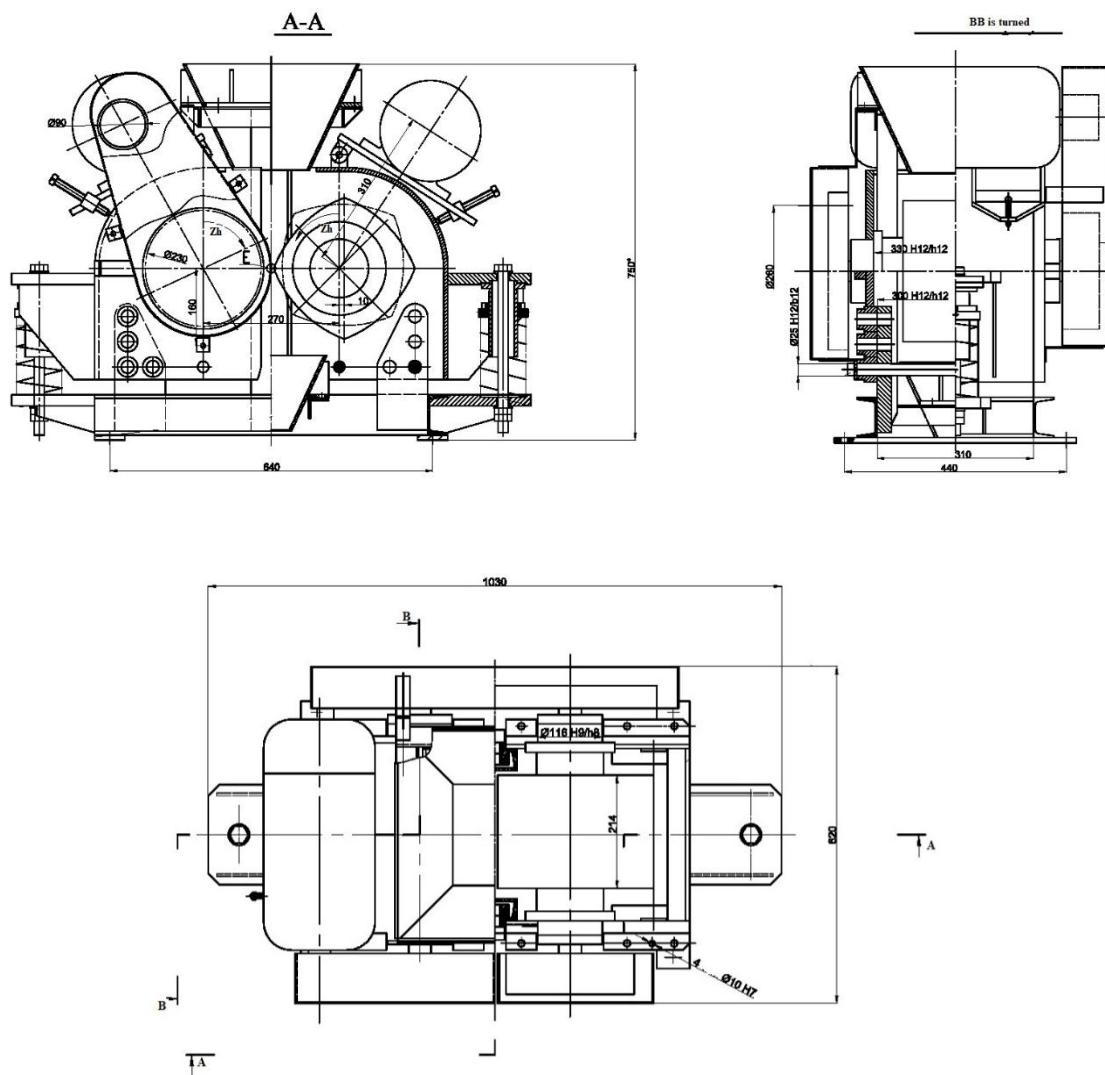


Figure 2. General view of the crusher



Figure 3. Photo of the crusher

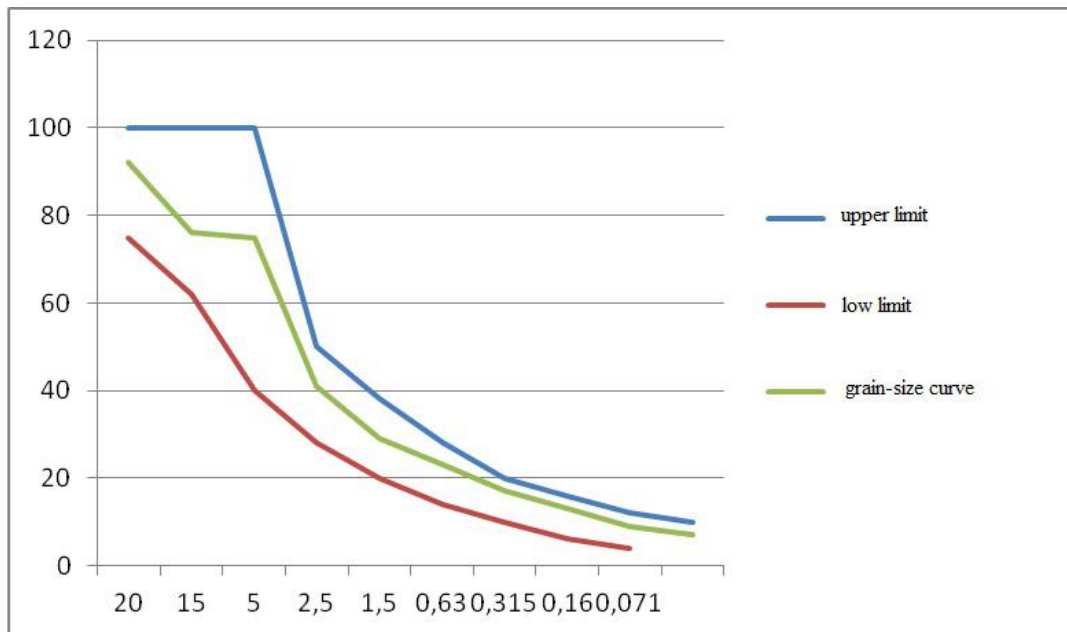


Figure 4. Determination of the grain (granulometric) composition of the fractions that make up the crushed stone

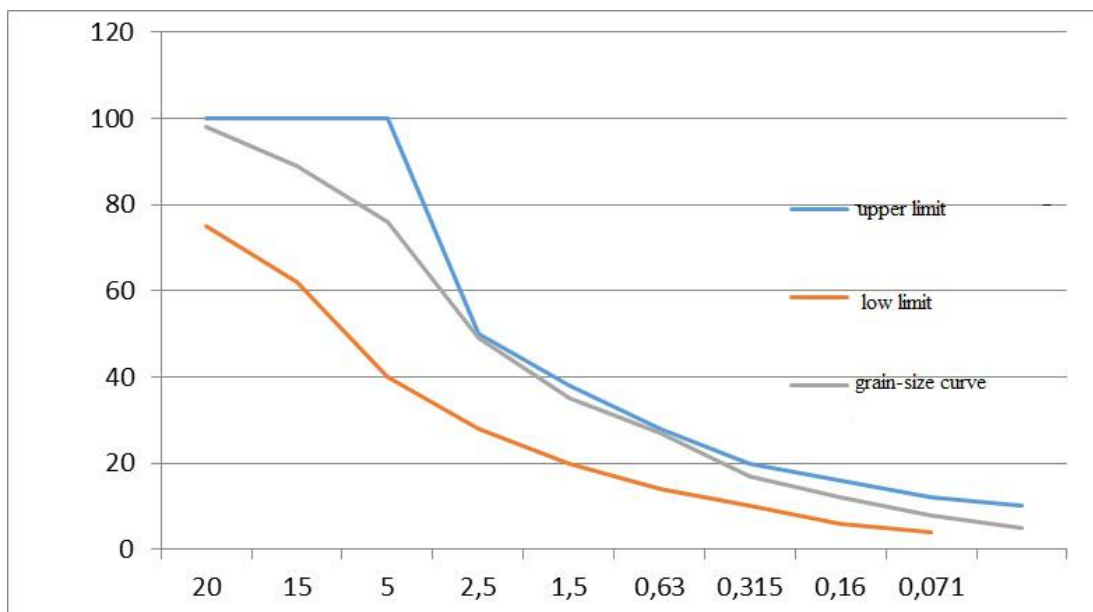


Figure 5. Determination of the grain (granulometric) composition of the fractions that make up the crushed stone

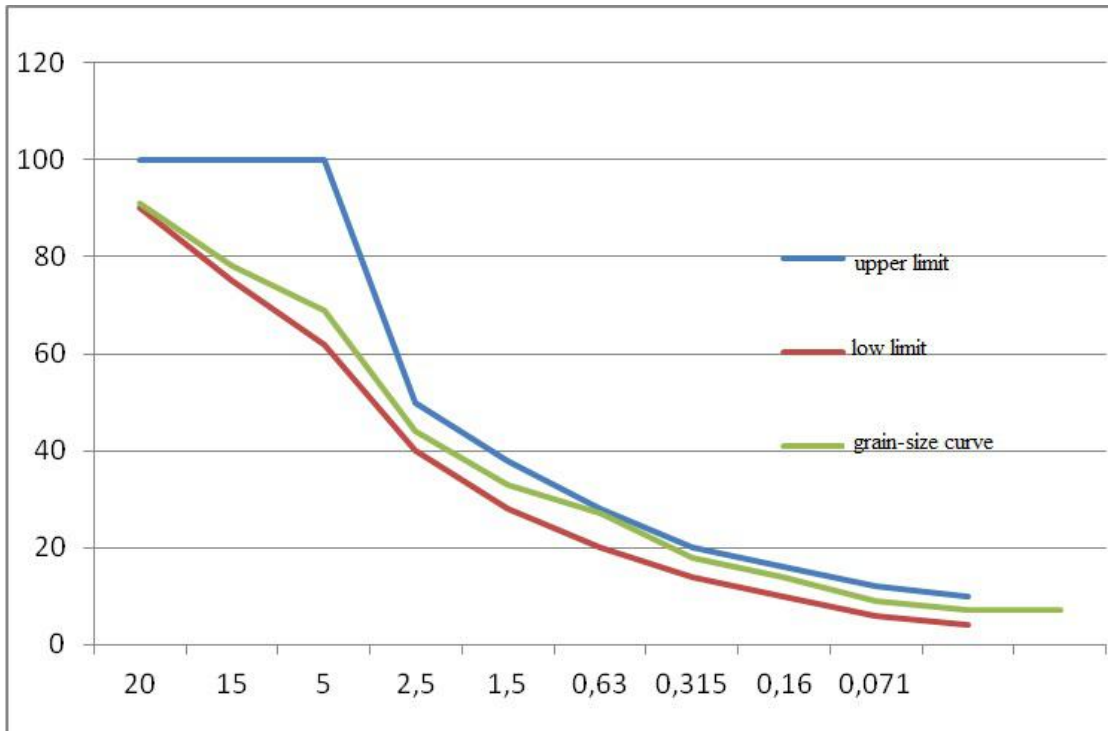


Figure 6. Determination of the grain (granulometric) composition of the fractions that make up the crushed stone

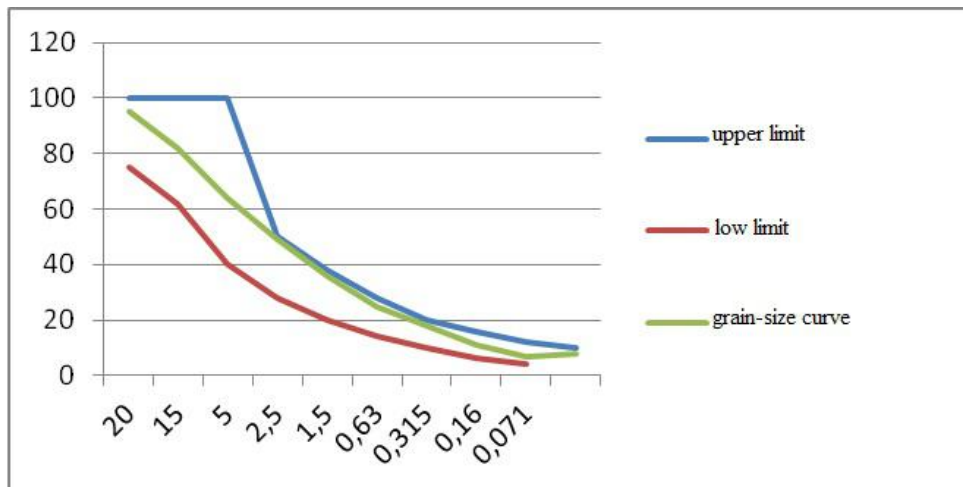


Figure 7. Determination of the grain (granulometric) composition of the fractions that make up the crushed stone

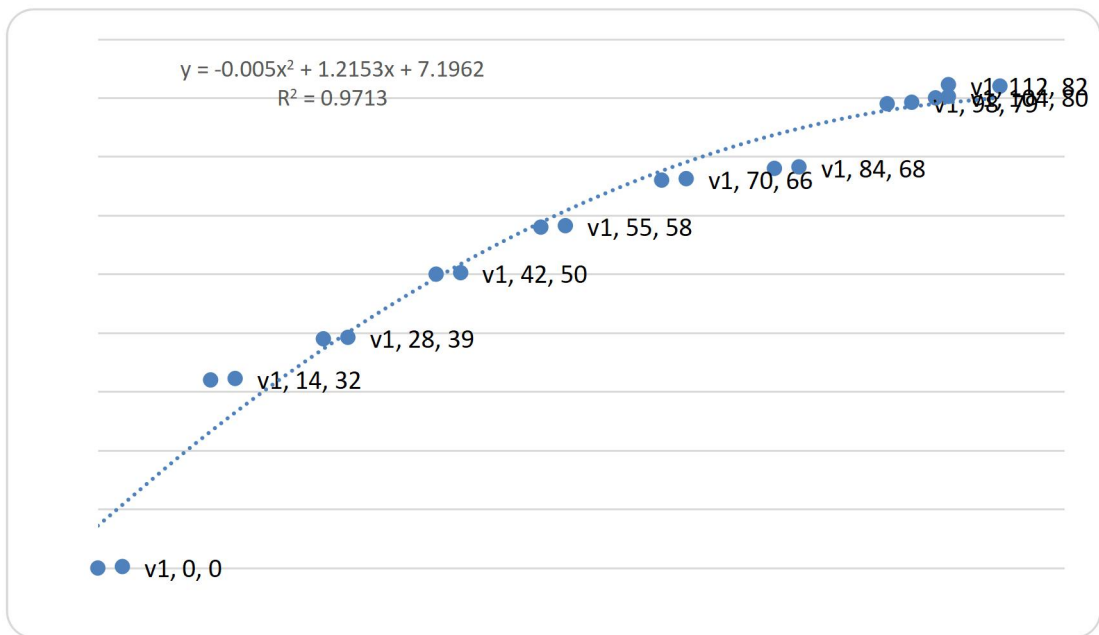


Figure 8. Dependence of the grain composition of fractions on the number of revolutions of rolls

Table 1. Experimental studies of the stone cobblestone of the Aksai quarry, with a mass-2007,77gram

Test laboratory of Kazakh Road Academy												
Working form for determining the grain composition of the material												
Testing of crushing plant Kazakh Road Academy												
Description: Stone material No. 1												
m-2007,77 year												
Name of residues	Sieve size, mm											
	20	15	10	5	2.5	1.25	0.63	0.315	0.16	0.071	<0.071	
Private residues gr	526,63	872,62	148,89	291,5	90,91	18,42	29,39	18,57	6,63	2,21	2	
Private residues%	26,23	43,46	7,42	14,52	4,53	0,92	1,46	0,92	0,33	0,11	0,09	
Full residues%	26,23	69,69	77,11	91,63	96,16	97,08	98,54	99,46	99,79	99,91	100	
Full costs	91,04	78,45	69,93	44,59	33,28	27,61	18,26	14,02	9,35	7,06	7,83	
Limits (ST RK 1225-2003 t3)	90-100	75-100	62-100	40-50	28-38	20-28	14-20	10-16	6-12	4-10		

Table 2. Experimental researches of rock cobs, mass-1922.39 grams

Test laboratory of Kazakh Road Academy												
Working form for determining the grain composition of the material												
Testing of crushing plant Kazakh Road Academy												
Description: Stone material No. 2												
m-1922,39 year												
Name of residues	Sieve size, mm											
	20	15	10	5	2.5	1.25	0.63	0.315	0.16	0.071	<0.071	
Private residues gr	510,5	860,15	300,13	450,70	26,35	10,15	10,21	13,14	3,14	4,15	2,25	
Private residues%	21,10	37,06	12,93	19,42	6,04	1,14	0,44	0,57	0,14	0,18	0,08	
Full residues%	21,10	58,16	71,09	90,51	96,55	97,69	98,13	98,7	98,84	99,02	100	
Full costs	95,13	82,01	64,59	49,07	36,88	25,73	18,35	11,54	7,03	8,14	0	
Limits (ST RK 1225-2003 t3)	90-100	75-100	62-100	40-50	28-38	20-28	14-20	10-16	6-12	4-10		

Table 3. Experimental studies of stone cobblestone quarry of the Karatau foothills, with a mass-2296.26gram

Test laboratory of Kazakh Road Academy											
Working form for determining the grain composition of the material											
Testing of crushing plant Kazakh Road Academy											
Description: Stone material No 3											
m-2296,26year											
Name of residues	Sieve size, mm										
	20	15	10	5	2.5	1.25	0.63	0.315	0.16	0.071	<0/071
Private residues gr	610,5	950,6	20,15	340,7	100,6	20,27	35,6	22,1	8,33	5,31	2,13
Private residues%	26,59	41,4	8,72	14,84	4,38	0,88	1,55	0,96	0,31	0,23	0,14
Full residues%	26,59	67,99	76,71	91,55	95,93	96,81	98,36	99,32	99,63	99,86	100
Full costs	98,21	89,14	76,36	49,54	35,76	27,12	17,82	12,33	8,56	5,44	0
Limits (ST RK 1225-2003 t3)	90-100	75-100	62-100	40-50	28-38	20-28	14-20	10-16	6-12	4-10	

Table 4. Experimental research waste production- construction brick, concrete pieces, limestone materials with a mass-1627,59 gram

Test laboratory of Kazakh Road Academy											
Working form for determining the grain composition of the material											
Testing of crushing plant Kazakh Road Academy											
Description: Stone material № 4											
m-1922,39 year											
Name of residues	Sieve size, mm										
	20	15	10	5	2.5	1.25	0.63	0.315	0.16	0.071	<0/071
Private residues gr	407,1	815,65	211,45	347,58	103,16	16,45	7,35	9,21	1,86	1,45	1,13
Private residues%	21,18	42,43	10,10	18,08	5,37	0,85	0,38	0,48	0,09	0,08	0,06
Full residues%	21,18	63,61	73,71	91,79	97,16	98,01	98,39	98,87	98,96	99,05	100
Full costs	92,03	76,44	75,29	41,47	29,96	23,01	17,83	13,67	9,09	7,16	0
Limits (ST RK 1225-2003 t ³)	90-100	75-100	62-100	40-50	28-38	20-28	14-20	10-16	6-12	4-10	



CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CRUDE TALL OIL

CHEMICAL CHARACTERIZATION OF TALL OIL

DIAS, Kelly Bossardi^{1*}; BARREIROS, Ricardo Marques²



^{1,2} Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho" (UNESP) – Campus de Itapeva, Departamento de Materiais Lignocelulósicos, Rua Geraldo Alckmin, 519 Bairro: Vila N. Sr^a. de Fátima 18409-010 - Itapeva, SP (fone: +55 15 35249100; fax: +55 15 35249107)

* Autor correspondente
e-mail: kbossardi@gmail.com

Received 14 January 2018; received in revised form 02 May 2018; accepted 30 May 2018

RESUMO

O *Tall Oil* é considerado um dos óleos naturais, de fonte renovável, mais baratos do mercado mundial, pois é um subproduto gerado industrialmente, não dependendo de intempéries climáticas e do solo, mas sim da produção de celulose e papel kraft. O rendimento e a composição do *Tall Oil* podem variar, pois são influenciados pela quantidade de extrativos, pela qualidade e espécie da madeira, e pelo tempo de estocagem antes do cozimento. O objetivo deste trabalho foi determinar a composição química, ou seja, quantificar os ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponificáveis (neutros), e os índices de acidez e de saponificação da amostra de CTO do Brasil. E, adicionalmente, comparar com a composição de CTO's de diferentes localidades do mundo. Pode-se concluir que a composição do CTO pode variar, pois são influenciados pela quantidade de extrativos, pela qualidade, idade e espécie da madeira, pelo tempo de estocagem antes do cozimento e pelas condições de solo e clima em que a madeira se desenvolveu. Estudar a composição química do CTO é muito importante pois este estudo é o que determina as aplicações do CTO refinado e o desempenho do processo de fracionamento, bem como as quantidades e qualidades dos produtos obtidos.

Palavras-chave: Ácidos graxos. Ácidos resínicos, Insaponificáveis. Índice de acidez. Índice de saponificação.

ABSTRACT

Tall Oil is considered one of the cheapest natural oils in the world, since it is an industrially generated by-product, not dependent on climatic and soil weather, but on the production of cellulose and kraft paper. The yield and composition of Tall Oil can vary, as they are influenced by the quantity of extractives, the quality and species of the wood, and the time of storage before cooking. The objective of this work was to determine the chemical composition, that is, to quantify the fatty acids, resin and unsaponifiable acids (neutral), and the acidity and saponification indexes of the Brazilian CTO sample. And, additionally, compare to the composition of CTO's from different locations in the world. It can be concluded that the composition of the CTO can vary because they are influenced by the quantity of extractives, the quality, age and species of the wood, the storage time before cooking and the soil and climate conditions in which the wood was developed. Studying the chemical composition of the CTO is very important because this study determines the applications of the refined CTO and the performance of the fractionation process, as well as the quantities and qualities of the products obtained.

Keywords: Fatty acids. Resin acids, Unsaponifiable. Acidity level. Saponification.

INTRODUÇÃO:

O *Tall Oil Crude* (CTO), *Tall Oil* ou *talol* ou óleo de resina é a denominação genérica dos produtos derivados do licor residual, malcheiroso, gomoso e preto-amarelado. É encontrado e extraído do licor residual do cozimento Kraft, conhecido como "licor negro" (VÄHÄOJA *et al.*, 2005). É encontrado e extraído do licor residual do processo de cozimento Kraft de produção de papel e celulose, conhecido como "licor negro" e considerado um dos óleos naturais, de fonte renovável, mais baratos do mercado mundial, pois é um produto gerado industrialmente, não dependendo de intempéries climáticas e do solo, mas sim da produção de celulose e papel kraft. (HYVÖNEN *et al.*, 2006).

O *Tall Oil*, subproduto do processo *kraft* de produção de pasta de papel, é constituído por ácidos graxos (tipicamente C16-C18 saturados ou insaturados), ácidos resinosos, substâncias neutras ou insaponificáveis e água. Durante este processo, os ácidos graxos e ácidos resinosos presentes na madeira e principais constituintes do CTO são recuperados pela acidificação dos sabões destes ácidos recuperados do licor negro concentrado (SALES, 2007). Esse subproduto foi inicialmente obtido em escala laboratorial durante a polpação alcalina da madeira de coníferas na Europa, sendo que os primeiros dados de sua extração e consequente exploração comercial datam do ano 1901, na Suécia (TAILOR & KING 2001).

O *Tall Oil* não é composto de triglicerídeos puro, como outros óleos vegetais, mas sim uma mistura de ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponificáveis (por exemplo, esteróis, ceras, hidrocarbonetos). A quantidade destes componentes varia com a idade, espécie de madeira, localização geográfica, também com todas as operações antes e durante o processo de polpação e período do ano em que a coleta foi realizada (SALES, 2007; KOSKI, 2008). E, ainda em contraste com os óleos vegetais, nos quais os ácidos graxos estão presentes na forma de glicéridos de ácidos graxos, o *Tall Oil* contém ácidos graxos livres (YAKUSHIN *et al.*, 2013).

Além dos ácidos graxos, a composição do *Tall Oil* bruto inclui ácidos resínicos e insaponificáveis, cuja composição química e quantidade dependem das espécies de madeira (YAKUSHIN *et al.*, 2013). Portanto, não é

composto de triglicerídeos puro, como outros óleos vegetais, mas sim uma mistura de ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponificáveis (por exemplo, esteróis, ceras, hidrocarbonetos). A quantidade destes componentes varia com a idade, espécie de madeira, localização geográfica, e também com todas as operações antes e durante o processo de polpação (KOSKI, 2008).

Segundo KWON *et al.* (2016) os compostos orgânicos primários no *Tall Oil* são lignina, polissacarídeos, ácidos carboxílicos e extratos, enquanto que as principais substâncias inorgânicas são hidróxido de sódio e sulfeto de sódio.

O objetivo deste trabalho foi determinar a composição química, ou seja, quantificar os ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponificáveis (neutros), e os índices de acidez e de saponificação da amostra de CTO fornecida pela RESITOL Indústria Química do Brasil. E, adicionalmente, comparar com a composição de CTO's de diferentes localidades do mundo.

História do *Tall Oil*

A indústria sueca de celulose fez a primeira contribuição para o nome "tall oil". Do processo sulfato, eles obtinham um subproduto oleoso que chamaram "tallolja", da palavra sueca "tall" que significa Pinus, e do sufixo "oja" que significa óleo. Então, a tradução literal seria "óleo de Pinus". Como o óleo de Pinus já era um produto comercial conhecido nos Estados Unidos e Europa, isso causou confusão visto que o novo "óleo de Pinus" era um produto com composição química diferente. Os alemães esclareceram a questão dando ao material o nome de "tallöl", combinando a palavra sueca para Pinus e a palavra alemã "öl", que significa óleo. Por similaridade, nos Estados Unidos adotou-se o nome "tall oil" (SALES, 2007).

O *Tall Oil* é derivado de um subproduto do processo polpação *kraft* que foi desenvolvido a mais de um século. E durante muitos anos, este subproduto foi tratado como lixo e queimado como combustível. No início dos 1900 esforços começaram na Escandinávia para recuperar o *Tall Oil*. Os primeiros ácidos graxos não estavam muito bem separados dos óleos resínicos; os ácidos graxos continham um mínimo de 20% ácidos resínicos. Então em 1989 veio a primeira separação bem-sucedida em escala comercial

com a separação praticamente completa de ácido graxos e resínicos (PANDA, 2013).

Processo Kraft e o Tall Oil

A madeira de pinus é uma importante fonte de fibra de celulose. O processo sulfato ou *kraft* é o principal método de separação das fibras de celulose dos constituintes não fibrosos da madeira. Neste processo a madeira é reduzida em chips que então são digeridos sob calor e pressão com uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, o licor branco. Esta solução altamente alcalina carrega para fora da polpa os sais solúveis de sódio da lignina, os ácidos resínicos, os ácidos graxos e os insaponificáveis como uma solução escura conhecida como licor negro (PANDA, 2013). O licor, contendo esses sabões e a água de lavagem, segue para os evaporadores, onde é concentrado. Com o aumento da concentração do licor, os sabões de *Tall Oil Crude* (CTO) sobem para a superfície do mesmo, de onde podem ser removidos por meio de raspagem mecânica. O sabão obtido contém aproximadamente 55 % de sais de sódio de ácidos graxos e resínicos, 35% de água e 10 % de licor negro (SALES, 2007).

Segundo Isenmann (2012) o processo ao sulfato, ou Kraft, é um método químico que visa a deslignificação das aparas de madeira em pasta para papel, preservando a resistência das fibras, obtendo-se desta maneira uma pasta forte, com rendimento entre 50 a 60 %. O processo kraft consiste, então, em atuar na madeira na forma de cavacos com uma combinação de dois reagentes químicos (hidróxido de sódio e sulfato de sódio), obtendo-se como resultado a dissolução da lignina e a liberação das fibras.

Para obtenção do *Tall Oil Crude* (CTO) o sabão passa pelo processo de acidulação com ácido sulfúrico diluído a 30% a uma temperatura de 98°C, produzindo o CTO e o sulfato de sódio como subproduto. A acidulação converte os sabões sódicos em ácidos resínicos e ácidos graxos. A mistura reacional, contendo o CTO liberado, é sedimentada ou centrifugada dependendo do processo utilizado (SALES, 2007; PANDA, 2013).

O CTO obtido pelo processo de acidulação é caracterizado como um líquido castanho escuro viscoso e pegajoso com odor característico. O CTO pode ser refinado por tratamento com ácido, o que melhora a cor e odor, mas não

separa os componentes, isto, por sua vez, é conseguido através do fracionamento. Quando refinado é mais claro e menos viscoso, mas oleoso (ARO & FATEHI, 2017).

Nas décadas de 1950 e 1960, o principal uso do CTO era em coberturas de superfícies, devido aos ácidos graxos nele contidos. Atualmente, ele é amplamente utilizado principalmente devido a disponibilidade e seu baixo custo. Diferentemente dos óleos vegetais, a produção do CTO não está relacionada a óleos comestíveis ou produtos agrícolas que sofrem flutuação de mercado, sendo mais usado como um produto químico (SALES, 2007; DULF *et al.*, 2010).

O refinamento por tratamento com ácido sulfúrico não altera muito as proporções de ácidos resínicos e ácidos graxos presentes no CTO original. No entanto, remove as substâncias de odor, como as mercaptanas e dissulfetos, uma grande parte das substâncias de cor, os ácidos de resina oxidados e diminui a viscosidade (PANDA, 2013). No processo de refinamento primeiro o CTO é dissolvido em uma solução de nafta com uma proporção volumétrica de um a um e misturado com ácido sulfúrico. A temperatura desta reação e a quantidade de ácido sulfúrico são especificadas pelos usuários finais, cor desejada e requisitos de viscosidade (ARO & FATEHI, 2017).

O CTO refinado pode ser utilizado como matéria-prima de ácidos orgânicos e de lubrificantes industriais, agente de flotação em extrações minerais e aditivo para concreto (LAPPI & ALÉN, 2012).

Percebeu-se que uma variedade muito maior de aplicações poderia ser encontrada para os constituintes individuais de ácidos resínicos e ácidos graxos CTO através do fracionamento. O CTO pode ser fracionado para vários tipos de *Tall Oil* com diferentes composições químicas. O fracionamento do CTO baseia-se nas diferenças de temperaturas de ebulição dos diversos ácidos resínicos e ácidos graxos (ALFREDSSEN *et al.*, 2004)

Neste processo de fracionamento o CTO primeiro é desidratado para remover toda a água, depois passa através de um permtador de calor para elevar a temperatura e alimentado em um flasher onde o calor e a baixa pressão transformam o CTO em vapor. Este vapor é alimentado em uma torre de fracionamento

(destilação) onde os componentes são separados (PANDA, 2013). O processo de destilação é realizado com base nas diferentes volatilidades dos componentes no CTO. Existem 3 estágios de separação contínua no processo de destilação, dos quais 5 produtos são produzidos (ARO & FATEHI, 2017). Assim, o processo de fracionamento (destilação) do CTO resulta em produtos com vários graus de pureza, como indicado na figura 1 (SALES, 2007; MAGGE & ZINKEL, 1992). Os principais componentes obtidos são: ácidos graxos (TOFA), Destilado de *Tall Oil* (DTO), ácidos resínicos ou Breu de *Tall Oil* (TOR/TORA) e o *pitch*. Além dos produtos comerciais já citados, são subprodutos do fracionamento o Óleo Ejetor (OE) e o *Light Oil* (LO) que ainda não possuem aplicação comercial.

O desempenho da destilação depende fortemente das especificações solicitadas pelos usuários finais e da composição química do CTO. Os ácidos graxos do CTO têm o maior mercado para usos finais em comparação com os outros produtos de destilação de alto óleo (ARO & FATEHI, 2017). Na Figura 2 são listados os principais produtos comerciais e os campos de aplicação dos produtos destilados do CTO. Algumas utilizações do CTO se assemelham às do TOFA e do DTO, porém com a destilação do CTO as características são mais uniformes aos produtos obtidos (RAMOS & GARCIA, 2007).

Os ácidos graxos são produzidos com uma pureza de 90-98%. Os principais usos para ácidos graxos incluem revestimentos e tintas de proteção (30%), intermediários químicos (30%), sabões e detergentes (15%) e flotação (9%) (ARO & FATEHI, 2017).

Os ácidos resínicos são produzidos com aproximadamente 90-95% de pureza e geralmente são estabilizados em álcoois para melhorar a solubilidade. Os ácidos resínicos podem então ser submetidos a várias reações antes de serem utilizados como produtos finais. Essas reações podem incluir hidrogenação e polimerização (ARO & FATEHI, 2017).

O *Tall Oil* é considerado um dos óleos naturais, de fonte renovável, mais baratos do mercado mundial, pois é um produto gerado industrialmente, não dependendo de intempéries climáticas e do solo, mas sim da produção de celulose kraft (KOSKI, 2008). Os principais componentes do CTO são os ácidos graxos,

ácidos resínicos e os materiais insaponificáveis, que compreendem esteróis, álcoois e hidrocarbonetos. O rendimento e a composição do *Tall Oil* pode variar, pois são influenciados pela quantidade de extrativos, pela qualidade e espécie da madeira, e o tempo de estocagem antes do cozimento (SALES, 2007; MAGGE & ZINKEL, 1992), conforme mostra a tabela 1.

Em geral, o índice de acidez elevado indica que o produto está sofrendo processos de hidrólise, oxidação ou fermentação, alterando a concentração de íons hidrogênio, ou seja, o óleo ou gordura está em processo de deterioração, tornando o produto mais ácido, justamente pela liberação desses íons hidrogênio. Conforme os dados apresentados na tabela 1, o CTO da Índia apresenta o menor índice de acidez e o dos Estados Unidos e França o maior. Já o índice de saponificação é o número que representa a massa (em miligramas) de hidróxido de potássio necessária para saponificar 1,0 g de óleo ou gordura. Os CTO's dos Estados Unidos e da França possuem o maior índice de saponificação, e o da Índia o menor.

Quanto à quantificação de ácidos resínicos, ácidos graxos e neutros, o CTO produzido nos Estados Unidos, Canadá, França e Escandinávia apresenta uma grande variação nos teores de ácidos resínicos e neutros (materiais insaponificáveis). Já o CTO a Índia apresenta altos teores de ácidos resínicos, e é, portanto, mais cristalino (ALFREDSSEN *et al.*, 2004).

Vários produtos ácidos graxos comerciais fazem parte da composição do *Tall Oil*. Alguns exemplos são os ácidos oleico monoenoico (C18: 1) e linoleico dienoico (C18: 2). Os ácidos resinosos predominantes na resina de *Tall Oil* são os diterpenóides do tipo abietane e pimarane (LAPPI & ALÉN, 2012).

MATERIAL E MÉTODOS:

A amostra utilizada para este estudo foi o *Crude Tall Oil* (CTO), fornecida pela RESITOL Indústria Química. A figura 3 mostra a amostra de CTO, um líquido viscoso, de cor escura (amarelo-preto), com odor forte característico do processo de polpação Kraft.



Figura 3. Amostra de CTO.

O índice de acidez (I.A.) foi determinado pela dosagem dos ácidos graxos livres ou minerais com solução alcoólica de hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, até a viragem do indicador fenolftaleína. O resultado é expresso em mg de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra. O volume gasto na titulação (mL) foi registrado e empregada para o cálculo do Índice de acidez (mg KOH/g), conforme a Equação 1.

$$I.A. = \frac{V \times f \times M \times 56,10}{MA} \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

M = Molaridade nominal do titulante = 0,5 mol/L

V = Volume gasto em mL

F = Fator de correção respectivamente

MA = Massa da amostra.

O índice de saponificação foi determinado pesando 2 g da amostra de CTO e adicionado 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio; a solução alcálica foi fervida sob refluxo por 30 minutos. Após, resfriada foi adicionado 1 mL de indicador fenolftaleína e titulada com ácido clorídrico 0,5 M. Um controle ou teste em branco foi realizado titulando, contra ácido clorídrico 0,5 M, 25 mL de hidróxido de potássio em solução alcoólica. A diferença entre os volumes gastos no item anterior multiplicado por 28 e dividido pelo peso em gramas de óleo é o índice de saponificação.

A análise cromatográfica foi realizada com o objetivo de qualificar e quantificar ácidos resínicos e graxos nas amostras. O equipamento utilizado para caracterização foi um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa

(CG-EM), cromatógrafo de massa HP 5890 série II, equipado com uma coluna capilar Ultra HP-5 (30 m, 0,25 mm de diâmetro interno). Foi utilizado um detector de massa HP 5970.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A tabela 1 apresenta os resultados da análise cromatográfica e dos índices de acidez e de saponificação da amostra de CTO fornecida pela RESITOL. Os dados obtidos para o CTO do Brasil foram 59% de ácidos graxos, 34% de ácidos resínicos e 7% de insaponificáveis, ficando dentro dos limites da literatura. Segundo Koski (2008) e Sales (2007), as quantidades de ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponificáveis no CTO variam, respectivamente, 40 – 60%, 30 – 55% e 1 - 10%.

Tabela 2. Composição do CTO da amostra da RESITOL.

Característica	Brasil
Índice de Acidez (mg KOH/g)	153,0
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	157,0
Ácidos Graxos (%)	59,0
Ácidos Resínicos (%)	34,0
Neutros (%)	7,0

O CTO analisado apresenta índice de acidez e índice de saponificação intermediário em comparação com os dados apresentados na tabela 1.

Em comparação com os dados obtidos na literatura (*vide* Tabela 1), a amostra de CTO analisada apresenta maior quantidade de ácidos graxos e quantidade inferior de insaponificáveis. A variação de composição do CTO influencia na obtenção dos produtos obtidos do seu fracionamento. Os CTO's da Escandinávia, do Canadá e do Brasil, quando submetidos ao fracionamento, podem produzir maior quantidade do TOFA e do Destilados de *Tall Oil*; já os CTO's da Índia e da França podem produzir maior quantidade de Breu. O CTO dos Estados Unidos pode produzir quantidades equivalentes do TOFA e do Destilados de *Tall Oil*, e do Breu. Se o interesse for nos materiais insaponificáveis, os CTO's da Escandinávia e do Canadá são a melhor opção.

CONCLUSÕES:

A amostra de CTO fornecida pela RESITOL Industria Química possui uma composição química muito particular. E esta particularidade comprova o que a literatura descreve que a composição do CTO pode variar, pois são influenciados pela quantidade de extrativos, pela qualidade, idade e espécie da madeira, pelo tempo de estocagem antes do cozimento e pelas condições de solo e clima em que a madeira se desenvolveu. A composição química do CTO determina as aplicações do CTO refinado e o desempenho do processo de fracionamento, bem como as quantidades e qualidades dos produtos obtidos.

REFERÊNCIAS:

1. ALFREDSSEN, G.; FLAETE, P. O.; TEMIZ, A.; EIKENES, M.; MILITZ, H. Screening of the efficacy of tall oils against Wood decaying fungi. **The internacional research group on wood preservation**. IRG/WP 04-30354, 2004.
2. ARO, T.; FATEHI, P. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. **Separation and Purification Technology**, n. 175, p. 469 – 480, 2017.
3. DULF, F. V.; UNGUREŞAN, M.; OROIAN, I.; BELE, C.; MATEA, C. Chromatographic assessment of romanian tal oils fatty acids as feedstocks for biodiesel production. **Research Journal of Agricultural Science**, v. 42, n. 1, 2010.
4. HYVÖNEN, A.; PILTONEN, P.; NIINIMÄKI, J. Tall oil/water – emulsions as water repellents for scots pine sapwood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, n. 64, p. 68-73, 2006.
5. ISENMANN, A. F. **Química a partir de recursos renováveis**. 1 ed., Timóteo-MG, 2012.
6. KOSKI, A. **Applicability of crude tall oil for wood protection**. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Processos e de Engenharia Ambianta - Faculdade de Tecnologia - Universidade de Oulu, Finlândia, 2008.
7. KWON, H. S.; MOON J. H.; LEE U. D.; YOON J. J.; WALSUM G. P. V.; UM B. H. Fractionation and gasification of black liquor derived from kraft pulping. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 34, p. 122–129, 2016.
8. LAPPI, H.; ALÉN, R. Pyrolysis of Tall Oil: Derived Fatty and Resin Acid Mixtures. **International Scholarly Research Network Renewable Energy**, 2012.
9. MAGGE, T. V.; ZINKEL, D. F. Composition of american distilled Tall Oils. **JAOCs**, v. 69, n. 4, 1992.
10. PANDA, Dr. H. **Handbook on tall oil rosin production, processing and utilization**. Asia Pacific Business Press Inc.: Delhi, India, 2013. [[Google Scholar](#)].
11. RAMOS, L. P.; GARCIA, J. N. Tall oil: uma fonte de breu ainda pouco usada no país. **Informativo ARESB**, n. 93, nov. 2007.
12. SALES, H. J. S. Esterificação seletiva para a separação de esteróis, ácidos resínicos e ácidos graxos do resíduo oleoso de madeira (*tall oil*). Instituto de Química - Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. 167 p. **Tese de Doutorado**.
13. TAILOR, S.; KING, J. W. Fatty and resin acid analysis in tail oil products via supercritical fluid extraction-supercritical fluid reaction using enzymatic catalysis. **Journal of Chromatographic Science**, v. 39, p. 269-272, 2001.
14. VÄHÄOJA, P.; PILTONEN, P.; HYVÖNEN, A. NIINIMÄKI; JALONEN, J.; KUOKKANEN, T. Biodegradability studies of certain wood preservatives in groundwater as determined by the respirometric bod oxitop method. **Water, Air and Soil Pollution**, n. 165, p. 313-324, 2005.
15. YAKUSHIN, V.; STIRNA, U.; BIKOVENS, O.; MISANE, M.; SEVASTYANOVA, I.; VILSONE, D. Synthesis and Characterization of Novel Polyurethanes Based on Tall Oil. **Materials Science (MEDŽIAGOTYRA)**, v. 19, n.4, 2013.

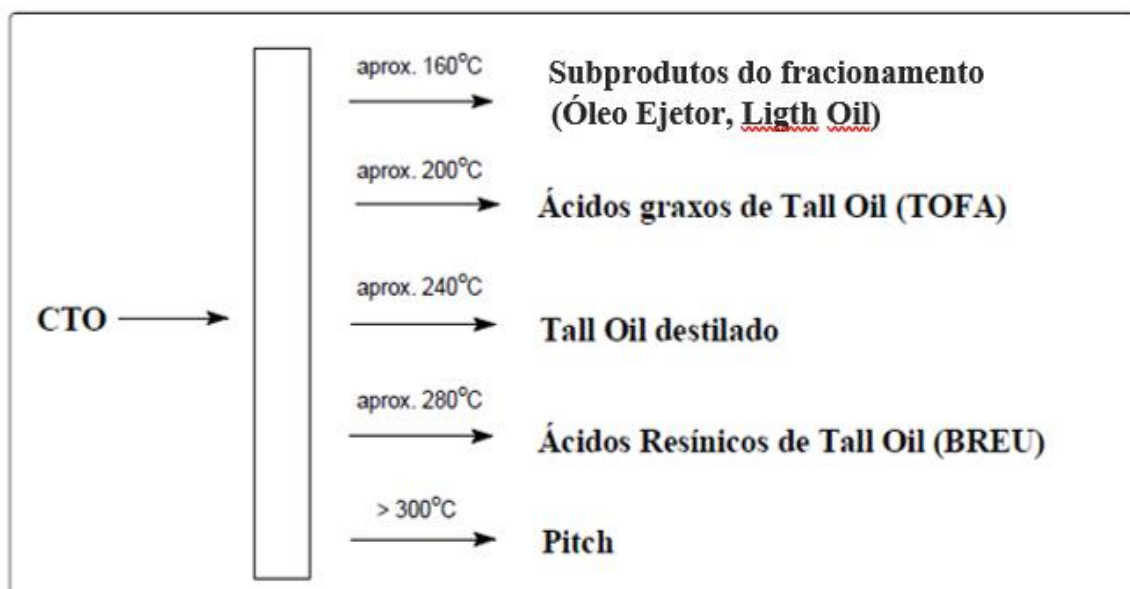


Figura 1. Fracionamento do CTO.

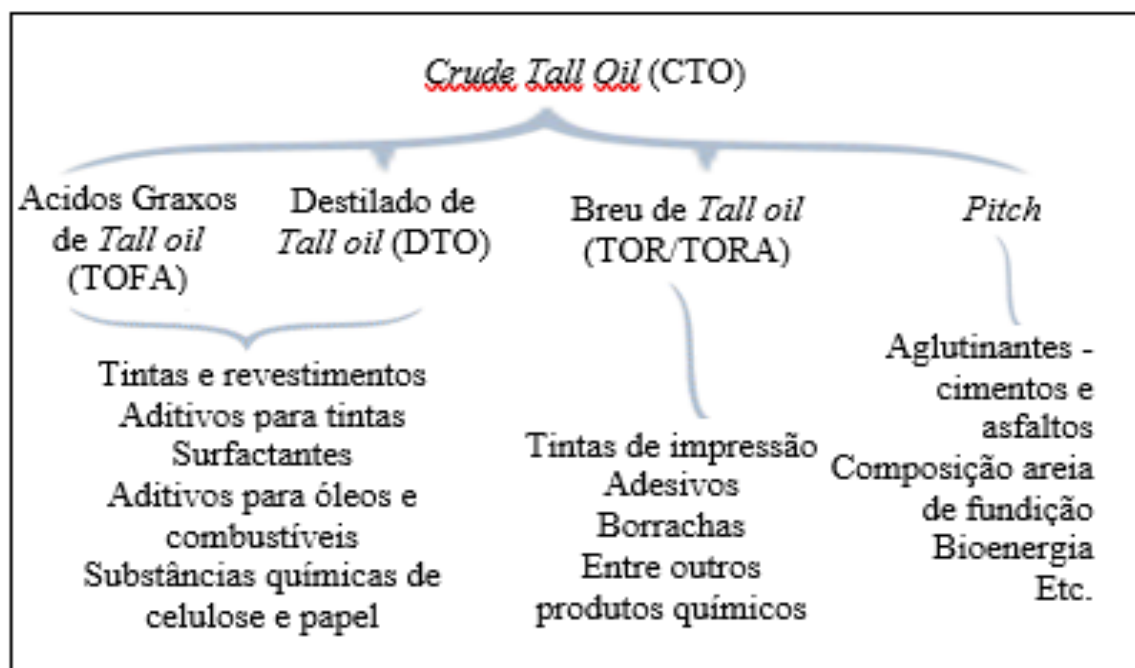


Figura 2. Produtos destilados obtidos do Crude Tall Oil (CTO).

Tabela 1. Composição típica para o CTO (SALES, 2007; PANDA, 2013)

Característica	Escandinávia	Estados Unidos	Canadá	França	Índia
Índice de Acidez (mg KOH/g)	145,0	165,0	140,0	165,0	133,0
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	160,0	172,0	165,0	172,0	153,0
Ácidos Graxos (%)	45,0	45,0	42,0	40,0	34,9
Ácidos Resínicos (%)	30,0	42,0	30,0	50,0	54,7
Neutros (%)	25,0	13,0	28,0	10,0	10,4



CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA CINÉTICA DE SEDIMENTAÇÃO DE REJEITO DA INDÚSTRIA DE MINÉRIO DE FERRO



CHARACTERIZATION AND STUDY OF THE KINETICS OF SEDIMENTATION OF REJECT OF THE IRON ORE INDUSTRY

SANTOS, Jéferson Henrique Melquíades^{1*}; SANTOS, Paulo César Melquíades¹;
VIEIRA, Flaviana Tavares¹; FABRIS, José Domingos²; REIS, Arlete Barbosa^{1,2};
SILVEIRA, João Vinícios Wirbitzki da¹

¹ Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Instituto de Ciência e Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Rodovia MGT 367 - km 583, 5000, Campus JK, Alto da Jacuba, Diamantina - MG, Brasil (fone: +55 38 3532 1200)

² Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, Rodovia MGT 367 - km 583, 5000, Campus JK, Alto da Jacuba, Diamantina - MG, Brasil (fone: +55 38 3532 1200)

* Autor correspondente
e-mail: jefersonhenrique00@hotmail.com

Received 27 December 2017; received in revised form 31 May 2018; accepted 31 May 2018

RESUMO

Atualmente a indústria de mineração exerce um importante papel na geração de riquezas de um país através da exploração dos recursos naturais da terra, sendo em alguns casos, responsável por significativa fração da matriz econômica. Assim como qualquer outra atividade industrial, a mineração impacta negativamente o meio ambiente, o que leva este setor a enfrentar constantemente o desafio de alcançar a sustentabilidade das suas atividades. O estudo objetivou caracterizar o rejeito de minério de ferro buscando viabilidade de reprocessamento e recuperação de água. A amostra de rejeito foi caracterizada utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Energia Dispersiva. Realizou-se estudos da cinética de sedimentação do rejeito a fim de implementar técnicas para recuperação do ferro presente no rejeito e reciclo de água no processamento mineral. Nos ensaios de sedimentação foi possível recuperar aproximadamente 50% de água sem comprometer as operações de transporte do material. Pode-se concluir que o rejeito de minério analisado é composto majoritariamente por Fe e Si respectivamente, evidenciando que o rejeito possui potencial de reprocessamento, e recuperação da água presente no clarificado.

Palavras-chave: Rejeito de mineração, caracterização de minério, reaproveitamento de resíduos.

ABSTRACT

Currently the mining industry plays an important role in the generation of wealth of a country through the exploitation of natural resources of the earth, and in some cases, responsible for a significant fraction of the economic matrix. Like any other industrial activity, mining has a negative impact on the environment, which leads the industry to constantly face the challenge of achieving the sustainability of its activities. The study aimed to characterize the iron ore reject seeking the feasibility of reprocessing and water recovery. The reject sample was characterized using Scanning Electron Microscopy with Dispersive Energy Spectrometer. Studies of the sedimentation kinetics of the tailings were carried out to implement techniques to recover the iron present in the tailings and recycle water in the mineral processing. In the sedimentation tests it was possible to recover approximately 50% of water without compromising the transport operations of the material. It can be concluded that the ore reject analyzed is composed mainly of Fe and Si respectively, showing that the reject has reprocessing potential, and recovery of water present in the clarified.

Keywords: mining rejection, mineral characterization, rejection reuse.

INTRODUÇÃO

Atualmente a indústria de mineração exerce um papel importante na geração de riquezas de um país através da exploração dos recursos naturais, sendo em alguns casos, responsável por significativa parte da matriz econômica (ROMEIRO, 2012; LOPES, 2013; MACHADO, 1998). Conforme levantamento do IBRAM - Instituto Brasileiro de Mineração, a produção mineral brasileira passou de 10 bilhões de dólares em 1994 para 44 bilhões de dólares em 2013, correspondendo por aproximadamente 3% do PIB industrial e 17% das exportações brasileiras (IBRAM, 2015).

O ferro é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, presente na proporção de 4,2%. Entre todos os metais o ferro é o mais produzido e o que mais está presente em nosso cotidiano (VERGARA, 2012; OLIVEIRA et al., 2013, NAVROTSKY et al., 2008). Em inúmeros minerais o ferro apresenta como componente essencial, porém somente os óxidos apresentam grandes concentrações. Os principais minerais que contêm ferro são: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e siderita (FeCO_3) (YELLISHETTY et al., 2010; HIPPERTT et al., 2001; VILELA et al., 2004;). No Brasil, as formações ferríferas compostas de hematita e sílica, denominadas itabiritos, constituem os maiores depósitos de ferro (DNPM, 2013).

O potencial das reservas de minério de ferro no Brasil alcança 29 bilhões de toneladas, situando o País em quarto lugar em relação às reservas mundiais, de 160 bilhões de toneladas. Considerando-se as reservas em termos de teor de ferro, o Brasil assume destaque no cenário internacional, fato este que ocorre devido ao alto teor encontrado nos minérios hematita (60% de ferro), predominante no Pará, e itabirito (50% de ferro), predominante em Minas Gerais (IBRAM, 2011).

Segundo a Conferência das Nações Unidas para o Comércio e o Desenvolvimento (Unctad), o Brasil é o segundo maior produtor de Minério de Ferro. Sua produção em 2010 foi de 372 milhões de toneladas, o que equivale a 15% do total mundial (2,4 bilhões de toneladas) ficando atrás apenas da Austrália. A China, considerando o teor do minério extraído de seu

território, é a quarta maior produtora, com 300 milhões de toneladas (IBRAM, 2011; HIPPERTT et al., 2001; VILELA et al., 2004; YELLISHETTY et al., 2010; ATKINS e JONES, 2001).

No Brasil, os principais estados produtores em 2010 foram Minas Gerais (67%), Pará (29,3%) e outros (3,7%), sendo que as maiores empresas produtoras no Brasil são, VALE (81,7%), SAMARCO (6,6%), CSN (2,9%), MMX (1,03%), NAMISA (0,9%) e outras (6,8%) (IBRAM, 2011; Da SILVA, 2015). Cerca de 99,0% do minério de ferro produzido são utilizados na fabricação de aço e ferro fundido sendo outras aplicações nas indústrias de ferro-liga e cimento. A produção de minério de ferro no Brasil se desenvolve em minas a céu aberto. A lavra é em bancadas com desmonte por explosivos, escavadeiras, carregamento em pás carregadeiras, transporte em caminhões fora-de-estrada. O beneficiamento consiste de britagem, peneiramento, lavagem, classificação, concentração e pelotização (DNPM, 2013).

Segundo Abrão (1987), o processo de lavra e beneficiamento do minério de ferro, gera uma razão de 2:1 entre o produto final e a geração de rejeitos, que são dispostos em barragens e em pilhas estéreis. Assim como qualquer outra atividade industrial, a mineração impacta negativamente o meio ambiente, o que leva este setor a enfrentar constantemente o desafio de alcançar a sustentabilidade das suas atividades (COSTANZI, DANIEL, 2002; SIVAMOHAN, 1985).

Tendo em vista a importância das questões ambientais, hídricas e do suprimento da demanda com relação ao consumo de recursos minerais, o presente trabalho objetivou caracterizar o rejeito de minério de ferro buscando viabilidade de reprocessamento e recuperação de água, por meio da caracterização morfológica do rejeito de minério de ferro pós operação de sedimentação, avaliação da eficiência de recuperação de água no processo de sedimentação e por meio do estudo da cinética de sedimentação do rejeito de minério de ferro.

MATERIAL E MÉTODOS

A amostra de rejeito de minério de ferro

foi obtida da empresa Samarco Mineração S.A. na forma sólida (pó) após secagem, como visto na Figura 1.



Figura 1. Amostra de minério após processo de secagem em estufa a 105°C durante 24 h.

Essa amostra foi utilizada para a realização dos testes de sedimentação em proveta de 4 L. Os estudos de cinética de sedimentação foram realizados nas concentrações de 25%, 37,5% e 50% (massa de soluto/massa de solvente). Os testes foram realizados sem a adição de agentes flocculantes. As massas correspondentes a cada concentração foram colocadas em recipiente cúbico de agitação de 2 L sendo então adicionada água deionizada até o volume necessário para a concentração requerida. A polpa foi homogeneizada através de agitação utilizando-se módulo de agitação PoliControl composto por 6 jarros de acrílico. Posteriormente a homogeneização verteu-se a mistura na proveta de sedimentação descontínua e iniciou-se a marcação do tempo de sedimentação. O deslocamento da interface sólido/líquido se deu com maior velocidade na etapa inicial do teste, chamada de etapa de sedimentação livre, por isso, a altura foi anotada pelo operador em intervalos de tempos pré-estabelecidos, de 1 minuto. Ao final do ensaio, quando a maioria das partículas já sedimentou e ocorre apenas o empacotamento do leito de sólidos no fundo da proveta, percebe-se que a variação de altura da interface se dá muito lentamente, então a partir de 30 min o intervalo de tempo de observação foi aumentado, até ocorrer a estabilidade no valor da altura da região de compactação de sólidos, ou que esta varie muito pouco em um grande

intervalo de tempo. A duração total de cada teste foi de 120 minutos. O pH da solução foi medido em um pHmetro de bancada INSTRUTHERM modelo PH-2000. Ao final do teste uma amostra do líquido clarificado gerado foi coletada para análise de turbidez da mesma, em um turbidímetro portátil da PoliControl modelo AP 2000. Os ensaios foram realizados em triplicata. Um esquema do processo é visualizado na Figura 2.

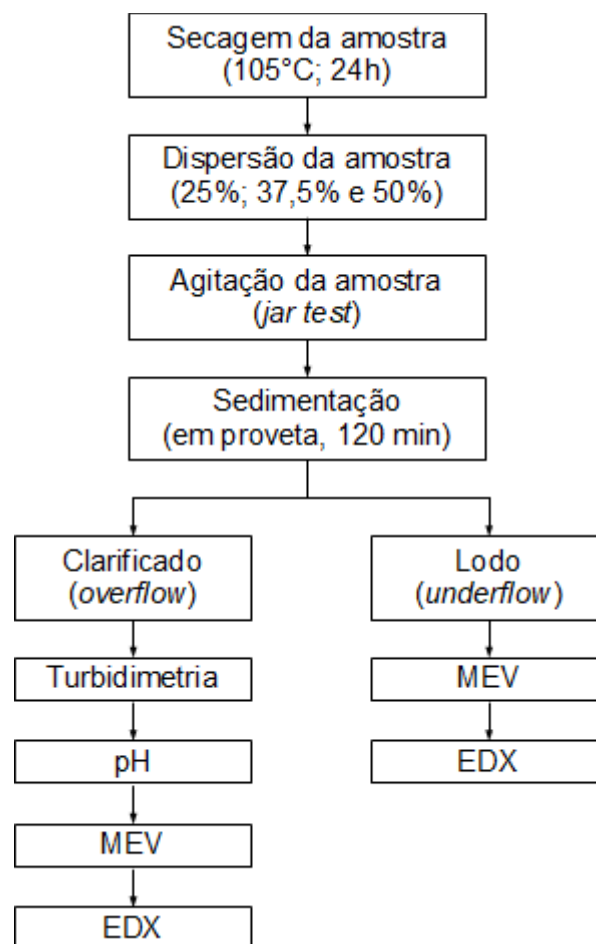


Figura 2. Fluxograma do processo de preparação e caracterização das amostras.

Com base na metodologia de Talmadge-Fitch, por meio de um ensaio de sedimentação em batelada para as condições de projeto desejadas é possível plotar uma curva de sedimentação e obter o ponto crítico da mesma (Z_c , Θ_c). O ponto crítico é determinado traçando-se uma reta tangente à curva de decantação e outra reta tangente a curva de compressão. Essas curvas são separadas pelo ponto crítico, que é também o encontro da bissetriz das duas tangentes com a curva de sedimentação. Uma vez determinado o ponto de cruzamento das duas tangentes, traça-se a tangente passando pelo ponto crítico, conforme apresentado na

Figura 3 (GUIMARÃES, 2010; BURT, 1978; GAUDIN, 1971).

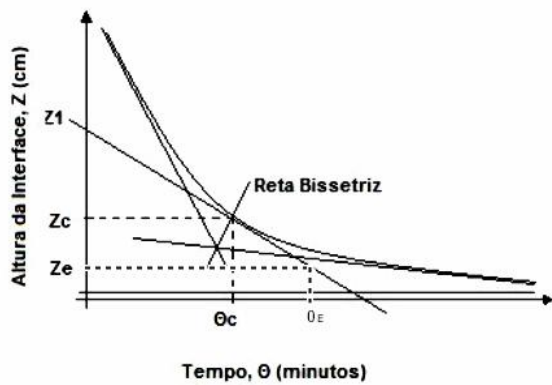


Figura 3. Curva típica de sedimentação, construção gráfica do método de Talmadge-Fitch. Fonte: Adaptada de Foust, 1982.

Por meio do gráfico construído e do ponto crítico definido, identifica-se o tempo do período de espessamento θ_E .

Foram realizadas análises morfológicas e de composição química elementar através de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Energia Dispersiva utilizando-se Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN modelo VEGA 3 com Espectrômetro de Energia Dispersiva acoplado. As medições de EDX foram feitas em seis pontos diferentes, escolhidos aleatoriamente, das micrografias do lodo e do clarificado. Destes pontos, foi realizado a medição do percentual mássico das composições e realizado uma média da quantidade proporcional de Fe e Si contido nas amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na Figura 4 estão apresentados os resultados de sedimentação do rejeito de minério de ferro para as distintas concentrações (25 %, 37,5 % e 50 % (m/m)).

Conforme apresentado na Figura 2 os resultados obtidos para os períodos de espessamento pelo método de Talmadge-Fitch, onde obteve-se os seguintes períodos de espessamento: 22 min, 40 min, 80 min para as concentrações de (25%, 37,5% e 50 (m/m)) respectivamente. Observou-se que quanto maior a concentração de rejeito maior o tempo necessário para o espessamento. Foi possível obter uma recuperação de água de 50%, 39% e 29% para as concentrações iniciais de (25%, 37,5% e 50% (m/m)) respectivamente. Os

resultados obtidos para a turbidez do clarificado estão apresentados conforme Tabela 1.

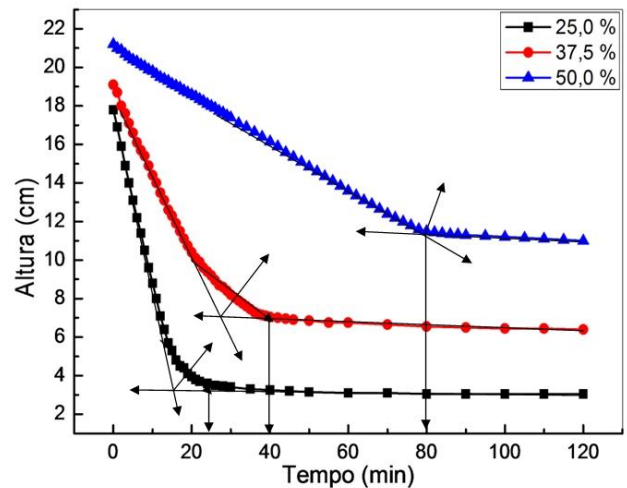


Figura 4. Resultados obtidos nos ensaios de sedimentação descontínua para distintas concentrações do rejeito.

Tabela 1. Resultados obtidos para a turbidez do clarificado.

Concentração % (m/m)	Turbidez (NTU)
25,0	69
37,5	112
50,0	100

Nas Figuras 5 e 6 são apresentadas as imagens de MEV para o lodo obtidas em ampliações de 67 e 10.000 vezes e para o clarificado 60 e 10.000 vezes.

Analisando as imagens obtidas por MEV observa-se que as partículas possuem diâmetro médio de aproximadamente 100 μm . No clarificado observa-se partículas levemente menores e menos regulares, o que sugere a presença de material orgânico.

Maiores ampliações permitem verificar um material mais homogêneo no clarificado, característica esta que provavelmente se deve ao fato de o clarificado possuir menor variabilidade em sua composição.

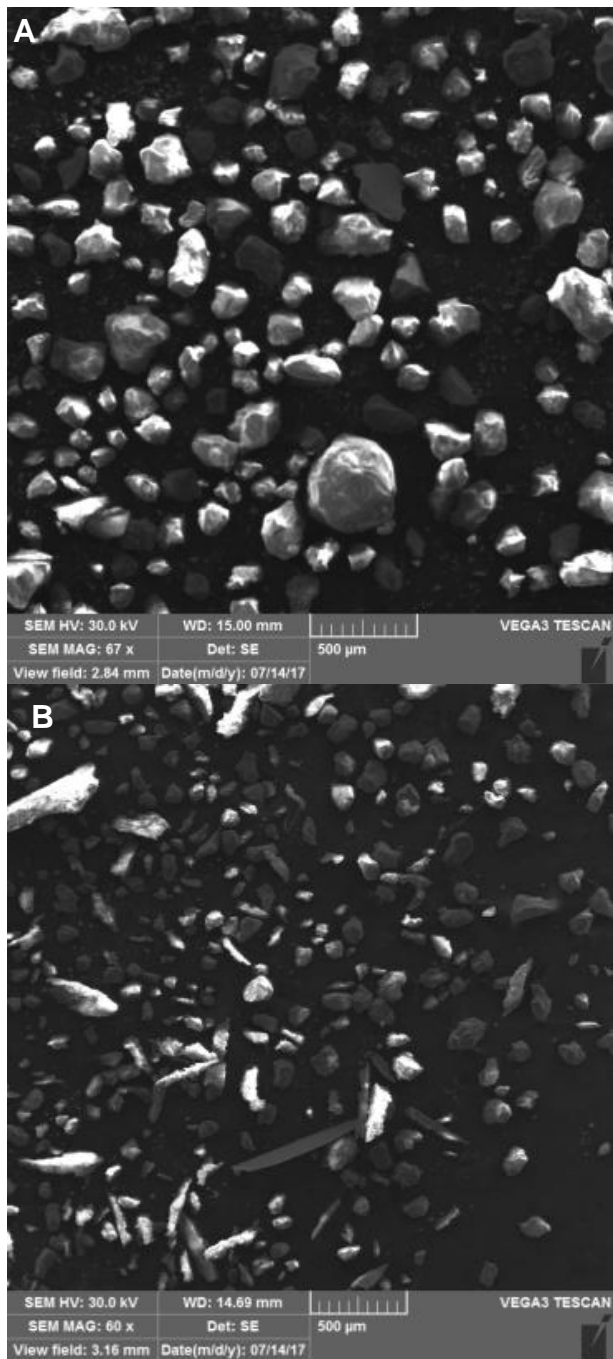


Figura 5. Imagens de MEV para (A): lodo e (B): clarificado nas ampliações de 67 e 60 vezes respectivamente.

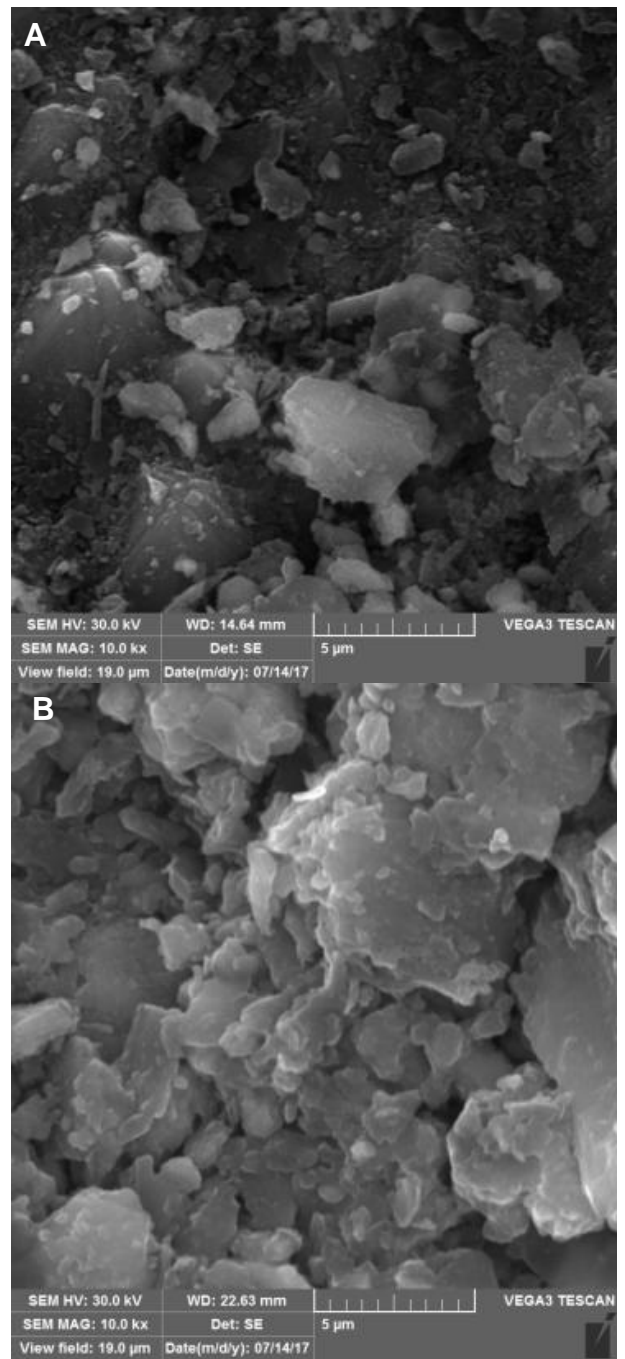


Figura 6. Imagens de MEV para (A): lodo e (B): clarificado ampliado 10000 vezes.

Os resultados obtidos na análise de EDX para o lodo e o clarificado estão apresentados nas Tabelas 2 e 3 respectivamente, onde observa-se variações na composição do material particulado que permanece em suspensão no clarificado em relação ao lodo. Enquanto que no clarificado encontrou-se uma média de 3,15:1 (p/p) de Ferro em relação ao Silício (Fe:Si), no lodo essa proporção caiu para 0,13:1 (p/p). Entretanto, ambos apresentam bastante variabilidade nos resultados.

Tabela 2. Resultados obtidos na análise de EDX para o lodo.

Elemento	% em massa
O	54,18
Al	0,58
Si	40,45
Ca	0,04
Fe	4,75
<i>Total</i>	<i>100,00</i>

Tabela 3. Resultados obtidos na análise de EDX para o clarificado.

Elemento	% em massa
O	52,87
Al	4,52
Si	9,74
Ca	3,85
Fe	29,02
<i>Total</i>	<i>100,00</i>

CONCLUSÕES:

Nos ensaios de sedimentação foi possível recuperação de aproximadamente 50 % de água sendo que para tal recuperação não foi comprometido as operações de transporte do material. Pode-se concluir que o rejeito de minério analisado é composto majoritariamente por Fe e Si respectivamente, evidenciando que o rejeito possui potencial de reprocessamento para a recuperação do ferro através de operações de separação magnética do lodo obtido na sedimentação e recuperação da água presente no clarificado através de operação de flotação.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à UFVJM, FAPEMIG, CAPES, CNPq e ao LMMA financiado pela FAPEMIG (CEX-112-10), SECTES/MG e RQ-MG (FAPEMIG: CEX-RED-00010-14).

REFERÊNCIAS:

1. INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações sobre a economia mineral brasileira 2015.** Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/0005415.pdf>> Acesso em junho de 2017.
2. IBRAM - Instituto Brasileiro de Mineração. **Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira.** 6ª edição. 2011. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/0001455.pdf>> Último acesso em 23/07/2017.
3. DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. **Ferro/Aço.** 2013. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-1-2013-minerio-de-ferro-e-aco>> Último acesso em 23/07/2017.
4. ABRÃO, P.C. **Sobre a deposição de rejeitos de mineração no Brasil.** Rio de Janeiro, 1987.
5. GUIMARÃES, F. A. G. **Revisão nos métodos de dimensionamento de espessadores e comparação dos modelos industriais.** Dissertação de Mestrado. 221 f. 2010. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG-MG), 2010.
6. FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSON, L. B. **Princípios das Operações Unitárias.** 2ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 560 p.
7. Romeiro, A. R. Desenvolvimento sustentável: uma perspectiva econômico-ecológica. **Estudos Avançados**, vol.26, n.74, pp.65-92, 2012.

8. Lopes, R. T. R. **Mineração e Desenvolvimento: uma análise da maldição dos recursos naturais para os estados brasileiros.** Dissertação de Mestrado. UNESP, 2013.
9. MACHADO, I.F. Indústria mineral. **Estudos Avançados**, vol.12, n.33, São Paulo, 1998.
10. VERGARA, J. E. **Aplicabilidade dos Rejeitos de Mineração de Ferro para Utilização em Filtros de Barragens.** Dissertação de Mestrado. Brasília-DF, 2012.
11. YELLISHETTY, M., RANJITH, P. G., THARUMARAJAH, A. Iron ore and steel production trends and material flows in the world: Is this really sustainable? **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 1084-1094, 2010
12. HIPPERTT, J., LANA, C., TAKESHITA, T. Deformation partitioning during folding of banded iron formation. **Journal of Structural Geology**, v. 23, p. 819-834, 2001.
13. VILELA, R. A., MELO, R. J., COSTA, T. A. V., LAGOEIRO, L. E., VARAJÃO, C. A. C. Petrografia do minério hematita compacta da mina de Tamanduá (Quadrilátero Ferrífero, MG), **Revista Escola de Minas**, v. 57, n. 3, p. 157-164, 2004.
14. OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.
15. NAVROTSKY, A., MAZEINA, L., MAJZLAN, J. Size-Driven Structural and Thermodynamic Complexity in Iron Oxides. **Science**, v. 319, p. 1635, 2008.
16. Da SILVA, L. A. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA E DE FERRO ZEROVALENTE SINTETIZADAS A PARTIR DE CLORETO FÉRRICO.** Tese de Doutorado. UFSC: Florianópolis, 2015
17. COSTANZI, R. N., DANIEL, L. A., "Estudo de tratamento dos efluentes de uma fábrica de papel para imprimir visando o reúso por flotação e sedimentação", **Engenharia Sanitária e Ambiental**, p.156-160, 2002.
18. SIVAMOHAN, R.; FORSSBERG, E. Principles os spiral concentration. **International Journal of Mineral Processing**, vol.15, p.173-181, 1985.
19. BURT, R. O. A study of the effect of deck surface and pulp pH on the performance of a fine gravity concentrator. **International Journal of Mineral Processing**, vol. 5, p. 39-44, 1978.



POLARIZABILIDADES ELETRÔNICAS DO ACETATO DE URANILA DIHIDRATADO $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA

ELECTRONIC POLARIZABILITIES OF DIHYDRATED URANYL ACETATE $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ IN AQUEOUS SOLUTION

Lima, Francisco José Santos*; Costa, Luiz Henrique Medeiros da; Silva, Ademir Oliveira da

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Faculdade de Química, Departamento de Química Ambiental,
Av 23 de maio, 8902, cep 23456-009, Natal – RN, Brasil

* *Autor correspondente*
e-mail: limafjs@yahoo.com

Received 12 March 2018; received in revised form 30 May 2018; accepted 14 June 2018

RESUMO

Estudos eletrônicos em sistemas moleculares têm sido utilizados para avaliar a possibilidade de melhoramentos na eficiência em processos físico-químicos de interesse em dispositivos eletrônicos. Temos estudado sistemas complexos moleculares protótipos, em nossa área de pesquisa, especialmente envolvidos em transferência de elétrons intra- e intermoleculares. Neste trabalho, realizamos o registro espectral do acetato de uranila dihidratado, em solução aquosa, para caracterizar suas propriedades espectrais, referente a deformação da configuração eletrônica, frente a incidência de radiação uv-visível, com a finalidade de funcionalizar as propriedades espectrais do urânio, pela inserção de espécies doadoras de pares de elétrons. Para isso avaliamos as polarizabilidades eletrônicas, pelo uso do programa POLAZ-F2.

Palavras-chave: Polarizabilidades eletrônicas, acetato de uranila, força do oscilador.

ABSTRACT

Electronic studies in molecular systems have been used to evaluate the possibility of improvements in the efficiency of physicochemical processes of interest in electronic devices. We have studied complex molecular systems prototypes in our research area, especially involved in intra- and intermolecular electron transfer. In this work, we performed the spectral recording of uranyl acetate dihydrate in aqueous solution to characterize its spectral properties, related to the deformation of the electronic configuration, against the incidence of uv-visible radiation, in order to functionalize the spectral properties of uranium, by the insertion of donor species of electron pairs. For this we evaluate the electronic polarizabilities, by the use of the program POLAZ-F2.

Keywords: Electronic polarizability, uranyl acetate, oscillator strength.

INTRODUÇÃO

Em termos gerais, a polarizabilidade de uma molécula está associada à capacidade de deformação de sua nuvem eletrônica pela influência de um campo elétrico externo. Assim átomos ou moléculas maiores tendem a ser mais facilmente polarizáveis. A polarizabilidade, de certa forma, é uma medida da extensão que uma carga eletrônica em uma molécula pode ser deslocada, pela presença de um agente externo, podendo ser um átomo vizinho, uma molécula adjacente, um campo elétrico/magnético, ou a radiação eletromagnética (ATKINS, 1991; KAUZMANN, 1957).

Quando um campo elétrico é aplicado a um átomo ou uma molécula a distribuição eletrônica é modificada e a geometria molecular é distorcida. A polarizabilidade eletrônica é uma propriedade que avalia a redistribuição eletrônica de uma molécula, quando interage com a radiação eletromagnética e ocorre uma transição eletrônica, ocasionando uma distorção de sua nuvem de elétrons, podendo ser avaliada através do registro do espectro eletrônico de espécies opticamente ativas, pelo uso da força do oscilador e da frequência da transição, envolvendo as expressões:

i) Para a polarizabilidade em fase,

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 M_e} \sum \frac{P_{ok}(v_{ok}^2 - v^2)}{(v_{ok}^2 - v^2)^2 + 4v'^2 v^2}$$

e ii) a polarizabilidade fora-de-fase,

$$\alpha' = \frac{2vv'}{v_{ok}^2 - v^2} \alpha,$$

conforme metodologia já discutida na literatura (VICENTINI et al., 1995; LIMA et al., 1998).

O sistema químico estudado neste trabalho é um composto de urânio ligado a dois íons acetatos e duas moléculas de água que se apresenta sob a forma de um pó fino de coloração amarelada e que possui estequiometria $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$, para o qual foi registrado o espectro uv-visível em solução aquosa. Na Figura 01 é possível observar a modelagem molecular do composto concordante com a literatura pesquisada e publicada (COSTA et al., 2015).

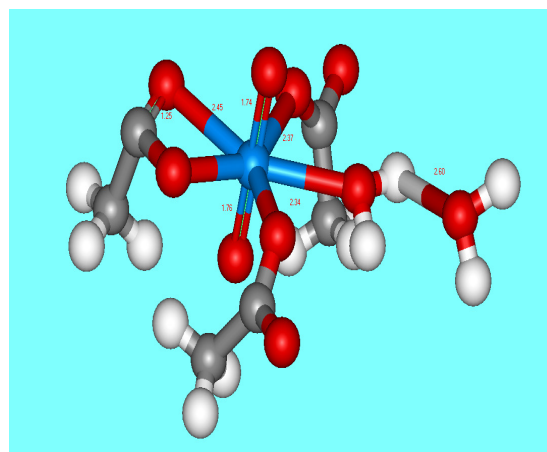
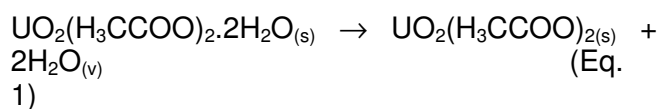


Figura 01 - Modelagem molecular do acetato de urânio dihidratado.

Estudos prévios de decomposição térmica em atmosfera de ar mostraram que este composto é estável termicamente até 80 °C (CLOUGH, et al., 1969; HOWATSON and GREV, 1975; COSTA et al., 2015), donde começa a se decompor em frações moleculares que são consistentes com as seguintes atribuições:

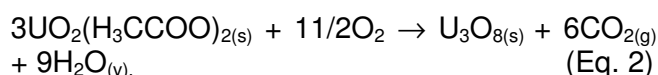
1ª Etapa (84 – 163 °C)

Perda de massa de 7,982 % atribuída à saída de 2 moléculas de água, Equação 1.



2ª Etapa (200 – 395 °C)

Perda de massa de 24,503 % atribuída à decomposição de 2 mols de íons acetatos, Equação 2.



finalizando com 67,515% de resíduo que é concordante teoricamente com a estequiometria do óxido de urânio $U_3O_8(s)$ proposto, conforme a literatura (COSTA et al., 2015).

PARTE EXPERIMENTAL

A partir do composto $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (MERCK), que foi investigado pelo nosso grupo de pesquisa, foi

preparada uma solução aquosa de concentração $0,1990 \text{ mol L}^{-1}$, medida sua condutância molar a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em banho termostático através de um Condutivímetro QUIMIS Q-405, em seguida verificado o índice de refração desta solução e posteriormente, registrado o espectro de varredura uv-visível entre 200-750 nm, em um equipamento UV-VIS SPECTROPHOTOMETER SHIMADZU 1650PC, com duplo-feixe, e precisão de absorbância de $\pm 0,004$ e comprimento de onda de $\pm 0,3 \text{ nm}$, que permite varreduras entre 190 – 1100 nm. A Figura 02 ilustra o espectro do acetato de urânio dihidratado. Após o registro dos espectros foram calculados a força do oscilador e os baricentros da transição pelos métodos de Drago, Figs e Simpson conforme descrito na literatura (LIMA *et al.*, 2014). Em seguida, pelo uso destes cálculos preliminares, foram então avaliadas as polarizabilidades eletrônicas estática e dinâmicas pelo uso do programa POLAZ-F2, idealizado para este propósito, donde os dados de entrada são valores de força do oscilador f e o baricentro das frequências das transições ν , que podem ser visualizados na Tabela 01.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As avaliações das polarizabilidades estáticas e dinâmicas em fase e fora-de-fase, foram obtidas a partir do programa POLAZ-F2 e pelo espectro de absorção do acetato de urânio em solução aquosa, que apresentaram duas transições e que foram atribuídas ao íon urânio UO_2^{2+} como (1) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{1u}$ (ou $^3\Pi_{1u}$) e (2) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{2u}$ (ou $^3\Pi_{2u}$), sendo estas modificadas pelo ambiente químico, segundo o que orienta a literatura (McGLYNN and SMITH, 1961). Os cálculos das polarizabilidades foram realizados através dos dados espectrais previamente obtidos e o espectro e parâmetros espectrais estão mostrados na Figura 02 e Tabela 01, conforme a literatura (LIMA *et al.*, 2008). Observa-se que o espectro mostra um ombro em torno de 410 nm, seguido de um pico em 430 nm que decai e outras transições de menores intensidades vão aparecer entre 460 e 520 nm.

O gráfico do comportamento das polarizabilidades estática e dinâmicas e seus respectivos valores, estão descritos na Figura 03 e Tabela 02, para o composto estudado neste trabalho.

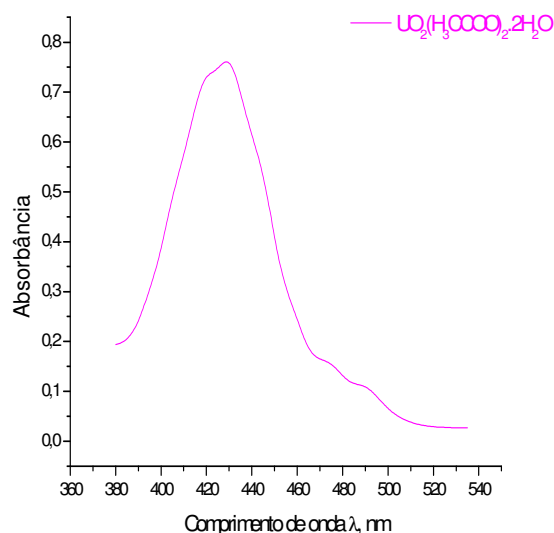


Figura 02 – Espectro eletrônico para o $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em solução aquosa de concentração $0,1990 \text{ mol L}^{-1}$ (LIMA *et al.*, 2008)

Tabela 01 – Propriedades espectrais do $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (LIMA *et al.*, 2008)

Intervalo espectral (nm)	$\int A(\sigma)d\sigma$ (cm^{-1})		
	Gaussiana	Simpson	
380 – 528	2198,3	2416,924	
	Força do Oscilador (f)		
	Drago ($\times 10^{-5}$)	Figgs ($\times 10^{-5}$)	SIMP2FOS ($\times 10^{-5}$)
	5,082	4,772	4,416

$\int A(\sigma)d\sigma$ - Coeficiente de absorção integrado
 f - Força do oscilador – adimensional

As polarizabilidades obtidas para o acetato de urânio dihidratado em solução aquosa, foram da ordem de $5,835 \times 10^{-28} \text{ cm}^3$ para a estática e de $\pm 1,061 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ e $2,121 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ para as dinâmicas, e obtiveram valores próximos de alguns sistemas complexados de lantanídeos com ligantes neutros, já estudados por nosso grupo (LIMA *et al.*, 2008), que originaram magnitudes em torno de 1 a $5 \times 10^{-28} \text{ cm}^3$ (para α estáticas) e $\pm 0,2$ a $\pm 1,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ e 0,4 a $2,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ (para α dinâmicas), em sistemas complexos de percloratos de érbio e de neodímio, respectivamente, com a MMNO (metilmorfolina-N-óxido) (LIMA *et al.*, 2008).

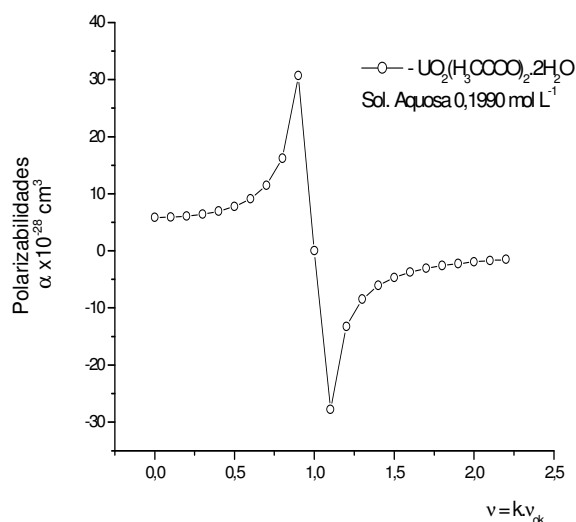


Figura 03 – Polarizabilidades eletrônicas para o $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em solução aquosa de concentração 0,1990 mol L^{-1} .

Tabela 02 – Polarizabilidades estática e dinâmicas em fase e fora-de-fase para o $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em solução aquosa de concentração 0,1990 mol L^{-1} .

Transições UO_2^{2+} (atribuição)	α_{est} $\times 10^{-28}$ cm^3	$\alpha_{\text{máx}}$ $\times 10^{-20}$ cm^3	$\alpha_{\text{mín}}$ $\times 10^{-20}$ cm^3	α' $\times 10^{-20}$ cm^3
(1) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow$ $^3\Delta_{1u}$ (ou $^3\Pi_{1u}$)	5,835	1,061	-1,061	2,121
(2) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow$ $^3\Delta_{2u}$ (ou $^3\Pi_{2u}$)				

α_{est} - Polarizabilidade estática ($\times 10^{-28} \text{cm}^3$);
 $\alpha_{\text{máx}}$ - Polarizabilidade máxima ($\times 10^{-20} \text{cm}^3$);
 $\alpha_{\text{mín}}$ - Polarizabilidade mínima ($\times 10^{-20} \text{cm}^3$);
 α' - Polarizabilidade fora-de-fase ($\times 10^{-20} \text{cm}^3$).

Segundo alguns pesquisadores (CARNAL, *et al.*, 1965; HESLOP *et al.*, 1973; MOELLER, 1975; THOMPSON, 1979; HUHEY, 1983; GREENWOOD *et al.*, 1986; HART, 1987; COTTON *et al.*, 1988), é conhecido que os elementos actinídeos (An) possuem um caráter mais covalente nas ligações do que nos lantanídeos (Ln), devido os primeiros possuírem seus orbitais de valência mais externos e propensos à sobreposições orbitais. Diferentemente dos Ln, estes possuem seus orbitais de valência $4f^N$ mais internos, e por isso

mais protegidos do ambiente químico, por orbitais mais externos e não ligantes $5s^2$ e $5p^6$. Devido a isto as magnitudes de polarizabilidades apresentadas pelos sistemas complexos com lantanídeos são justificadas pela natureza da complexação do ligante neutro na esfera de coordenação do cátion metálico, proporcionando uma maior interação relativa com o campo ligante e ocasionando, por conseqüência, uma polarizabilidade maior nos íons lantanídeos, quando estes são comparados com os mesmos íons de lantanídeos complexados apenas aos contra-cátions derivados dos ácidos formadores de seus sais precursores. Estes valores chegam a ser comparáveis com os sistemas moleculares contendo íons actinídeos, sem a influência de espécies ligantes neutras doadoras de elétrons, na esfera de coordenação destes, a exemplo do resultado deste trabalho, devido a sua preferência pela natureza covalente nas ligações, que revelaram valores da ordem de 2,2 a 3,6 %, para o parâmetro de Sinha δ , (LIMA *et al.*, 2014), e por isso observa-se uma maior facilidade na deformação da nuvem eletrônica do elétron mais ativo fonicamente, nos sais contendo íons actinídeos.

Apesar de FORTIER e HAYTON, afirmarem que o íon uranil UO_2^{2+} é uma espécie molecular bastante estável, possuindo uma geometria linear $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ e ligações U-O curtas, o que confirmaria que os dois ligantes oxo seriam praticamente inertes à troca e por isso resistentes a funcionalização, alguns autores, inclusive os próprios, sugerem que essas afirmativas, embora não sejam negadas, necessitam de reavaliações (FORTIER, HAYTON, 2010), e é exatamente o que apresentamos neste trabalho, através destas evidências empíricas fundamentadas para a real disponibilidade destes e de outros sistemas químicos similares que se encontram periodicamente em estudos (SILVA *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2018).

CONCLUSÕES:

Observamos que as polarizabilidades para este sistema é da ordem de alguns complexos de lantanídeos, quando estão complexados a ligantes doadores de pares de elétrons. Esperamos que complexado a ligantes orgânicos neutros, possam elevar a deformação da nuvem eletrônica em aproximadamente dez vezes, evidenciando que a polarizabilidade é

aumentada em sistemas covalentes com orbitais de fronteiras mais externos, como é o caso dos actinídeos e elementos de transição d. Isto é uma forte evidência que um aumento significativo nas polarizabilidades em sistemas inorgânicos, pode tornar possível melhoramentos substanciais de eficiência em dispositivos eletro-eletrônicos e este tem sido alvo dos esforços de vários grupos de pesquisas no mundo, visando a funcionalização de sistemas químicos promissores.

AGRADECIMENTOS:

Os autores são gratos ao PIBIC-PIBIT/PROPESQ/UFRN/CNPq, pelo incentivo à pesquisa em química fundamental e aplicada.

REFERÊNCIAS:

1. ATKINS, P. W. , 1991 - Quanta. 2ed. New York: Oxford University Press, 434p.
2. CARNALL, W. T. FIELDS, P. R. AND WYBOURNE, B. G., 1965 - Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} - J. Chem. Phys., 42, 3797-806.
3. CLOUGH, P. S.; DOLLIMORE, D. and GRUNDY, P. - The thermal decomposition of uranyl acetate, J. inorg. nucl. Chem., 1969, 31, 361-370
4. COSTA, L. H. M.; LIMA, F. J. S.; SILVA, A. O., 2015 - Estudo Térmico e Estereoquímico do Acetato de Urânio Dihidratado, – Periódico Tchê Química, 12 (23), 66-73
5. COTTON, F. A. and WILKINSON, F. R. S., 1988. - Advanced Inorganic chemistry. A comprehensive text. - 5a Ed., Ch.20, 955-79 (Ln) e Ch. 21, 980-1017 (An), wiley-Interscience Publication, New York,
6. FORTIER, S. and HAYTON, T. W., 2010 - Oxo Ligand Functionalization In The Uranyl Ion (UO_2)²⁺ - Coordination Chemistry Review, 254, 197-214.
7. GREENWOOD, N. N. AND EARNSHAW, A., 1986 - Chemistry of The Elements - Ch.20, 1102-10, 3a Ed., Pergamon Press, Printed in Great Britain.
8. HART, F. A., 1987 - Scandium, Yttrium and The Lanthanides - Comprehensive Coordination Chemistry - Ed. Sir Geoffrey Wilkinson, F. R. S. - 1a Ed., Vol. 3 - Main Group Early Transition Elements, Ch. 39, 1059-1127, Pergamon Press, 1a Ed., Oxford, England.
9. HESLOP, R. B. ET ROBINSON, P. L., 1973 - Chemie Inorganique, Ch.32, 648-56 (Ln) e Ch.33, 657-74, (An) - Flammarion, printed in France.
10. HUHEY, J. E. ,1983 - Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity - Ch.16, 795-820, 3a Ed., Harper International 1st Ed., New York.
11. HOWATSON, J. and GREV, D. M. - Crystal and Molecular Structure of Uranyl Acetate Dihydrate, J. inorg. Nact Chem., 1975, 37, 1933-1935.
12. KAUZMANN, W., 1957 - Quantum Chemistry. New York: Academic Press. Inc., 744p.
13. LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G.; ASSIS, E. F., 1998 - Static and Dynamic Polarizability in Hypersensitive Transitions on Lanthanide Picrate Compounds. An. Assoc. Bras. Quím., v.47, p.164-169.
14. LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G. and SANTOS, V. D., 2008 - Polarizabilidades Eletrônicas de Íons de Terras Raras em Complexos de $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3(\text{MMNO})_6$ e $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3(\text{MMNO})_6$ em Solução - Periódico Tchê Química, 5, (9), 38-43.
15. LIMA, F. J. S.; COSTA, L. H. M.; SILVA, A. O., 2014 - Estudos Espectroquímicos do Íon UO_2^{2+} Coordenado no Acetato de Urânio $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Periódico Tchê Química, 11, (22), 33-46.
16. LIMA, S. G. M.; LIMA, F. J. S.; PEREIRA, F. C. e CRUZ, T. J. T., 2017 - Modelagem Molecular, Medidas Condutimétricas e Espectros Uv-Vis do Ácido Ascórbico para Formação de Sistemas Químicos Complexos – Trabalho apresentado na CIENTEC – XXIII SEMANA DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E CULTURA, 25 a 27 de outubro, Natal- RN.
17. LIMA, F. J. S.; COSTA, L. H. M. da; SILVA, A. O. da, PEREIRA, F. C., 2018 - Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Uv-Vis para os Ligantes Quinolina-N-Óxido, Nicotinamida-N-Óxido e 2,2-Dithiobispiridina-N-Óxido - Periódico Tchê Química, 15, (29), 164-170.
18. McGLYNN, S.P. and SMITH, J. K., 1961 – The Electronic Structure, Spectra and Magnetic Properties Of Actinyl Ions. Part I. The Uranyl Ion, J. Mol. Spectroscopy, 6, 164-187.
19. MOELLER, T., 1975 - The Chemistry of

- The Lanthanides - Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.4, Ch.44, 1-101, Pergamon Press.
20. SILVA, J. L. C., LIMA, F. F. S. e SILVA, A. O. da, 2017 - Modelagem Molecular e Avaliação Das Propriedades Térmicas, Condutimétricas e Espectrais em Sistemas Químicos Promissores – Trabalho apresentado na CIENTEC – XXIII SEMANA DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E CULTURA, 25 a 27 de outubro, Natal- RN.
 21. THOMPSON, L. C., 1979 - Complexes - Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, V.3, Ch. 25, 209-97.
 22. VICENTINI, G. e LIMA, F. J. S., 1995 - Polarizabilidades Estáticas e Dinâmicas em Transições Hipersensitivas de íons Lantanídeos - I. An. Assoc. Bras. Quím., v.44, p.41-45.



SUSTENTABILIDADE RELATIVA DOS ECOSISTEMAS TRANSFRONTEIRIÇOS DE ALTAIE



RELATIVE SUSTAINABILITY OF THE ALTAI TRANSBORDER ECOSYSTEMS

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭКОСИСТЕМ ТРАНСГРАНИЧНЫХ ТЕРРИТОРИЙ АЛТАЯ К ВНЕШНИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

ZHURAVLEVA, Olga V.¹; SUKHOVA, Maria G.^{2,3*}; KARANIN, Andrey V.⁴; MALKOV, Peter Yu.⁵

¹Gorno-Altai State University (GASU), Department of Geoecology, Chemistry and Nature Management
1 Lenkin Str., ZIP code 649000, Gorno-Altai – Russian Federation
(phone: +79609682085)

^{2,4}Gorno-Altai State University (GASU), Department of Geography
1 Lenkin Str., ZIP code 649000, Gorno-Altai – Russian Federation
(phone: +79136951364)

³Institute of Water and Environmental Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science,
Laboratory of Landscape Water and Ecological Researches and Environmental Management
1 Molodezhnaya Str., ZIP code 656038, Barnaul – Russian Federation
(phone: +79139998604)

⁵Gorno-Altai State University (GASU), Department of Biology and Chemistry
1 Lenkin Str., ZIP code 649000, Gorno-Altai – Russian Federation
(phone: +79139907511)

* *Corresponding author*
e-mail: mar_gs@ngs.ru

Received 06 June 2017; received in revised form 30 November 2017; accepted 15 June 2018

RESUMO

Os complexos montanhosos naturais do território transfronteiriço de Altai são um objeto único de estudos sobre a sua durabilidade contra um impacto externo, uma vez que representam uma complexa estrutura em mosaico. Os autores utilizaram uma característica integrante como fator de avaliação, o que permitiu determinar a durabilidade da cobertura do solo. Primeiro, a camada do rio foi convertida no padrão de varredura. Em seguida, todas as características foram traduzidas em valores relativos. Durante a pesquisa, estabeleceu-se que os ecossistemas formados em terrenos com declives acentuados eram mais suscetíveis a fenômenos naturais adversos. Foi descoberto que a paisagem é uma unidade ideal para determinar a durabilidade dos ecossistemas. O artigo fornece resultados de uma avaliação integral do grau de durabilidade ecológica do ecossistema contra um impacto externo.

Palavras-chave: Sustentabilidade, ecossistemas, estimativa integral, Altai.

ABSTRACT

Mountainous natural complexes of Altai cross-border territory is a unique object of studies into their durability against an external impact since they represent a complex mosaic structure. Authors used an integral characteristic as an assessment factor, which allowed to determine the durability of their soil cover. First, the river layer was converted into the scanning pattern. Next, all characteristics were translated into relative values. During the research, it was established that those ecosystems that formed on terrain consisting of steep slopes were more susceptible to adverse natural phenomena. It was discovered that the landscape is an optimal unit for determining the durability of ecosystems. The article provides results of an integral assessment of the

degree of ecosystem's ecological durability against an external impact.

Keywords: sustainability, ecosystems, integral estimate, Altai.

АННОТАЦИЯ

Высокогорные природные комплексы трансграничной территории Алтая являются уникальным объектом для изучения их устойчивости к внешним воздействиям, так как представляют собой сложную мозаичную структуру. Авторами, в качестве оценочного показателя, была использована интегральная характеристика, которая позволила определить устойчивость почвенного покрова. На первом этапе, слой рек был преобразован в растровый слой. Далее все характеристики были переведены в относительные величины. В процессе исследования было установлено, что те экосистемы, которые сформировались на круто-склонных ландшафтах более подвержены воздействию неблагоприятных природных явлений. Обнаружено, что ландшафт является оптимальной единицей определения устойчивости экосистем. В статье приведены результаты интегральной оценки степени экологической устойчивости экосистем к внешним воздействиям.

Ключевые слова: экологическая устойчивость, экосистемы, интегральная оценка, Алтай.

INTRODUCTION

One of the geo-ecologic tasks that remain relevant over the last decades is the study of the technogenic processes' effect on the natural landscapes and the reactive self-compensation of the biogeocoenosis (Dmitriev, 2010; Chapin *et al.*, 2010; Wu, 2013; Peterseil *et al.*, 2004). The definition of the sustainability criteria is highly important to define various changes in the conditions of anthropogenic influence on the natural complexes (Frohn and Lopez, 2017; Bell and Morse, 2012; Morelli, 2011; Renetzeder *et al.*, 2010; Paoletti, 1999).

By sustainability, we mean the capacity of an ecosystem to maintain its structure and functions under the influence of both internal and external factors (Dmitriev, 2010; Chapin *et al.*, 2010; Wu, 2013; Peterseil *et al.*, 2004; Frohn and Lopez, 2017; Bell and Morse, 2012; Morelli, 2011; Renetzeder *et al.*, 2010; Paoletti, 1999; Alekseev *et al.*, 1998; Dmitriev and Ogurtsov, 2013; Dmitriev and Ogurtsov, 2012; Odum, 1986). The estimate of the sustainability provokes an issue on the choice of the territorial estimate units. This role is usually played by the geographic complex formations— landscapes (Armand *et al.*, 1992), or private – geomorphologic (Proletkin *et al.*, 1999), soil (Glazovskaya, 1997), hydro-geologic (Kudelsky *et al.*, 1998). Consideration of landscapes as complete multi-component geosystems is connected with the following advantages: 1) the entire complex of the interconnected components

and intercomponent connections is considered; 2) all the happening and expected changes and consequences are recorded. The peculiarities and conditions of the landscapes also influence the environment- and resource-reproducing functions important for humans and vulnerable to the anthropogenic factors (Chapin *et al.*, 2010; Frohn and Lopez, 2017).

To the full extent, these functions can be performed by the landscapes in the normal and not disturbed state. But in case the natural components are disturbed, the performance of such functions becomes incomplete or is terminated. It naturally leads to the losses (damage): decrease in yielding capacity, deterioration of the natural resources, growth in the population morbidity rate etc. Thus, the extent of deterioration of the natural components of a landscape highly influences on the degree of the human needs satisfaction. It means all the properties of the environment evidencing the degree of its well-being (ill-being), are ecologically significant for humans (Kochurov, 2003).

MATERIALS AND METHODS

When choosing the territorial unit for the sustainability estimate of the geosystems we were focused on the landscapes, as exactly this approach ensures the division of the territory into the sections homogeneous by their response to the environment. As the basis, we used the map

by D. V. Chernykh and G.S. Samoylova (Chernykh and Samoylova, 2011).

We chose those estimate criteria for the biota and abiotic environment, which enabled diagnosing the sustainability towards the environment. The sustainability of the geosystems is defined by the complexity of the physical and geographical factors and depends on the properties of their components and the specifics of the environment. The most significant at the estimate of sustainability is the terrain, geological structure, soil and vegetation cover, water balance, drainage network density and climatic conditions. Therewith the maintenance of the sustainability of the territory requires a certain correlation between the states of the abiotic and biotic components. The sustainability of the abiotic components is achieved through the physical and mechanical as well as chemical processes of transfer, dilution, sorption, and migration of the substance; sustainability of the biotic components is defined by the capacity of the organisms to adapt to the environment as a result of both internal resistance of the biochemical organization and due to the capacity of biochemical degradation of the poisons and the change in the specific velocities of the metabolic processes in the ecosystem influenced by the environment (Primak, 2009).

The terrain is one of the most important estimate indicators as it contributes to redistribution of the energy and substance in the system of the natural components interaction. The estimate of potential sustainability of the landscape considers significant such characteristics of the terrain as the depth of vertical differentiation and the steepness of slopes. These characteristics define the direction of the substance flow and the capacity of the landscape to self-purification. As one of the indicators, we used the steepness of slopes, because this parameter generally defines the migration capacities of the pollutants. The more active their distribution along the territory of the natural complex, the more significant will be the destabilizing effect on all its components. The increase in the steepness of slopes causes the acceleration of various slope processes, which may significantly influence the results of the mechanical influence, creating the conditions or preventing from the development of the slope erosion processes, water erosion etc.

As an estimate indicator characterizing the sustainability of the soil we used the integral

characteristic because we deemed it insufficient only to record the mechanical composition of the soil under the conditions of the mountain territory. As the basis, we chose the calculation of the point estimate of the soil sustainability to the change in the parameters of natural and anthropogenic regimes according to V. V. Snakin, P. P. Krechetov, V. E. Melchenko, I. O. Alyabina (Snakin *et al.*, 1995) and have insignificantly modified them.

The next parameter, which we considered at the estimate, was the Normalized Difference Vegetation Index. It is a simple quantitative indicator of the amount of photo synthetically active biomass (usually called the vegetation index). In the self-regulation of the geo-systems, it is exactly the biota that plays a great role, because it is the most important stabilizing factor of the territory. Due to its mobility and wide adaptability to the abiotic factors, the capability of recovering and creating an internal environment with specific regimes – light, thermal, water, and mineral – a certain degree of the landscape's sustainability is formed (Herbei *et al.*, 2015).

As one of the indicators, we considered such a characteristic as the type of the agricultural lands. We highlighted several types: tundra, marsh, forest, and meadow. The pollution is potentially dangerous for the marsh and forest lands, considering their role in biological diversity, while for the marshlands the presence of the peat horizon is considered, causing a series of oil contamination consequences that are hazardous for the environment. The same picture is also formed for the mechanical effect, which is the most dangerous for the marshlands due to the effect on the hydrodynamic indicators, dynamics of the geochemical and biological processes.

We also considered the density of the drainage network. It is believed that the higher this indicator, the more active is the transportation of the pollutants. In this case, the watercourses, on the one hand, act as migration corridors, while on the other hand – as potential objects of chemical contamination. The mechanical action with the growth in the value of the drainage network density also become more dangerous for the natural complexes and may to a significant extent change both the hydrochemical (due to the geochemical barriers), and hydro-dynamic indicators (change in the water level due to the creation of the additional hydraulic head) (Kesoretskikh and Zotov, 2012).

The work on the calculation of relative

sustainability was performed through such geo-information systems as Quantum GIS and GIS GRASS. To obtain the calculation characteristics we used the tools of the map algebra, which allows conducting the complex analysis of the estimated indicators considering their geographical localization.

The reference material of the research is a series of the following geo-based data sets:

1. To estimate the drainage network density we used the vector map of the drainage network with the scale of 1 to 500 000;

2. The vegetation biomass amount, as already mentioned, was estimated based on the NDVI, which is good at reflecting regional differences. The grid-data products of the NDVI are available on the website of the US Geological Service (EarthExplorer) posted by the owner of this data - NASA. We used the MOD13Q1 version 6 (MOD13Q1: MODIS/Terra...), the composites of which are formed on the basis of the 16-day shooting period out of the pixels characterized by the best indicators of the geobotanical index, the least cloud coverage and the least vision angle of the shooting system. The spatial resolution of the MOD13Q1 data is equal to 250 meters, which is feasible for the purposes of the territory research.

In general, we used ten sets of the grid-data – by two sets per each of the five 16-day periods covering the time interval from 9 June to 12 August 2016;

3. The analysis of the land surface slopes was conducted on the basis of the SRTM with the spatial resolution of 1 angular second (Shuttle Radar topography mission (SRTM) 1 Arc-Second Global), obtained from the website of the US Geological Service (EarthExplorer).

4. The peculiarities of calculating the soil sustainability quantitative indicators as well as the quantitative indicators of the agricultural land types are considered above. We performed the work on the point estimate of the considered indicators in different kinds of landscapes. The basic map at this stage of the research was the landscape map of the Altai Mountains, scale 1: 500 000 (Chernykh and Samoylova, 2011). The results of the conducted estimates were transformed into the raster layers of the corresponding contents.

The processing of the source data was carried out on the GIS GRASS and included a

series of phased works presented in Figure 1.

RESULTS AND DISCUSSION:

At the first stage, the layer of rivers was transformed into the raster layer containing the quantitative indicators of the drainage network density (the number of the rivers' kilometers per square kilometer of the territory) (Figure 2).

Next, based on the layers with the NDVI for various days, we formed the single layer with the averaged NDVI values for the period from 9 June to 12 August 2016 (Figure 3). From the layer of the terrain digital model using the module of morphometric analysis, we extracted the indicators of the soil surface angle of slope (Figure 4).

In conclusion, along the layer of landscapes, we carried out the assignment of the point estimate results to their soil sustainability, as well as the assignment of the point estimate to the types of the prevailing agricultural lands. At the second stage, we transferred all the analyzed characteristics into the relative values and conducted the calculation of the relative sustainability of the territory through the following Equation 1:

$$ST = 0.3(N_{\text{terrain}}) + 0.25(N_{\text{soil}}) + 0.2(N_{\text{vegetation}}) + 0.15(N_{\text{type of agricultural lands}}) + 0.1(N_{\text{drainage network density}}) \quad (1)$$

Where ST – the sustainability of the territory; N terrain – controlled parameter of the surface slope; N soil – integral indicator of the soil sustainability; N vegetation – NDVI normalized value; N type of agricultural lands – normalized value of type of agricultural lands, N drainage network density – normalized value of drainage network density.

The third stage included the works on the extraction of the spatial and statistical characteristics (areas occupied by the territories with different sustainability), as well as the creation of the resulting map (Figure 5). As a result, it was stated that the prevailing territories are those with relative sustainability equal to over 50 % (Figure 6). This category mostly includes planned areas peculiar to intermountain basins and marsh or steppe and semi-desert landscapes with formed geosystems of low probability of natural transformation (Karanin *et al.*, 2016).

Despite the high specific density of the

'sustainable' territories in the total area of South-Eastern Altai, the share of the vulnerable areas is by no means low. At the same time, the vulnerable geo-systems predominantly occupy the upper height levels represented by the alpine-subalpine meadow, tundra and glacial-nival landscapes (Figure 7).

The ecosystems formed at the steeply sloped landscapes are the most exposed to unfavorable natural phenomena (soil slips, landslides, debris flows etc.) taking an adverse effect on the stability of local geosystems.

CONCLUSIONS:

The quantitative indicators of the high-mountain ecosystem's sustainability estimate perform the most important function of objectification and revealing of the role of some or other kinds of exposure on the environment.

Among the exposure estimate criteria, a great role is played by the natural factors forming the ecosystems, which may accelerate or decelerate the exposure process.

The landscape is an optimal unit for the estimate of the ecosystem sustainability because its structure is caused by a specific combination of biotic and abiotic components playing an important and complex role. Integral estimate of the high-mountain landscape sustainability levels allowed differentiating the transborder ecosystems of Altai according to their response to the environment. This will subsequently enable offering the variants of the spatial location of the business entities, including the recreational ones, minimizing possible negative consequences and degradation of the natural complexes.

ACKNOWLEDGMENT:

The work was done within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation 5.5702.2017/8.9, and also with the support of RFBR grants 16-45-040266 r a, 16-45-040158 r a.

REFERENCES:

1. Dmitriev V. V. *Biosphere*, **2010**, 2(3), 507–520.
2. Chapin F. S., Carpenter S. R., Kofinas G. P., Folke C., Abel N., Clark W. C., Olsson P., Smith D.M., Walker B., Young O. R., Berkes F., Biggs R., Grove J. M., Naylor R. L., Pinkerton E., Steffen W., Swanson F.J. *Trends in Ecology and Evolution*, **2010**, 25(4), 241-249.
3. Wu J. *Landscape Ecology*, **2013**, 28(6), 999-1023.
4. Peterseil J., Wrbka T., Plutzer C., Schmitzberger I., Kiss A., Szerencsits E., Reiter K., Schneider W., Suppan F., Beissmann H. *Land Use Policy*, **2004**, 21(3), 307-320.
5. Frohn R. C., Lopez R. D. *Remote Sensing for Landscape Ecology: New Metric Indicators: Monitoring, Modeling, and Assessment of Ecosystems*. Boca Raton: CRC Press, **2017**.
6. Bell S., Morse S. *Sustainability Indicators: Measuring the Immeasurable*. London: Routledge, **2012**.
7. Morelli J. *Journal of Environmental Sustainability*, **2011**, 1(1), 2/1-9.
8. Renetzeder C., Schindler S., Peterseil J., Prinz M. A., Mucher S., Wrbka T. *Ecological Indicators*, **2010**, 10(1), 39-48.
9. Paoletti M.G. *Using bioindicators based on biodiversity to assess landscape sustainability*. Invertebrate biodiversity as bioindicators of sustainable landscapes. Padova: Elsevier, **1999**.
10. Alekseev AS, Kellomyani S., Lyubimov A.B. *Sustainable forest management: scientific foundations and concepts*. St. Petersburg: GLTA, 1998.
11. Dmitriev V.V., Ogurtsov A.N. *Bulletin of St. Petersburg State University. Series 7. Geology. Geography*, **2013**, 3, 88–103.
12. Dmitriev V.V., Ogurtsov A.N. *Bulletin of St. Petersburg State University. Series 7. Geology. Geography*, **2012**, 3, 65–78.
13. Odum U. *Ecology*. Moscow: Mir, **1986**.
14. Armand A.D., Velichko A.A., Vinogradov M.E. *Mechanisms of stability of geosystems*. Moscow: Science, **1992**.
15. Proletkin I. V., Makarov V. Z., Chumachenko, A. N., Terekhova, T. A. *Problems of Geoecology of Saratov and the Region*, **1999**, 3, 72-75.

16. Glazovskaya M. A. *Methodological bases of an estimation of ecological-geochemical stability of soils to technogenic influences*. Moscow: MSU Publishing House, **1997**.
17. Kudelsky A. B., Lebedeva L. A., Senko A. C., Lysukho H. A. *Methodology of environmental and safe disposal of industrial and municipal waste (geological and hydrogeological regulations)*. Environmental management and protection. Minsk: Novoye znaniye, **1998**.
18. Kochurov B. I. *Ecodiagnosics and balanced development*. Smolensk: Magenta, **2003**.
19. Chernykh D. V., Samoylova G.S. *Landscapes of Altai (Altai Republic and Altai Territory) Map M – 1: 500000*. Novosibirsk: FSUE Novosibirsk Cartographic Factory, **2011**.
20. Primak E.A. *Integral assessment of sustainability and ecological well-being of water bodies*. St. Petersburg: Russian State Hydrometeorological University, **2009**.
21. Snakin V.V., Alyabin I.O., Krechetov P.P. *Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Series Geographical*, **1995**, 5, 50–57.
22. Herbei M.V., Sala F., Boldea M. *AIP Conference Proceedings*, **2015**, 1648(1), 670003.
23. Kesoretskikh I. I., Zotov S. I. *Bulletin of the Baltic Federal University. I. Kant*, **2012**, 1, 51-57.
24. Earth Explorer. Available at: <https://earthexplorer.usgs.gov/> (Accessed: 29 May 2018).
25. MOD13Q1: MODIS/Terra Vegetation Indices 16-Day L3 Global 250 m SIN Grid V006. Available at: <https://lpdaac.usgs.gov/node/844> (Accessed: 25 May 2018).
26. Shuttle Radar Topography Mission (SRTM) 1 Arc-Second Global. Available at: <https://lta.cr.usgs.gov/SRTM1Arc> (Accessed: 13 March 2018).
27. Karanin A., Sukhova M., Kocheeva N., Zhuravleva O., Nikolchenko Yu., Bakulin A., Politova N., Kaizer M., Larina G., Elchininiva O., Shitov A. *Geografija v Šoli*, **2016**, 24(2-3), 80-91.

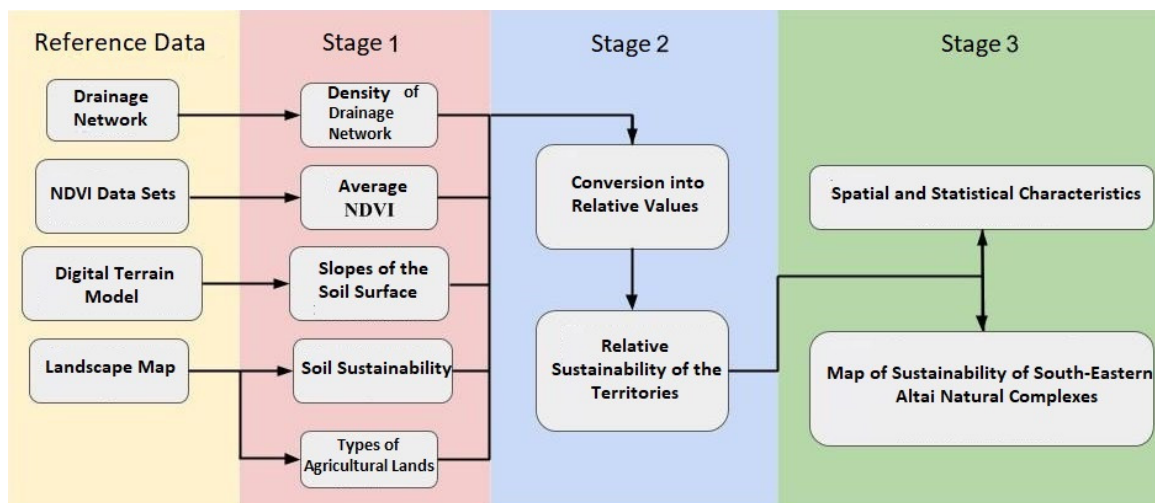


Figure 1. Block Scheme of the Technical Data Processing

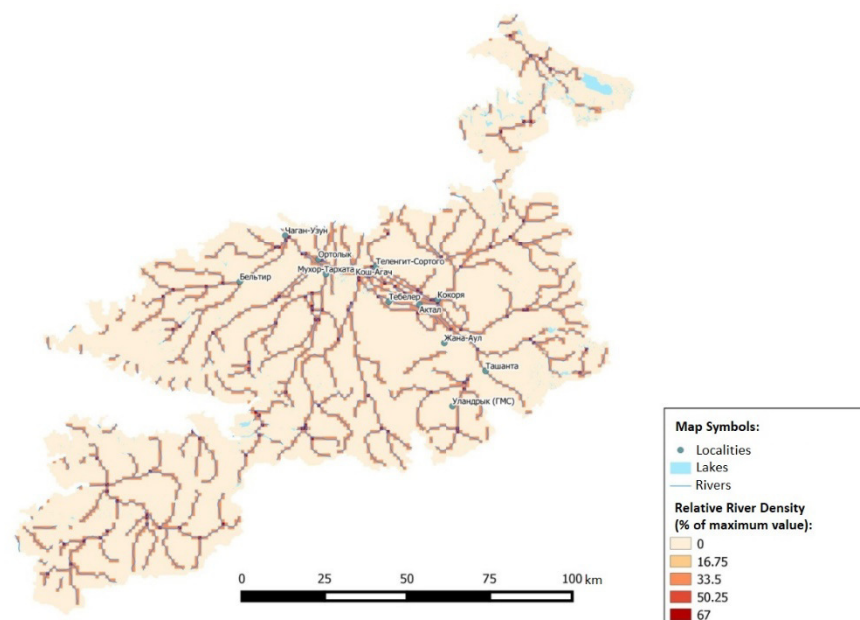


Figure 2. Relative River Density (Density of the Drainage Network)

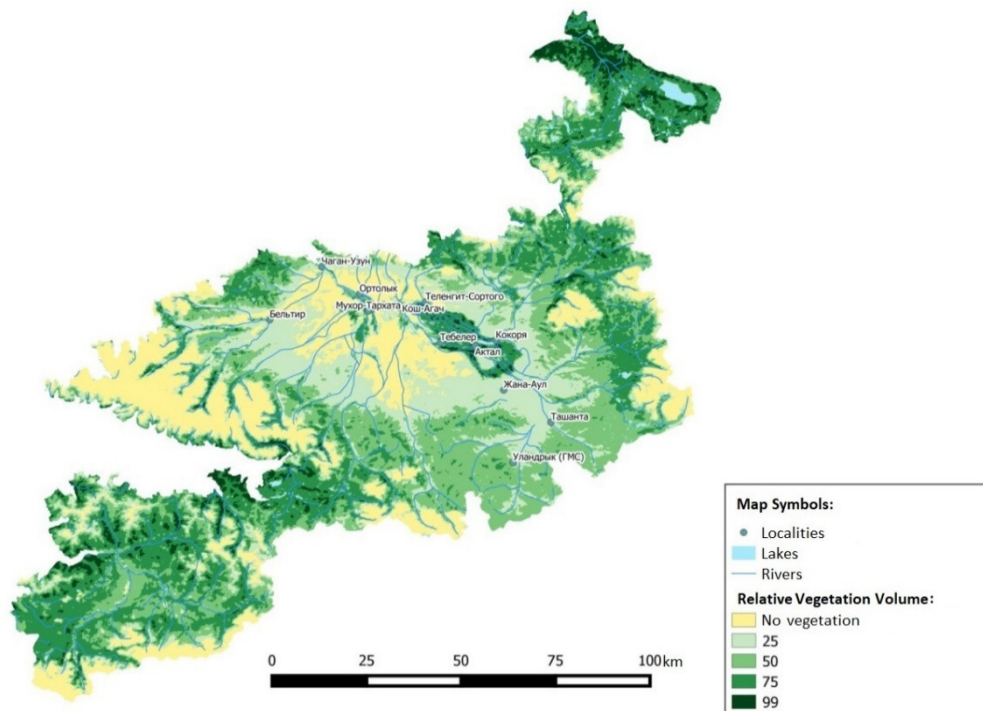


Figure 3. Relative Vegetation Volume

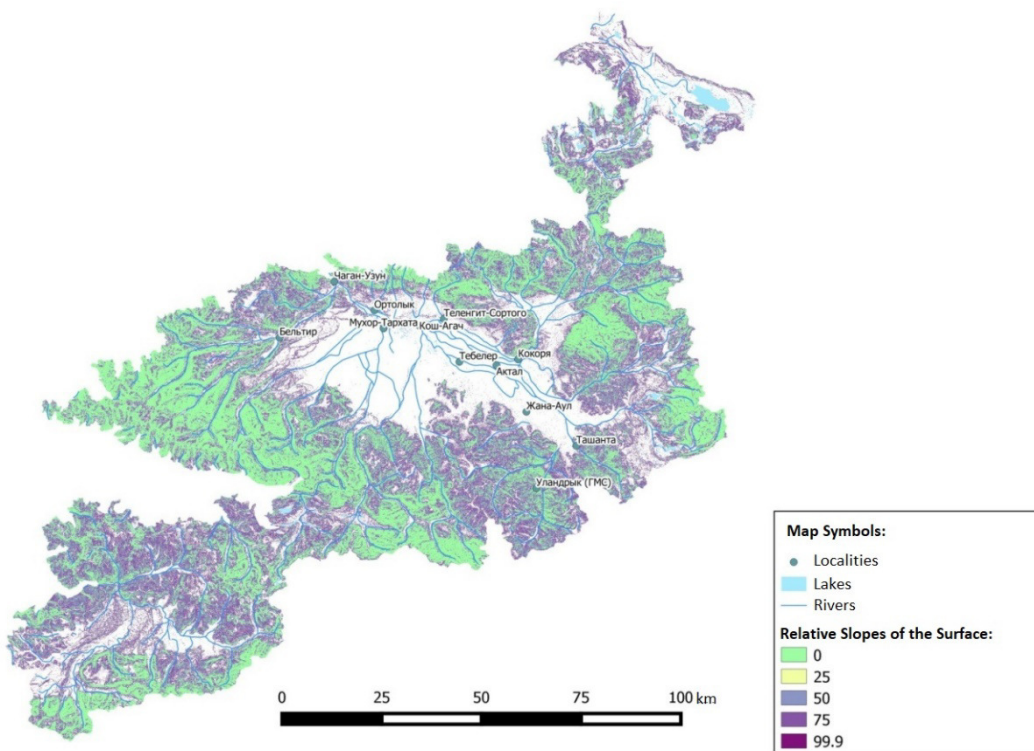


Figure 4. Relative Slopes of the Soil Surface

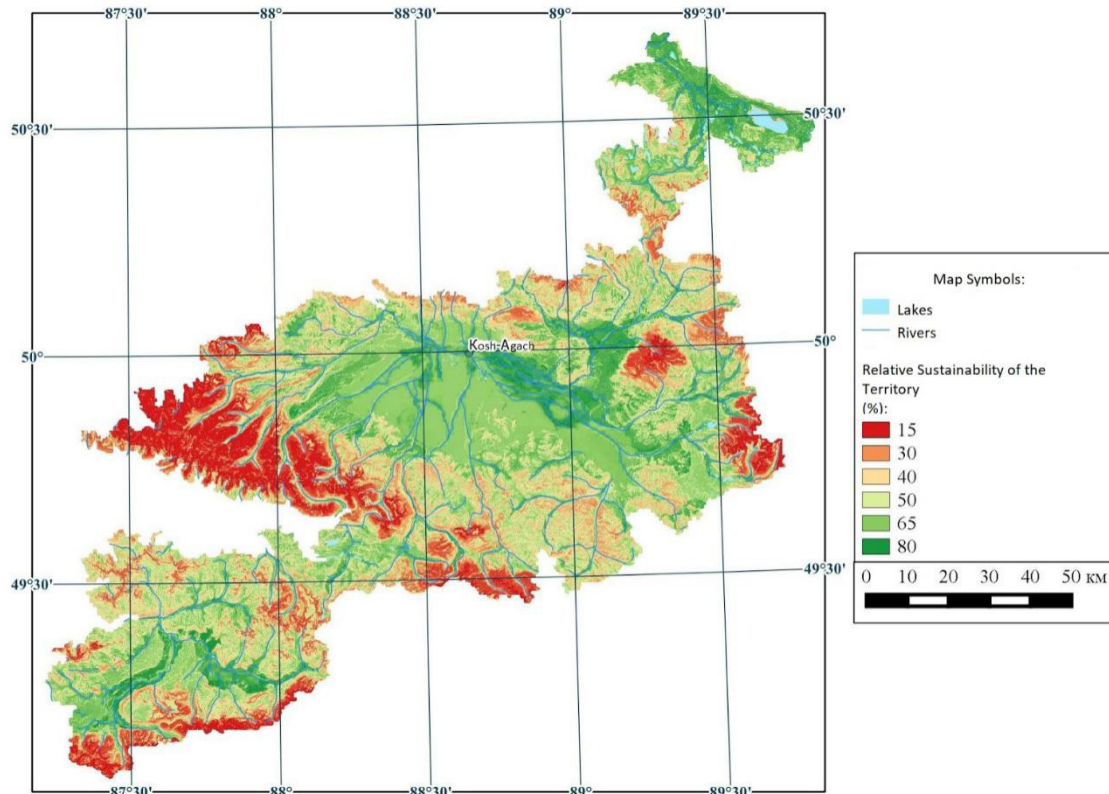


Figure 5. Sustainability of South-Eastern Altai Natural Complexes

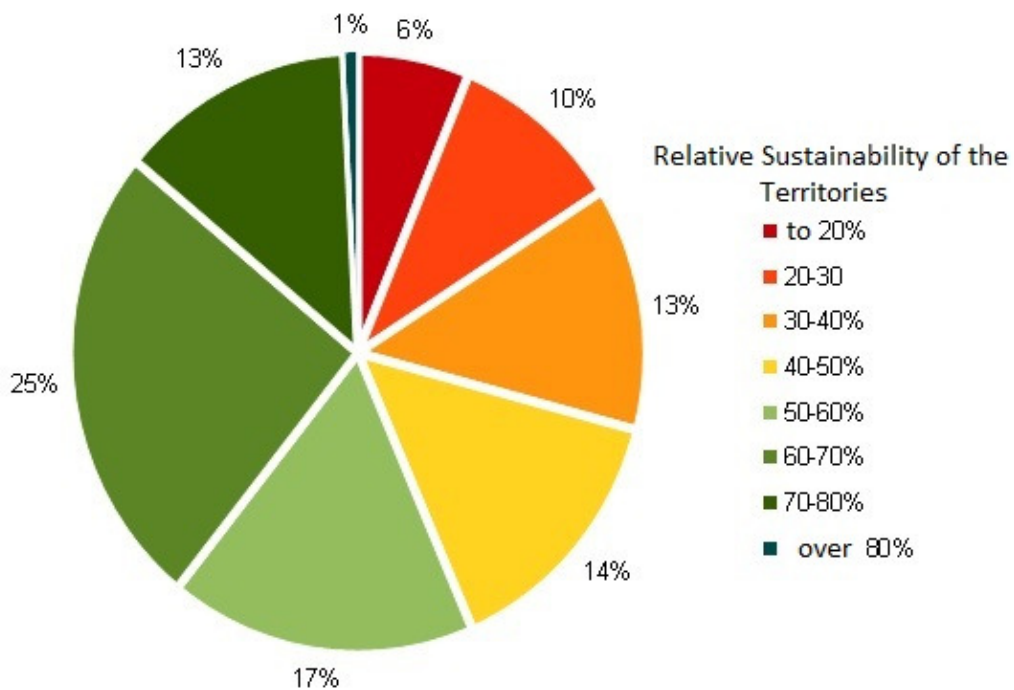


Figure 6. The Share of the South-Eastern Altai Areas occupied with the Territories of Different Relative Sustainability

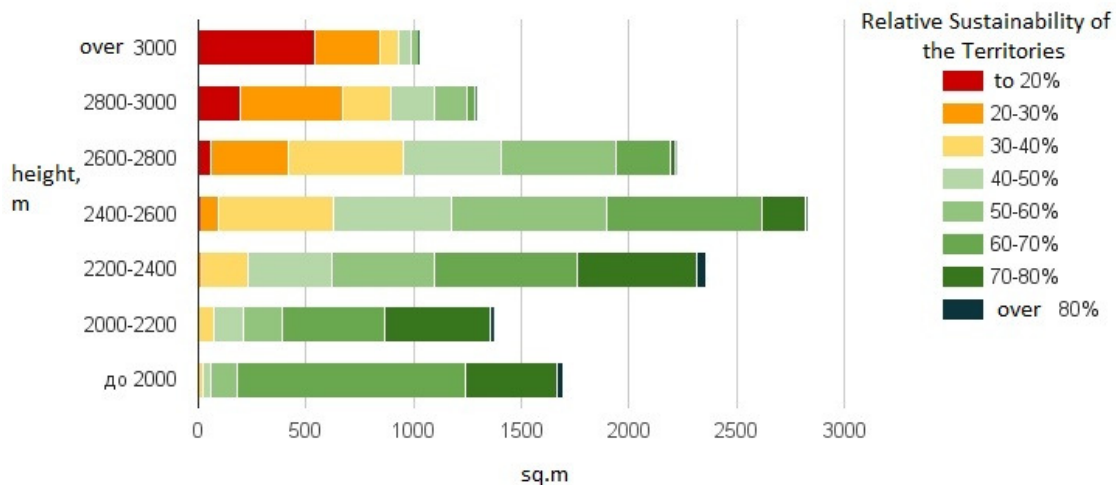


Figure 7. Area of the Territories with different Sustainability at Different Height Levels of South-Eastern Altai



SIMULAÇÃO DO ESTADO DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA TUBOS FLEXÍVEIS LONGOS



SIMULATION OF THE STRESS-STRAIN STATE FOR LONG-LENGTH FLEXIBLE PIPES

МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ДЛИННОМЕРНЫХ ГИБКИХ ТРУБ

YAKUBOVSKAYA, Svetlana V. ^{1*}; KRASOVSKAYA, Nina I.²; SILNITSKAIA, Nataly Y.³

¹ Tyumen Industrial University, Department of Applied Mechanics
38 Volodarsky Str., Zip code 625000, Tyumen – Russian Federation
(phone: +89123872578)

² Tyumen Industrial University, Department of Descriptive Geometry and Graphics
38 Volodarsky Str., Zip code 625000, Tyumen – Russian Federation
(phone: +83452416893)

³ Tyumen Industrial University, Department of Transport of Hydrocarbon Resources
38 Volodarsky Str., Zip code 625000, Tyumen – Russian Federation
(phone: + 89292650015)

* *Corresponding author*
e-mail: cv5508@mail.ru

Received 01 December 2017; received in revised form 09 February 2018; accepted 09 June 2018

RESUMO

Um algoritmo para calcular o estado de tensão-deformação para um sistema de tubos flexíveis de comprimento longo em um tambor é proposto. O material do qual o tubo é feito opera na área de deformação plástica devido ao diâmetro relativo pequeno do tambor. Para levar em conta as propriedades não-lineares do material de construção, o conceito de um módulo variável (secante) é usado. O algoritmo para calcular o estado de tensão-deformação de um tubo de comprimento longo flexível reforçado foi compilado com base no método de iteração em termos da magnitude da mudança no módulo secante. Um diagrama de blocos é fornecido. Resultados numéricos da análise de tensões de um tubo flexível de polietileno reforçado são apresentados na forma de gráficos e tabelas.

Palavras-chave: *Diagrama de blocos, algoritmo de cálculo, estado de tensão-deformação, deformação plástica, tubo flexível, tambor.*

ABSTRACT

An algorithm for calculating the stress-strain state for a system of long-length flexible pipes on a drum is proposed. The material which the pipe is made of operates in the area of plastic deformation due to the relative small drum diameter. To take into account the nonlinear properties of the construction material, the concept of a variable (secant) module is used. The algorithm for calculating the stress-strain state of a flexible reinforced long-length pipe was compiled on the basis of the iteration method in terms of the magnitude of the change in the secant modulus. A block diagram is given. Numerical results of the stress analysis of a flexible pipe made of reinforced polyethylene are presented in the form of graphs and tables.

Keywords: *block diagram, calculation algorithm, stress-strain state, plastic deformation, flexible tube, drum*

АННОТАЦИЯ

В работе предложен алгоритм расчета напряженно-деформированного состояния для системы длинномерных гибких труб на барабане. Материал, из которого изготовлена труба, работает в области пластической деформации из-за относительно малого диаметра барабана. Для учета нелинейных свойств строительного материала использовано понятие переменного (секущего) модуля. Алгоритм расчета напряженно-деформированного состояния гибкой армированной длинномерной трубы был составлен на основе метода итерации по величине изменения секущего модуля. Дана блок-схема. Численные результаты анализа напряжений гибкой трубы из армированного полиэтилена представлены в виде графиков и таблиц.

Ключевые слова: блок-схема, алгоритм расчета, напряженно-деформированное состояние, пластическая деформация, гибкая трубка, барабан

INTRODUCTION

The technology of producing of long-length so-called flexible pipes of corrosion-resistant materials, as well as creating new methods for testing and calculating them for strength is one of the ways to solve the problem of equipping the oil and gas industry with new high-strength pipes resistant to aggressive environments with the least number of threaded joints. At present, the use of long-length flexible pipes or flexible tubing strings of various materials, including polymer-containing ones, has become very popular during downhole operations, as well as for oil and gas transportation. Especially active units with flexible pipes are used for laying pipelines, as well as for conducting drilling operations in marine conditions (Yakubovskaya, 1998; Yakubovskaya *et al.*, 2000; Krasovskaya, 2001).

The installation of a string with flexible tubing (coiled tubing) is a construction based on a drum with a wound continuous pipe string and a system for feeding it into the well. Installation with flexible pipes is usually carried out in transportable form on the basis of a powerful car and trailer. The large drum diameter allows the pipes to maintain their shape and state at stresses below the strength yield of the pipe material. The main work parameters of a flexible tubing string are as follows: the minimum diameter of the drum or guides, which the bending of flexible tubing takes place on; process fluid pressure in the pipe; diameter and thickness of the pipe wall; maximum depth of descent of the flexible tubing string.

Research works to solve the problems associated with the use of a new generation of pipes from alternative materials, including

composite ones are intensively conducted. Tubing of reinforced polymers is produced. Reinforcement increases in the thermoplastic strength in the direction of the fibers by 20-100 times. Armored pipes are resistant against the effects of various corrosive media with an increase in the temperature to 20-1000C. Only stainless steel is as resistant against corrosion as plastic reinforced pipes are.

MATERIALS AND METHODS

Multilayered reinforced materials and their structures, as well as systems of composite materials, have a number of features: constructive orthotropy, stratified structure, the need to take into account the influence of technological factors on the physical and mechanical properties of the structure, and the presence of nonlinear effects associated with the work of structures in the field of plastic deformations (Potemkin, 1999; Alekseev *et al.*, 1991). Experimental studies of the influence of these features on the stress state of the tubes in combination with theoretical calculation methods make it possible to evaluate the behavior of structures of the materials in question and to determine the scope of their application.

In operation, flexible pipes undergo a complex stress state, which must be considered by the stages of the technological process (Yakubovskaya, 2000). At the first stage of operation, the pipe wound on the drum, undergoes bending and internal pressure when the process fluid is fed into the borehole. In this case, the material which it is made of operates in the area of plastic deformations due to the relatively small drum diameter.

To take into account the nonlinear

properties of the construction material, the concept of the variable module (E_c) is used, which is determined by the following relationship (Equation 1):

$$E = \frac{E_0}{1 + b\sigma_{in}^2} \quad (\text{Eq. 1})$$

where E_0 is the instantaneous elasticity modulus of the material (MPa); b coefficient of dependence of material stiffness on deformation (MPa⁻²); σ_{in} stresses intensity, MPa (Equation 2).

$$\sigma_{in} = \sqrt{(\sigma_s^2 + \sigma_\theta^2) / 2}, \quad (\text{Eq. 2})$$

where σ_s is the bending stress along the axis of the curved rod, i.e. pipe axis, MPa (Equation 3); σ_θ stresses from the action of internal pressure, MPa (Equation 4).

$$\sigma_s = \frac{E_c z}{R_{rasch}}; \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\sigma_\theta = \frac{p_a (d_n + d_{vn})}{4h}, \quad (\text{Eq. 4})$$

where z ($-d_n/2 < z < d_n/2$); is the height coordinate of the pipe cross-section ($-d_n/2 < z < d_n/2$); $R_{rasch} = (R + d_n / 2)$ is design radius of curvature; R is the radius of the drum core; d_n and d_{vn} are the outer and inner pipe diameters, respectively; p_a is the internal pressure of the supplied process fluid; h is the thickness of the pipe wall.

As the ratio between the thickness of the pipe wall and its diameter increases, the magnitude of the stresses from the internal pressure is determined by the formulas of the theory of elasticity (Equation 5 – Equation 7):

$$\sigma_r = -\frac{p_a r_{vn}^2}{r_n^2 - r_{vn}^2} \left(\frac{r_n^2}{r^2} - 1 \right); \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\sigma_\theta = \frac{p_a r_{vn}^2}{r_n^2 - r_{vn}^2} \left(\frac{r_n^2}{r^2} + 1 \right). \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\sigma_{in} = \sqrt{(\sigma_s^2 + \sigma_\theta^2 + \sigma_r^2) / 2}. \quad (\text{Eq. 7})$$

Calculation of stresses for the design in question is determined by changing in the value of the secant module when winding the pipe onto the drum taking into account the effect of the

internal pressure of the process fluid (Kartashov *et al.*, 2001; Vainshtok *et al.*, 1998).

To determine the stresses under the considered state of the pipe, taking into account the physical nonlinearity of the material, a calculation algorithm and a program for a PC were developed (Potemkin, 1999; Alekseev, 1991). The algorithm for determining the stress-strain state of a flexible pipe, taking into account its work in the field of plastic deformations, is presented in the form of a block diagram (Figure 1).

The block diagram includes 16 steps (see Figure 1):

1. Getting started the program.
2. Input of initial data:
 - E_0 is the elasticity modulus of the pipe material in MPa (determined from the experiment);
 - R is the radius of the drum core in mm;
 - r_n is the pipe outer radius in mm; r_{in} is the pipe internal radius in mm;
 - h is the pipe wall thickness in mm;
 - b is the coefficient of the dependence in the section of the diagram $\sigma - \varepsilon$ MPa⁻² (determined as a result of approximation of the experimental curve using the methods of mathematical statistics);
 - p_a is internal pressure of process fluid in MPa;
 - ε_{ps} is the permissible error value in %.
3. Opening the cycle to determine the design stresses at the each drum pipe turn (M is the number of turns).
 4. Determination of the design drum radius on each turn.
 5. Determination of bending stresses of a pipe on a drum σ_s and internal pressure σ_θ in a physically nonlinear setting.
 6. Determination of the stresses intensity.
 7. Determination of the secant module at the first iteration in a linear formulation.
 8. Opening the iteration cycle by the amount of the change in the secant module. $i = 2$; N is the number of iterations.
 9. Determining the value of the averaged secant modulus between i and $(i + 1)$ iterations.
 10. Determining the magnitude of the secant module and its corresponding stresses.
 11. Also determining the magnitude of the secant module and its corresponding stresses.
 12. Computation of the error between two iterative cycles and comparing it with the specified allowable value.

13. Also, the calculation of the error between two iterative cycles and comparison with a specified allowable value.

14. Determining of the stress values on the section height.

15. Printing of the results of the calculation of stresses and the corresponding geometric parameters of the structure.

16. Program termination.

The algorithm for calculating the stress-strain state of a flexible reinforced long-length pipe was compiled on the basis of the iteration method in terms of the magnitude of the change in the secant modulus (Kartashov, 1980; Agapchev *et al.*, 1988; Pasternak and Sedykh, 1981).

The iteration cycle begins with the solution of the problem in a linear formulation, and then, as the secant module changes, the stress values are recalculated. The cycle continues until the value of the secant module of the subsequent and previous iterations will differ by 0.01%.

RESULTS AND DISCUSSION:

The parameters of the stress-strain state of a long-length flexible pipe of reinforced polyethylene depend on the following design parameters: the radius of the drum core R , the pipe diameter d and the pipe wall thickness h .

A series of calculations for stress determination was performed (Zozulya *et al.*, 2000). Some numerical results of calculating the stress state of a long-length flexible pipe of reinforced polyethylene wound on a drum, without taking into account the internal pressure, are shown in Figure 2.

It can be seen from the graph that the value of the stress magnitude during operation of the long-length pipe material of reinforced polyethylene in the field of plastic deformations depends on the drum diameter and the pipe diameter itself (Vainshtok *et al.*, 1998).

Thus, with a drum radius of 1000 mm and a pipe diameter of 75 mm, the maximum bending stresses on a drum are 16.3 MPa, which does not exceed the yield strength (21.4 MPa).

The calculations are performed for various parameters of the structure under consideration. The recommended parameters (drum radius, outer pipe diameter) are those for which the design stresses do not exceed the allowable values of the yield stress of the pipe material.

According to the proposed algorithm for calculating the stress state of multilayer long-length flexible pipes, the effect of the pressure of process fluid supplied to the borehole on the stress values was analyzed. Figure 3 shows the dependence of the stress values on the internal pressure.

The general tendency of the dependence in the magnitude of the stresses on the internal pressure of the process fluid against the pipe walls is that the stresses increase with a decreasing in the wall thickness and decrease with a decreasing in the pipe diameter. Thus, with a pipe diameter of 60 mm and a wall thickness of 16.5 mm at a pressure of 10 MPa, the stresses are 13.2 MPa, and with a pipe wall thickness of 20 mm and the same pressure and diameter the stresses are 10 MPa. With a pipe diameter of 50 mm and a wall thickness of 15 mm at a pressure of 10 MPa, the stresses are 11.6 MPa (Agapchev, 1988; Pasternak, 1981; Ulyashev, 1993; Nikiforov *et al.*, 2001).

The calculation results of the stressed state of a flexible pipe wound on a drum, with simultaneous action of internal pressure when supplying the process fluid to the well are presented in Table 1 and Table 2.

Analyzing a series of calculation results (Mathur, 1998; Bukhin, 2002; Ronkin, 2003) [14 – 27] of the stress state of multilayer long-length flexible pipes on a drum with allowance for internal pressure, it can be concluded that for borehole operations using a flexible polyethylene pipe with double-layer reinforcement, the following dimensions of the structure are recommended:

- the drum radius – 750 mm; the outer pipe diameter – 50mm; the pipe wall thickness – 15 mm; the operating pressure – up to 15 MPa;
- the drum radius – 750 mm; the outer pipe diameter – 60mm; the pipe wall thickness – 16.5 mm; the operating pressure – up to 15 MPa;
- the drum radius – 1000 mm; the outer pipe diameter – 75mm; the pipe wall thickness – 20 mm; the operating pressure – up to 15 MPa.

CONCLUSIONS:

The presented algorithm for calculating the stress-strain state of long-length flexible pipes allows to predict the behavior of the structure during operation and to recommend the geometric parameters of the installation for a

specific pressure value of the process fluid supplied to the well.

REFERENCES:

1. Agapchev, V. I. *Series Combating the Corrosion and Protecting the Environment*, **1988**, 3(77), 44.
2. Agapchev, V. I., Martyasheva, V. A., Mikhaylenko, N. G. *Overview Information. Series Combating Corrosion and Protecting the Environment*, **1988**, 3, 44.
3. Alekseev, V. E. *Computer Science and Programming*. Moscow: Vysshaya shkola, **1991**.
4. Alekseev, V.E., Vaulin, A. S., Petrova, G. B. *Computer Science and Programming*, Moscow: Vysshaya shkola, **1991**.
5. Bukhin, V. E. *Pipelines and Ecology*, **2002**, 2, 26-32.
6. Kartashov, A. P. *Ordinary Differential Equations and the Bases of the Calculus of Variations*. Moscow: Nauka, **1980**.
7. Kartashov, A. P., Christmas, P. L. *Ordinary differential equations and the bases of the calculus of variations*. Moscow: Nauka, **1980**.
8. Krasovskaya, N. I. *Theoretical substantiation of the use of flexible pipes from reinforced polymeric materials for completion and repair of wells*. Tyumen: TIU, **2001**.
9. Mathur, A. *Oil and Capital*, **1998**, 1, 77-78.
10. Nikiforov, V. N., Yakubovskaya, S. V., Kozodoev, L. V., Krasovskaya, N. I. *Polimergaz*, **2001**, 2, 23-24.
11. Pasternak, V. I. *Overview information. Series Corrosion and Protection in the Oil and Gas Industry*, **1981**, 9, 40.
12. Pasternak, V. I., Sedykh, A. D. *Overview information. Ser. Corrosion and Protection in the Oil and Gas Industry*, **1981**, 9, 40.
13. Potemkin, V. G. *System of Engineering and Scientific Calculations*. Moscow: Dialog MIFI, **1999**.
14. Potemkin, V. G. *System of engineering and scientific calculations*. Moscow: Dialog Mifi, **1999**.
15. Ronkin, G. M. *Gas Industry*, **2003**, 7, 87-92.
16. Ulyashev, N. M. *Use of a flexible tubing string during logging and perforating operations*. Express information. Seriya Oilfield business. Moscow: VNIOENG, **1993**.
17. Vainshtok, S., Nekrasov, V., Molchanov, A. *Oil and Capital*, **1998**, 1, 71-75.
18. Vainshtok, S., Nekrasov, V., Molchanov, A. *Oil and Capital*, **1998**, 1, 71-75.
19. Yakubovskaya, S. V. *Determination of the stress-strain state of a string of flexible pipes made of composite materials*. Proceedings of the All-Russian Scientific-Technical Conference "Problems of Improving Well Construction Technologies and Personnel Training for the West Siberian Oil and Gas Producing Complex", October 17 – 19. Tyumen: TyumGNGU, **2000**.
20. Yakubovskaya, S. V. *Training manual for the workshop on flexible tubing (CT), "Schlumberger-Dowell" and OJSC "Surgutneftegas"*. Moscow: VNIOENG, **1998**.
21. Yakubovskaya, S. V., Krasovskaya, N.I., Kovalkov, V. P. *Determination of the stress-strain state of a column of flexible pipes made of composite materials*. Materials of the All-Russian Scientific Conference "Problems of improving well construction and training technologies for the West Siberian oil and gas producing complex". Tyumen: TyumGNGU, **2000**.
22. Zozulya, G. P., Geikhman, M. G., Kustyshev, A.V. *Oil and Gas*, **2001**, 6, 55-59.
23. Zozulya, G. P., Geyhman, M. G., Shenberger, V.M., Burdin, K. V. *Oil and gas*, **2000**, 5, 100-107.

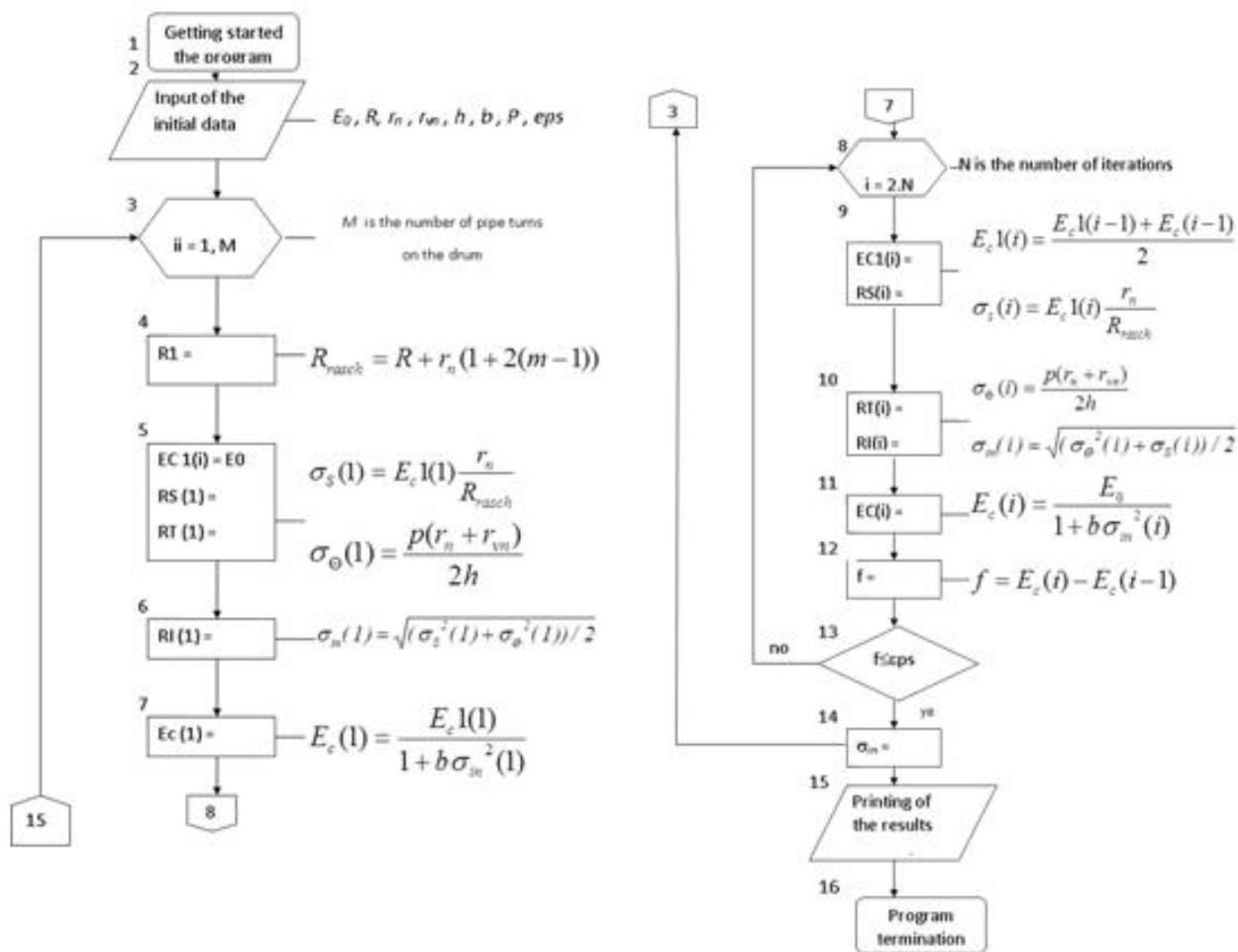


Figure 1. Block diagram of calculation

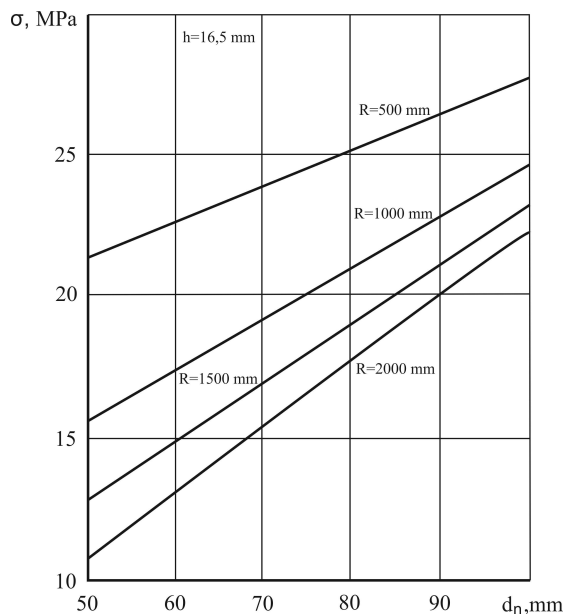


Figure 2. Dependences of stresses on pipe diameter without taking into account the internal pressure. Notation: R – radius of the drum; d – outer pipe diameter; h – wall thickness

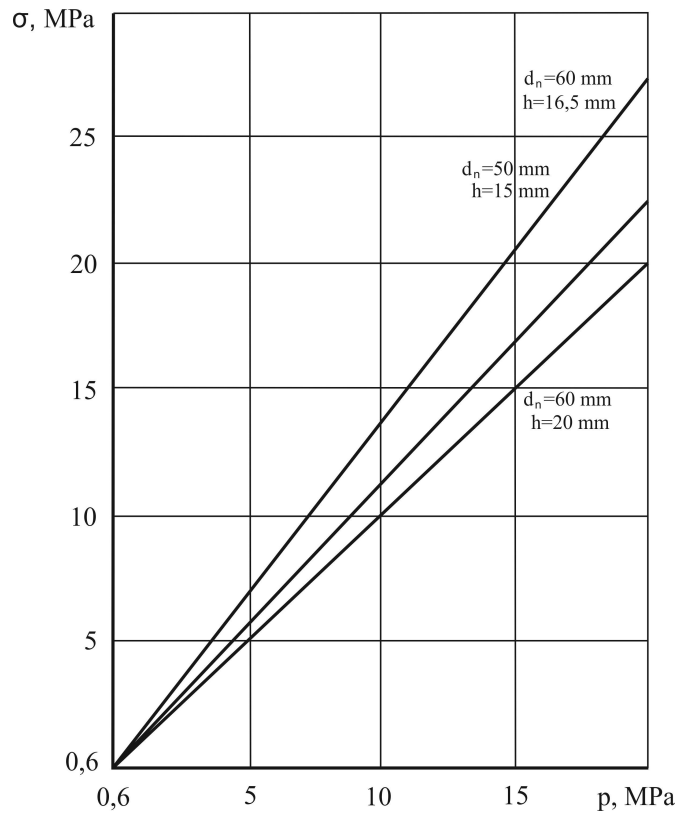


Figure 3. Dependence of stresses on the value of internal pressure of process fluid. Notation: d – outer pipe diameter; h – wall thickness; p – internal working pressure

Table 1. Stress state of a flexible pipe with a diameter $d_H=50$ mm and a wall thickness $h=15$ mm

Drum radius R, mm	σ_s , MPa (without taking into account the internal pressure)	σ_{in} , MPa (taking into account the internal pressure)				
		P, MPa				
		0.6	5.0	10.0	15.0	20.0
500	19.7	19.8	20.0	20.8	22.3	24.8
750	16.4	16.5	16.8	17.7	19.7	22.7
1000	14.3	14.3	14.7	15.6	18.1	21.6
1500	11.5	11.6	12.1	13.5	16.3	20.5
2000	9.8	9.8	10.3	12.2	15.4	20.1

Table 2. Stress state of a flexible pipe with a drum radius $R=1000$ mm and wall thickness $h=20$ mm

Pipe diameter, d_H , [mm]	σ_s , MPa (without taking into account the internal pressure)	σ_{in} , MPa (taking into account the internal pressure)				
		P, MPa				
		0.6	5.0	10.0	15.0	20.0
100	19.6	19.7	20.5	23.3	28.8	36.9
90	18.8	18.8	19.4	21.6	25.9	32.4
75	17.3	17.3	17.8	19.2	21.8	25.9
60	15.6	15.6	15.9	16.7	18.1	20.3
50	14.2	14.2	14.5	14.9	15.8	17.0



OTIMIZAÇÃO DO TRANSDUTOR DE PRESSÃO DE SEMICONdutoRES COM ELEMENTO SENSÍVEL BASEADO NA ESTRUTURA DE “SILÍCIO SOBRE SAFIRA”



OPTIMIZATION OF SEMICONDUCTOR PRESSURE TRANSDUCER WITH SENSITIVE ELEMENT BASED ON “SILICON ON SAPPHIRE” STRUCTURE

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТЕНЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ДАВЛЕНИЯ С ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ «КРЕМНИЙ НА САПФИРЕ»

GAVRYUSHIN, Sergey S.¹; SKVORTSOV, Pavel A.^{2*}; SKVORTSOV, Arkady A.³

¹ Bauman Moscow State Technical University, Department of Computer System for Production Automation
5/1 2-ya Baumanskaya Str., ZIP code 105005, Moscow – Russian Federation
(phone: + 499 263-6391)

^{2,3} Department of Dynamics, Durability of Machines and Resistance of Materials, Moscow Polytechnic University
38 Bolshaya Semenovskaya Str., ZIP code 107023, Moscow – Russian Federation
(phone: +79851763034)

* *Corresponding author*
e-mail: SkvortsovPA@ya.ru

Received 20 December 2017; received in revised form 15 May 2018; accepted 03 August 2018

RESUMO

O artigo é dedicado ao estudo do processo de otimização do transdutor semicondutor de strain gauge na estrutura de silício sobre safira (SOS). Como objeto do estudo, foi utilizado um elemento do tipo membrana elástica com um extensômetro semicondutor na forma de uma estrutura de silício sobre safira. Para estudar a superfície da safira, utilizou-se o método de fotolitografia óptica. No contexto desta tarefa, os parâmetros de controle e os parâmetros de qualidade do extensômetro fabricado em série foram determinados. O artigo descreve a metodologia para otimização multicritério e também um cálculo de otimização para o extensômetro no silício sobre safira. O principal resultado foi a obtenção de variantes de projeto ótimas de Pareto que excedem a variante básica por todos os critérios de qualidade.

Palavras-chave: *Otimização multicritério, não-linearidade, tensão equivalente, deformação, coeficiente de transmissão.*

ABSTRACT

The paper is devoted to the study of the process of optimizing the semiconductor strain-gauge transducer on the structure of the SOS. As an object of the study, an elastic membrane-type element with a semiconductor strain-gauge in the form of a silicon-on-sapphire structure was used. To study the surface of sapphire, the optical photolithography method was used. In the framework of this task, the control parameters and the quality parameters of the serially-manufactured strain gauge were determined. The paper describes the methodology for multicriteria optimization, and also an optimization calculation for the strain-gauge on the SOS. The main result is the obtaining of Pareto-optimal design variants that exceed the basic variant by all quality criteria.

Keywords: *multicriteria optimization, nonlinearity, equivalent stress, deformation, transmission coefficient.*

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена исследованию процесса оптимизации полупроводникового тензопреобразователя давления на структуре КНС. В качестве объекта исследования авторами использовался упругий элемент мембранного типа с полупроводниковым тензопреобразователем в виде структуры кремний-на сапфире. Для изучения поверхности сапфира применялся метод оптической фотолитографии. В рамках этой задачи были определены параметры управления и параметры качества серийно-выпускаемого тензопреобразователя. В работе приведено описание методики многокритериальной оптимизации, а также произведен оптимизационный расчет для тензопреобразователя на КНС. Основным результатом является получение Парето-оптимальных вариантов конструкции, которые превосходят базовый вариант по всем критериям качества.

Keywords: многокритериальная оптимизация, нелинейность, эквивалентное напряжение, деформация, коэффициент передачи.

INTRODUCTION

Pressure sensors on the structure "silicon on sapphire" (CNS) in Figure 1 are used in a wide variety of fields: aerospace, oil and gas production, military equipment, nuclear energy. This class of sensors is designed to measure the pressure of oils and their vapors, fuel, air, neutral and corrosive liquids and gases. Advantages of using semiconductor sensors on CNS are obvious: high sensitivity, speed, no leakage currents, operability over a wide range of temperatures, high accuracy, stability, chemical and radiation resistance (Ganghoffer and Goda, 2018; Nelson *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2018; Jiang *et al.*, 2017). However, despite the fact that strain gauges (TP) pressure on the CNS are actively produced, and the structure of the CNS itself has been the object of research for more than 30 years, at present there is no single methodology for calculating and designing such devices (Enayati *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2017). In practice, classical bending theories of thin plates, which do not properly describe the process of deformation of the elastic element of the calculated strain gage, are used for calculation, and often developers act intuitively, based on their own experience. All this leads to a decrease in the accuracy and reliability of the devices (Yang and Zhao, 2016; Chen, 2018). The existing CAE-systems allow analyzing a device, but they are not aimed at solving problems of designing semiconductor strain gauges.

The purpose of this work is to create a system that allows using the capabilities of the ANSYS software package to provide the process of designing semiconductor TP on the SPS with an elastic element of the membrane type (Kim *et al.*, 2016). At the same time, the program should

not only analyze individual TPs, but also solve the problem of multi-criteria design.

MATERIALS AND METHODS

The elastic element of the membrane type (Figure 2) with a semiconductor strain-gauge in the form of a silicon-on-sapphire crystal (Figure 3) acted as a research object. The latter is an epitaxial layer of silicon 10 μm thick grown on the surface of a monocrystalline sapphire. By methods of optical photolithography on the sapphire surface, the structure shown in Figure 3 is formed.

The principle of operation of the TP on the structure of the CNS is that the measured pressure is transformed into a deformation of the elastic membrane of Figure 2, on the surface of which there is a semiconductor sensitive element in Figure 3, which is a sapphire (Al_2O_3) substrate on which silicon strain gauges connected to the bridge scheme. A change in the electrical resistance of the strain gauges leads to unbalance of the bridge, which in turn changes the electrical output signal in proportion to the pressure. In this paper we consider the process of optimization of the elastic element, shown in Figure 2.

RESULTS AND DISCUSSION:

3.1. The device and principle of operation of the strain gauges under consideration

In the TP under consideration, the mid-bases of strain gages are at a distance of 3.7 mm from the center of the membrane. For such a

strain diagram with the same initial values of the resistances of the radial R_r and tangential R_t strain gauges ($R_r = R_t = R$), the change in the output signal U_{out} under the action of pressure when the bridge is powered by a constant voltage U_{pt} is (Equation 1) (Kozlov and Stechebnikov, 2014):

$$\Delta U_{out} = U_{pt} \frac{(\Delta R_t - \Delta R_r)}{(2R + \Delta R_t + \Delta R_r)} \approx U_{out} \frac{(\Delta R_t - \Delta R_r)}{2R} \quad (1)$$

where ΔR_t - the change in the resistance of tangential strain gauges, ΔR_r - the resistance of radial strain gages under pressure.

From the relation (Equation 1) it follows that at a fixed supply voltage, in order to obtain the maximum change in the output signal of the strain gage, it is necessary that the difference in the relative changes in the resistances of the strain gages located in the adjacent arms of the bridge circuit be maximal (Equation 2):

$$\frac{\Delta R_t}{R} - \frac{\Delta R_r}{R} \rightarrow \max \quad (2)$$

It was shown in (Krivulin *et al.*, 2012) that the relative changes in resistances $\frac{\Delta R_r}{R}$ and $\frac{\Delta R_t}{R}$ for semiconductor silicon strain gauges depend on the basic coefficient of elastoresistance m_{44} and are described by the expression (Equation 3):

$$\left| \frac{\Delta R_t}{R} - \frac{\Delta R_r}{R} \right| \approx m_{44} |\varepsilon_t - \varepsilon_r| = m_{44} |\Delta \varepsilon|. \quad (3)$$

Using the data of (Stechebnikov, 2005), we take the value of the coefficient $m_{44} = 62$. Substituting expression (3) in (1), we obtain the relationship between the output signal and the deformation of the elastic element (Equation 4):

$$\frac{\Delta U_{out}}{U_{pt}} = \frac{1}{2} m_{44} |\Delta \varepsilon|. \quad (4)$$

Manufacturers of measuring equipment, as a rule, tend to ensure that the dependence of the output signal on the actual load is linear. However, in practice, due to many reasons (imperfection of the elastic properties of the material, hysteresis, the influence of temperature and imperfection of the technological process) (Andreeva, 1981), the real characteristic is

different from linear.

The nonlinearity η of the characteristic is the greatest deviation Δ_{max} of the actual characteristic from the linear characteristic, referred to the largest value of the estimated quantity (in our case $\Delta U_{out \max}$). Thus, to evaluate the nonlinearity of the output signal, the following expression will serve (Equation 5) (Bairaktarova and Eodice, 2017):

$$\eta = \frac{\Delta_{max}}{\Delta U_{out \max}} \cdot 100\% \quad (5)$$

In our case, the reason for the nonlinearity is the geometric nonlinearity, which can be interpreted as a non-fulfillment of the principle of invariance of the initial dimensions. Internal friction in the metal within the framework of this problem can be neglected. The problem of calculating the nonlinearity was considered in detail in (Gavryushin and Skvortsov, 2016; Gavryushin and Skvortsov, 2017; Gavryushin *et al.*, 2014a).

To estimate the magnitude of the output signal, we introduce the notion of the working transfer coefficient of the RSC - the maximum output signal at a supply voltage level of 1 V.

3.2. The task of designing

The main objective in the design of TP at the CNS is to ensure a high level of accuracy. However, manufacturers are also trying to minimize the overall dimensions of the sensor while maintaining the required margin of safety and increase the value of the RCP.

The work on improving the properties of the strain-gauge is carried out according to the multi-criterion (Gavryushin and Gavrilencov, 2015; Gavryushin *et al.*, 2014b; Sobol and Statnikov, 2006) optimization scheme in Figure 4. Developers define a group of variable parameters, which makes up the space of control parameters. With the help of functional restrictions on equivalent voltages and the magnitude of the output signal, deliberately inefficient solutions are eliminated. The variant of the product is evaluated according to three parameters: the magnitude of the output signal (RCP), the nonlinearity of the output characteristic, and the maximum equivalent voltages. Developers check the mathematical model, set functional limitations,

and define the space of control parameters.

3.3. Process optimization of the elastic element

In this paper, the geometric dimensions of the calculated structure of Figure 5 serve as control parameters. The material of the elastic element is a titanium alloy VT-9. Physical characteristics of the material are given in Table 1.

The functional restriction is formed from the requirement for the sensor, which consists in the fact that after the application of the load, plastic deformations should not occur in the structure of the strain gage in question. The restriction will be defined as follows (Equation 6):

$$\Sigma_{ekv} < [\sigma_t],$$

However, it should be remembered that the design of the TP based on the CNS includes a sensitive element that is soldered to the titanium membrane (Gurentsov *et al.*, 2017). In this connection, it is inadmissible that plastic deformations occur in the solder layer (PS-72). Preliminary calculation showed that the maximum equivalent voltage arising in the design of a mass-produced TP is 798 MPa. Let us take this voltage value as the maximum allowable value for our TP. The minimum RCP value will be taken as 2 to avoid the possible influence of external noise on the output signal.

For optimization, the elastic element was calculated by the finite element method in the ANSYS software package. The problem was solved in a geometrically nonlinear formulation. For the finite-element discretization of the design, an eight-node axisymmetric element Plane 183 Figure 6 was used. The design model was fully parameterized for use in the optimization process. For the automatic generation of options for calculating and evaluating the quality parameters of the elastic element, a special program was developed in C # in Figure 7. This program allows you to:

1) Define the variation of individual parameters and form a macro of this variation in the language APDL. To work the program needs a parameterized calculation model, which was done earlier.

2) Run the variation macro for calculation in ANSYS in batch mode without user

intervention. The results of the variation are picked up by the program also in automatic mode.

3) To evaluate the quality parameters: the nonlinearity of the output characteristic, the maximum equivalent voltage, the working transmission coefficient. Also, the program selects the rational position of strain gages on the surface of the elastic element.

The results are presented to the user in the form of graphs. You can also save the results for further processing. The developed program together with the calculation of the elastic element made it possible to select the rational parameters for the design of the elastic element.

In the process of optimization calculation, 100 variations were calculated, the number of allowable variations was 29, of which Pareto-optimal 7. A comparison of the quality parameters of the initial and the resulting TP design on the SPS is shown in Table 2. In the Pareto optimal variant No. 2, we obtained decrease in the working transmission coefficient, but the maximum equivalent stresses were obtained by the smallest of all the design variants obtained. In this regard, the final decision on the adoption of a particular design option remains with the Person making the Decision (LPR).

CONCLUSION

Thus, in this paper, the author's technique for calculating and designing semiconductor TP on the SPS was demonstrated. As a result of the calculation, variants of the tensor converter designs were obtained, which exceed the original version for all quality parameters. In the future, the authors also plan to evaluate the effect of hysteresis and residual thermal stresses on the output signal of the designed strain gage, and also apply the method of visual-interactive analysis to automate the process of multi-criteria design.

ACKNOWLEDGEMENT

This study is conducted with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (grant No. 8.8392.2017)

REFERENCES:

1. Andreeva, L.E. *Elastic elements of devices*, Moscow: Mashinostroenie, 1981.
2. Bairaktarova, D., Eodice, M. *Advances in Engineering Education*, **2017**, 6(2), 1-18.
3. Chen, B. *Journal of Engineering Design*, **2018**, 29(3), 87-130.
4. Enayati, H., Chandy, A.J., Brauna, M.J. *International Journal of Thermal Sciences*, **2018**, 123, 42-57.
5. Ganghoffer, J.-F., Goda, I. *International Journal of Engineering Science*, **2018**, 127, 53-79
6. Gavryushin, S.S., Baryshnikova, O.O., Boriskin, O.F. *Numerical analysis of machine elements and devices*, Moscow: Publishing house MSTU. N.E. Bauman, 2014a.
7. Gavryushin, S.S., Gavrilin, S.I. *Engineering Herald*, **2015**, 10, 538-547.
8. Gavryushin, S.S., Nepochatov, A.V., Godzikovsky, V.A. *Proceedings of the Moscow State Technical University MAMI*, **2014b**, 4, 88-94.
9. Gavryushin, S.S., Skvortsov, P.A. *Mechanical Engineering and Engineering Education*, **2017**, 3(52), 56-63.
10. Gavryushin, S.S., Skvortsov, P.A. *Modeling of a two-membrane pressure transducer on a "silicon on sapphire" structure*. Materials of the XXII International Symposium "Dynamic and Technological Problems of Mechanics of Constructions and Continuous Media" named after A.G. Gorshkov, Vyatichi, 2016.
11. Gurentsov, E. V., Eremin, A.V., Mikheyeva, E.Yu. *High Temperature*, **2017**, 55(5), 723-730.
12. Jiang, Y., Sun, R., Zhang, H.B., Min, P., Yang, D., Yu, Z.Z. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2017**, 94, 104-112.
13. Kim, K., Ju, H., Kim, J. *Polymer*, **2016**, 91, 74-80.
14. Kozlov, A.I., Stechebnikov, V.M. *Devices*, **2014**, 7, 41-44.
15. Krivulin, N.O., Pavlov, D.A., Shilyaev, P.A., Korotkov, E.V., Gladysheva, V.A., Bobrov, A.I. *Bulletin of the Nizhny Novgorod University named after N.I. Lobachevsky*, **2012**, 3(1), 30-33.
16. Nelson, K.G., McKenna, A.F. Brem, S.K., Hilpert, J., Husman, J., Pettinato, E. *Journal of Engineering Education*, **2017**, 106(2), 218-244.
17. Sobol, I.M., Statnikov, R.B. *The choice of optimal parameters in problems with many criteria*, Moscow: Izd-vo Drofa, 2006.
18. Stechebnikov, V.M. *Radio engineering and electronics*, **2005**, 50(6), 678-696.
19. Wang, Y., Li, J., Liu, H., Weng, Y. *International Journal of Thermal Sciences*, **2017**, 122, 12-25.
20. Wang, Z.-G., Gong, F., Yu, W.-C., Huang, Y.-F., Zhu, L., Lei, J., Xu, J.-Z., Li, Z.-M. *Composites Science and Technology*, **2018**, 162, 7-13.
21. Yang, G., Zhao, C.Y. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **2016**, 94, 199-210.



Figure 1. Semiconductor strain gage on the structure of CSN

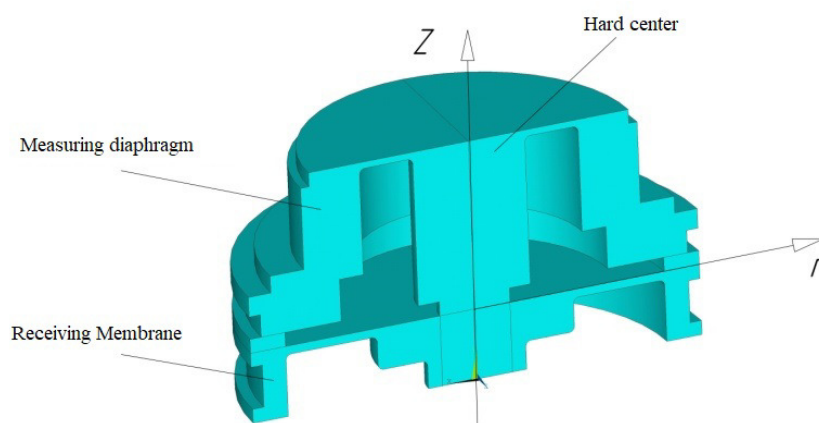


Figure 2. Two-membrane pressure transducer

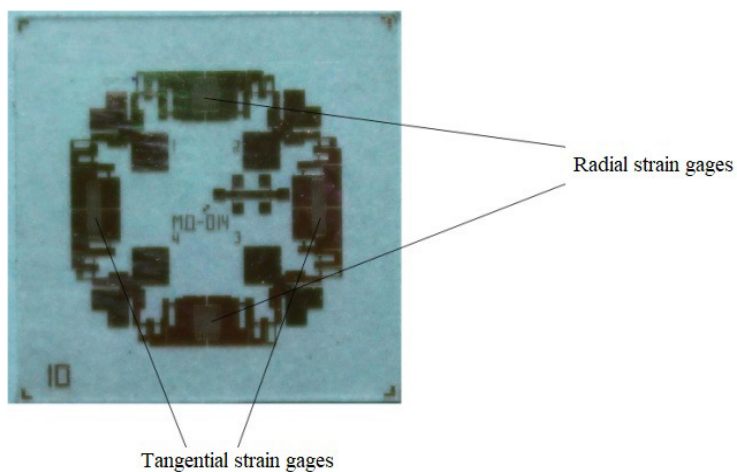


Figure 3. Semiconductor sensor of the load cell on the CNS

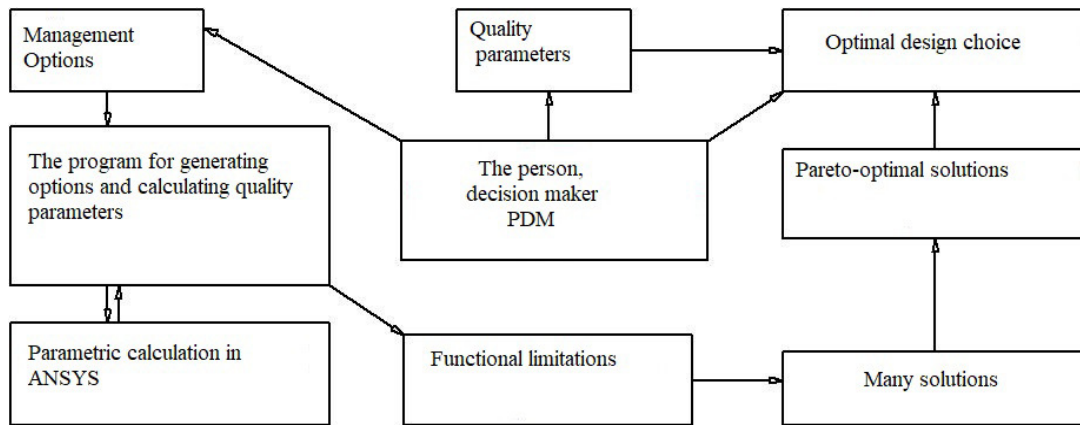


Figure 4. The scheme of multicriteria optimization of the design of an elastic element

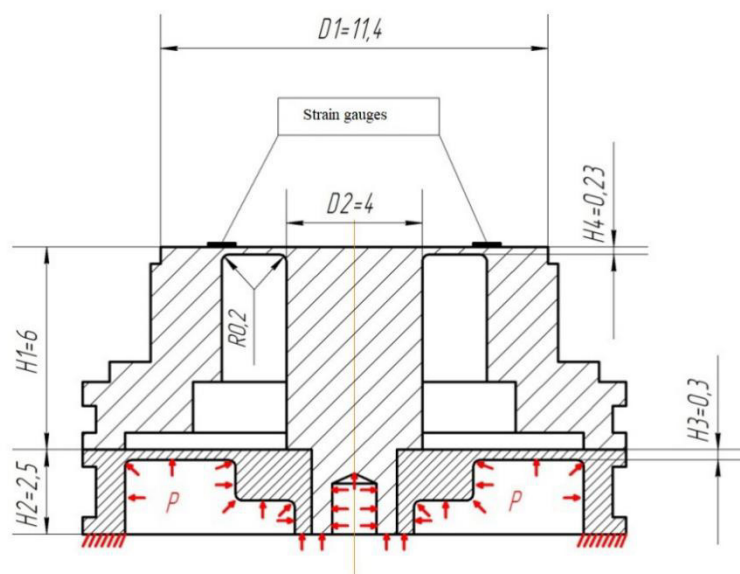


Figure 5. Calculation scheme with control parameters

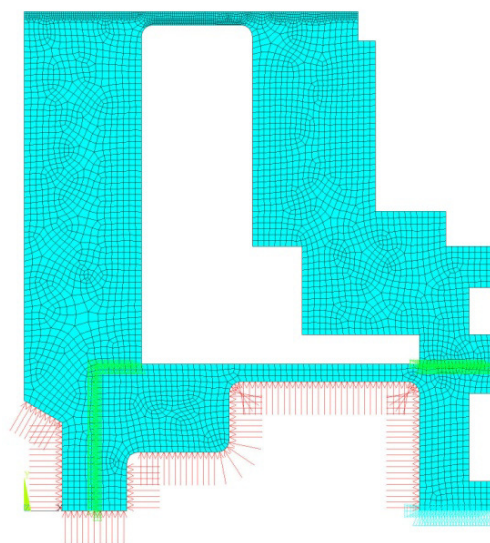


Figure 6. Finite element model of the design

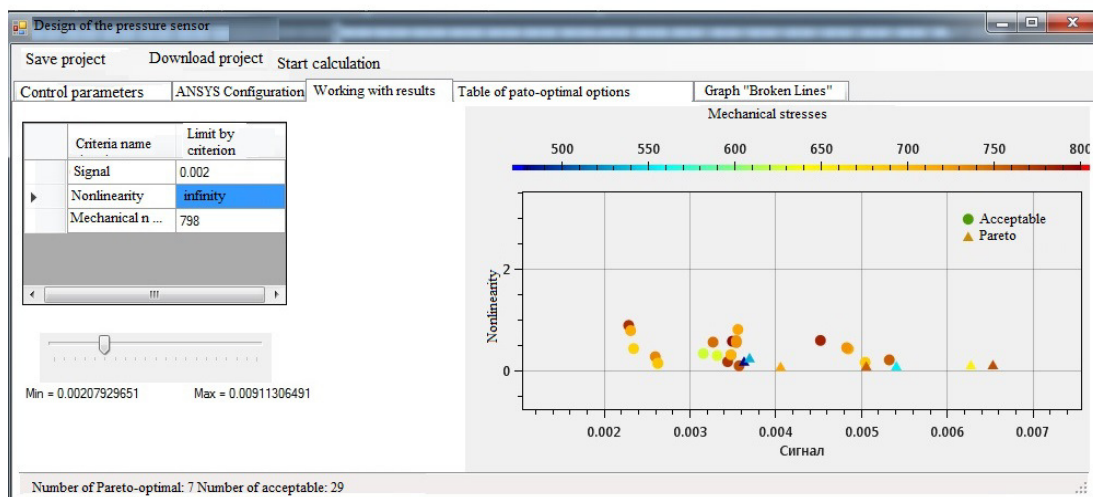


Figure 7. User program interface for optimizing the design of a dual-membrane TP on the CNS

Table 1. *Physical characteristics of VT-9 alloy*

Young's modulus, GPa	Poisson's ratio	Yield strength, σ_t, MPa	Strength limit, σ_B, MPa
118	0,34	980	1150

Table 2. *Comparison of the parameters of the original construction and Pareto-optimal solutions*

Quality parameters	Initial design	Pareto-optimal variant No 1	Pareto-optimal variant No 2	Pareto-optimal variant No 3
$\sigma_{ekv\ max}$, MPa	798	754	480	651
Nonlinearity of the output characteristic, %	0,39	0,07	0,16	0,09
Operating transmission factor, mV/V	4,6	5,0	3,6	6,2



PROJETO DE TRANSDUTOR DE PRESSÃO DE SEMICONDUTOR DE DIAMANTE

DESIGN DIAMOND SEMICONDUCTOR PRESSURE TRANSDUCER



КОНСТРУКЦИЯ АЛМАЗНОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ДАТЧИКА ДАВЛЕНИЯ

AFANASYEV, Sergey A.^{1*}; AFANASYEV, Mikhail S.²; FESHCHENKO, Valery S.³; LVOV, Sergey A.⁴; ZHUKOV, Alexander O.⁵

^{1,2} Moscow Technological University (MIREA), Department of Metrology and Standardization
78 Vernadsky Ave., Zip code 119454, Moscow – Russian Federation
(phone: +89067987572)

^{3,4} LLC PTC "Ural AlmazInvest"
4 Ivan Franko Str., Zip code 121108, Moscow – Russian Federation
(phone: +89031467246)

⁵ State Astronomical Institute named after P.K. Shternberg Moscow State University, Institute of Astronomy of the Russian Academy of Sciences
13 Universitetskiy Ave., Zip code 119234, Moscow – Russian Federation

* *Corresponding author*
e-mail: michaela2005@yandex.ru

Received 01 December 2017; received in revised form 08 June 2018; accepted 09 July 2018

RESUMO

Os sensores de pressão desempenham um papel importante na medição de variáveis nos sistemas de controle e automação de vários processos. O objetivo deste artigo é estudar o projeto de um sensor de pressão de semicondutor de diamante. Para atingir esse objetivo, a análise foi baseada na Lei de Fourier, mas os autores fizeram mudanças no modelo de equações. O estudo foi realizado utilizando diamantes, pois são dos materiais promissores para a fabricação de sensores e possuem grande robustez, resistência térmica e a radiação. Foi estabelecido que a corrente de saída em um semicondutor não depende da tensão de alimentação. Ao determinar a resistência de isolamento entre as placas do sensor, determinou-se que a resistência é menor que 200 MW e que atende aos requisitos técnicos.

Palavras-chave: *pressão de materiais, materiais de diamante, modelo matemático, tecnologia de semicondutores*

ABSTRACT

Pressure sensors play an important role in measuring variables in the control and automation systems of various processes. The purpose of this article is to study the design of a diamond semiconductor pressure sensor. In order to achieve this goal, the analysis was based on the Fourier law, but the authors made changes in the model of equations. The study was carried out using diamonds, as they are one of the promising materials for the manufacture of sensors and have high strength, thermal and radiation resistance. It was established that the output current in a semiconductor converter of the same load on the membrane does not depend on the supply voltage, which corresponds to the technical requirements developed in the converter. When determining the insulation resistance between the sensor plates, it was determined that the insulation resistance is less than 200 MW that meets the technical requirements.

Keywords: *pressure of materials, diamond materials, mathematical model, semiconductor technology.*

АННОТАЦИЯ

Для измерения переменных в системах управления и автоматизации различных процессов важную роль играют датчики давления. Целью данной статьи является изучение конструкции алмазного полупроводникового датчика давления. Для достижения поставленной цели проводился анализ на основе закона Фурье, но авторами были внесены изменения в модели уравнений. Исследование проводилось с использованием алмазов, поскольку они являются одним из перспективных материалов для изготовления датчиков и имеют высокую прочность, термическую и радиационную стойкость. Установлено, что выходной ток в полупроводниковом преобразователе той же нагрузки на мембране не зависит от напряжения питания, которое соответствует техническим требованиям, разработанным в преобразователе. При определении сопротивления изоляций между пластинами датчика было установлено, что сопротивление изоляций составляет менее 200 МВт, что соответствует техническим требованиям.

Ключевые слова: давление материалов, алмазные материалы, математическая модель, полупроводниковая технология.

INTRODUCTION

In modern technology, widespread of the semiconductor capacitive and inductive pressure sensors. The need to preserve high metrological and operational characteristics of the sensors in the conditions of toughening of the requirements of the external influencing factors requires the application of new materials for the manufacture of sensitive elements (SE), so pressing is the task of finding a material superior silicon on mechanical and electrophysical parameters (Mikhailenko *et al.*, 2017; Khazan and Gorodetskii, 1967). First, such materials include diamond, which is a wide-gap semiconductor with a band gap of 5.4 eV.

The diamond PP is developed based on microelectromechanical systems based on diamond and integrated circuits CAV444 and AM402 production of Analog Microelectronics (Germany), using a minimum number of external discrete components.

A functional diagram of the capacitive PP is presented in figure 1.

Part PP includes capacitive microelectromechanical system (MEMS) capacitance change which depending on the external pressure is converted into an electric voltage with a voltage Converter the capacitance-to-voltage. Design, manufacturing technology and theoretical bases of its functioning are described in (Altukhov *et al.*, 2017a; Altukhov *et al.*, 2017b).

The output voltage is fed to the input node of the Converter voltage – current, which provides an output current capacitive PP 4..20

mA.

On the basis of the functional diagram of PP developed a schematic diagram of the capacitive PP, which is presented in figure 2.

Schematic diagram complies with the manufacturer's recommended. MEMS is connected to terminals 1 and 2 of the Board and is connected to the input 12 of the chip CAV444 (Agrawal, 2017; Prelas *et al.*, 2016; Ask and Öberg, 1979; Igamberdiev *et al.*, 2002). The differential output signal from its outputs 5 and 6 arrives at the inputs 8 and 9 of IC AM402. Resistors R4 – R11 is intended to adjust the gain and offset voltage of the output signal. The transistor VT1 in conjunction with resistor R12 provide the desired output current PP. The diode VD1 is designed to protect the circuit from reverse polarity voltage.

CAV444 chip is a chip of the transducer capacitance-to-voltage. The voltage at the IC output proportional to input capacitance. CAV444 can be used as a capacitance-to-voltage with a differential output or as a pre-cascade device with high functionality such as converters capacitance-current and capacitance code (Katkov *et al.*, 2011; Pavese and Molinar, 1992; Kedrinskii *et al.*, 1969). A wide range of capacitance and high sensitivity allows the chip to use it in various fields of technology and electronics.

The output voltage at pin 5 relative to the earth is a linear function of the capacitance CM. To convert the output voltage CAV444 to the desired output current PP is a chip AM402. IC AM402 represents an integrated circuit of the Converter current, which is specifically designed

for processing differential signals.

AM402 is designed for two - and three-wire inclusions and includes the following functional blocks:

- the input stage, which is used as a measuring amplifier of high accuracy (IA);
- voltage reference, the adjustable output voltage from 4.5 V to 10V, designed to power internal circuits and external components;
- voltage-controlled current amplifier that can generate output currents which correspond to industrial standards (0 / 4-20 mA, 12 ± 8 mA).

For the chip as a Converter of current output requires an external transistor, which reduces the power dissipation of the chip, and the diode that protects the transistor from reverse polarity of the supply voltage and external resistors (Egorov *et al.*, 2016; Mourzina *et al.*, 2004; Handa *et al.*, 1975). Changing a few external components, the output current can be changed in a wide range. IC AM402 has surge protection at the input, this disables the output current. Another safety feature included in AM402 is a function of power off in high temperature. In this case the output current off if the temperature of the chip exceeds 150 °C.

Diamond is a semiconductor pressure transducer, the design allows you to measure pressure with high accuracy and stability (Milnes, 1980).

To clarify the parameters and verify characteristics of diamond PP was produced according to the procedures developed following studies:

1. Verification of pressure measuring range.
2. Check the range of the output current.
3. Check supply voltage range.
4. Measurement of output capacity of PP.
5. Check variation and repeatability of the output signal.
6. Check the stability of the output signal during the year.
7. Check the insulation resistance between the plates of the sensor.
8. Check the insulation resistance between the sensor plates and the housing.
9. Test electric strength between the plates of the sensor and the housing.
10. Check the operating temperature range of the MEMS.

MODELING FRAMEWORK TO PREVENT DEFORMATION:

If we talk about basic equations, they are as follows (Equation 1 – Equation 5). When the processes that occur at high temperatures and are of the nature of anomalous warmth has spread with finite speed (Equation 6). Substituting the value of heat flux density (Equation 7) in the balance equation of heat for a one-dimensional problem (Equation 8) get the hyperbolic equation of heat transfer. If the power density of heat sources $W = 0$, equation (2) can be written as Equation 9.

Comparing with the classical law of heat conduction Fourier transform, we see that when the finite speed of propagation of heat in the heat conduction equation should be replaced $\frac{\delta T}{\delta t}$ in the amount of $\frac{\delta T}{\delta t} + \tau_0$.

As a result, the system of equations (Equation 1) linking $\sigma_x T, B$, takes the form Equation 10 – Equation 13. Here Equation 14. To simplify the system of related Equation 3 – Equation 5 omit the nonlinear member in Maxwell's equation for magnetic induction Equation 15. This simplification applies if B does not depend on deformation and temperature. Thus, the magnetic flux density satisfies the diffusion Equation 15.

The solution of equation Equation 6 is known and for the case of the stepping task on the border $x = 0$ (Equation 16) magnetic induction in the half-space $x \geq 0$ is given by Equation 17, where Equation 18. Using well-known equations for the error functions (Equation 19). Thus, the magnetic induction in this model becomes a source of disturbances in the associated equations of thermoelasticity.

Inserting in equation Equation 3, Equation 4 the dimensionless quantities (Equation 20 – Equation 22) obtained for the considered problem the following system of Equation 23, Equation 24 with the initial conditions (Equation 25) and boundary conditions (Equation 26). In the General case, the temperature field must satisfy the conditions of convection. However, in this work, the convection on the surface $\xi = 0$ is taken equal to zero. Magnetic induction, which enters into the Equation 8, Equation 9 is determined using the expression (Equation 27).

Unknowns and the parameters that

correspond to mechanical properties of the particular layer 1 or 2 in the future, if necessary, will be marked by a subscript i ($i=1,2$).

If the layer is not conductive, the system Equation 8 and Equation 9 suppose $\beta = 0$ and consider the termoparnaya problem with the initial conditions (10), boundary mechanical (Equation 28) and boundary thermal conditions (Equation 29). Here $q = -\bar{q}$, \bar{q} – the heat flux density in the direction of the external normal to the surface $\xi = 0$; $f(\tau)$ and $\varphi(\tau)$ – specified laws change loads.

Also, take into account the matching conditions at the interface of layers which are equal in stresses and displacements, temperatures and heat fluxes.

METHODS AND RESULTS OF THE EXPERIMENT:

Research trials of experimental samples of diamond PP were conducted according to the following techniques:

1. *Verification of pressure measuring range.* Experimental study of characteristics of PP was carried out on a special stand, which includes: the device is calibrated vertical force (CEF); power supply with adjustable output voltage; multimeter Agilent U-1241B.

A special device calibrated vertical force (CEF) is used to create discrete concentrated forces. KVVU is the bowl (platform), on which is placed the load is known in advance of the mass, simulating a concentrated force P (Guha *et al.*, 1979; Or and Chan, 2008). In the Central part of the lower side of the dispenser is connected to the rod. The device is placed on the precision of probe movement. A cross-sectional view of the device of IEDs is presented in figure 3.

In a stationary glass 1 device is movable needle 3 placed on one end of the needle of the court 2 for the calibrated load. The weight of the needle without load is 0,9332 grams. The site can accommodate a weight of 200.0 grams. Upon contact of the needle device, where membrane of PP, the weight is completely transferred to the membrane, causing its deflection proportionally to the weight of the cargo. PP was included in the measuring circuit shown in figure 4.

The measurement of PP was performed using a device calibrated vertical force by the following procedure: a multimeter was included in the position measuring DC current with a range to 20 mA; set output voltage of power supply 24 V; measured output current of the PP in the original unloaded state.

Further, the measured output current of the PP under the influence of external pressure for which the device KVVU was raised on a platform device, where the goods were placed with a fixed mass.

Membrane loaded needle with a load of 200.0 g and a measured output current PP. Output current PP in the initial state was equal to 4 mA, and the load is 20 mA, which fully complies with the requirements of the investigated diamond PP.

2. *Check the range of change of the output current.* Before testing the PP was installed and mechanically fixed on the stand so that the PP membrane was positioned horizontally and its center was opposite the needle, where. PP was included in the measuring circuit shown in figure 4 (Kenigsberg *et al.*, 1978; Hierlemann and Baltes, 2006).

The measurements of the output current PP: with the load increasing from 1.0 gram to 200.0 grams; with the load decreasing from 200,0 gram to 1.0 gram. Output current PP changed from 4 mA to 20 mA, fully complies with the requirements.

3. *Check supply voltage range.* The PP test was conducted at voltages of a power source 7.5 V, 12 V, 18 V, 24 V, 30 V, 36 V, with load values on the membrane equal to 20 g and 200 g. Output current PP of the same load on the membrane is not dependent on the supply voltage that meets the technical requirements developed by PP.

4. *Measurement of output capacity of PP.* Measurement of output capacity of PP was carried out using the RLC meter E7-8, a measuring probe which is connected to the output terminals of the MEMS PP. The capacitance between the output terminals of the MEMS of PP did not exceed 17 pF.

5. *Check variation and repeatability of the output signal.* PP was included in the measuring circuit shown in figure 4. Conducted five series of experiments measuring the output current PP: with the load increasing from 1.0 gram to 200.0

grams; with the load decreasing from 200,0 gram to 1.0 gram. The difference between the output currents of PP under the same loads in all five series of experiments does not exceed 1.2 %.

6. *Check the stability of the output signal during the year.* Output stability during the year was tested as follows. PP was tested according to the test procedure of pressure measuring range. The test was repeated once a week throughout the year. The difference between the output currents of PP under the same loads in all experiments did not exceed 0.7 %, which fully complies with the requirements of the investigated diamond PP.

7. *Check the insulation resistance between the plates of the sensor.* Check the insulation resistance between the plates of the sensor was carried out using a multimeter Agilent U-1241B.

The results of the experiment showed that the insulation resistance between the electrodes of the sensor is not less than 200 MW, which corresponds to the technical requirements developed by PP.

8. *Check the insulation resistance between the sensor plates and the housing.* Check the insulation resistance between the sensor plates and the shell was carried out using the Agilent multimeter U-1241B.

The results of the experiment showed that the insulation resistance between each of the electrodes of the sensor and sensor housing of at least 20 MW, which corresponds to the technical requirements developed by PP.

9. *Test electric strength between the plates of the sensor and the housing.* Test electric strength between the plates of the sensor and housing were carried out using a megger M4100/3 at the test voltage of 500 V.

The results of the experiment showed that the insulation resistance between each of the electrodes of the sensor and sensor housing of at least 20 MW, which corresponds to the technical requirements developed by PP.

10. *Check temperature range MEMS.* Testing of a MEMS diamond PP on the impact of high and low temperature was carried out by GOST 20.57.406–81 at ambient temperatures - 40° C and + 125° C.

The results of the experiment showed that under the given ambient temperature MEMS

diamond PP is fully functional and retains its specifications.

CONCLUSION

Developed and studied in this work, diamond is a semiconductor Converter (PP) pressure is of undoubted scientific and practical interest. Diamond is one of the most promising materials for the fabrication of sensors. It is associated with such properties as high strength, large band gap, high electrical strength, high thermal and radiation resistance of the diamond crystals.

The obtained results allow to conclude about the viability and reliability of the original development of MEMS technologies based on diamond materials to create transducers the new type, and further applied in future types of spacecraft, information and automated control systems for transport and space systems.

ACKNOWLEDGEMENTS:

The work is executed at financial support of the Ministry of education and science of the Russian Federation (agreement No. 14.577.21.0177, a unique identifier of applied research RFMEFI57715X0177).

REFERENCES:

1. Agrawal, D.P. *Different Types of Transducers Embedded Sensor Systems*, Singapore: Springer Singapore, 2017.
2. Altukhov, A.A., Gladchenko, E.V., Feshchenko, V.S. *STIN*, **2017a**, 1, 25 – 28.
3. Altukhov, A.A., Gladchenko, E.V., Feshchenko, V.S. *STIN*, **2017b**, 2, 32 – 36.
4. Ask, P., Öberg, P.Å. *Medical and Biological Engineering and Computing*, **1979**, 17(3), 360-364. doi:10.1007/bf02443823
5. Egorov, F.A., Potapov, V.T., Melkumov, M.A., Amelichev, V.V., Generalov, S.S., Shamanaev, S.V. *Technical Physics Letters*, **2016**, 42 (5), 501-504. doi:10.1134/s1063785016050242
6. Guha, S.K., Anand, S., Tandon, P.N. *Medical and Biological Engineering and Computing*, **1979**, 17 (6), 757-762. doi:10.1007/bf02441558

7. Handa, H., Yoneda, S., Matsuda, M., Handa, J. A. *Miniature SFT Transducer for Continuous Monitoring of Intracranial Pressure. Intracranial Pressure II*, Berlin. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1975.
8. Hierlemann, A., Baltes, H., *Semiconductor-Based Chemical Microsensors, MEMS: A Practical Guide to Design, Analysis, and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin, 2006.
9. Igamberdiev, K.T., Onarkulov, K.É., Rasulov, R.T., Yusupova, D.A. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, **2002**, 75(6), 1329-1331. doi:10.1023/a:1022158724974
10. Katkov, A.N., Novikov, V.N., Chuvykin, B.V. *Measurement Techniques*, **2011**, 54(54), 428. doi:10.1007/s11018-011-9743-7
11. Kedrinskii, V.K., Soloukhin, R.I., Stebnovskii, S.V. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, **1969**, 10(4), 607-610. doi:10.1007/bf00916219
12. Kenigsberg, V.L., Stuchebnikov, V.M., Serdyukov, V.I., Evdokimov, V.I., Sukhodolets, V.K., Mil'man, S.I. *Measurement Techniques*, **1978**, 21(10), 1457-1460. doi:10.1007/bf00823096
13. Khazan, A.D., Gorodetskii, A.F. *Biomedical Engineering*, **1967**, 1(2), 99-102. doi:10.1007/bf00557545
14. Mikhailenko, I.V., Orlov, A.T., Serdega, B.K. *Semiconductors*, **2017**, 51(4), 498-502. doi:10.1134/s1063782617040145
15. Milnes, A.G. *Semiconductor Sensors and Transducers Semiconductor Devices and Integrated Electronics*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1980.
16. Mourzina, I.G., Yoshinobu, T., Ermolenko, Y.E., Vlasov, Y.G., Schöning, M.J., Iwasaki, H. *Microchimica Acta*, **2004**, 144(1), 41-50. doi:10.1007/s00604-003-0091-4
17. Or, S.W., Chan, H.L.W. *Piezocomposite Ultrasonic Transducers for High-Frequency Wire Bonding of Semiconductor Packages, Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, Boston: Springer US, MA, 2008.
18. Pavese, F., Molinar G. *Pressure Transducers for Gaseous Media Modern Gas-Based Temperature and Pressure Measurements*, Boston: Springer US, 1992.
19. Prelas, M., Boraas, M., De La Torre, A.F., Seelig, J.-D., Tchouaso, M.T., Wisniewski, D.

Power Density Dilution Due to the Interface of the Isotope with the Transducer Nuclear Batteries and Radioisotopes, Cham: Springer International Publishing, 2016.

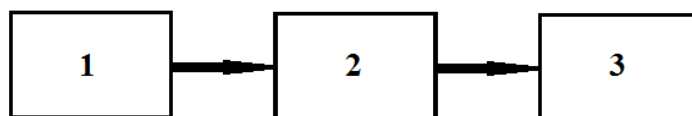


Figure 1. Functional diagram of the capacitive PP: 1 micro electro – mechanical system based on diamond; 2 – the transducer capacitance – voltage, 3 – voltage – to-current

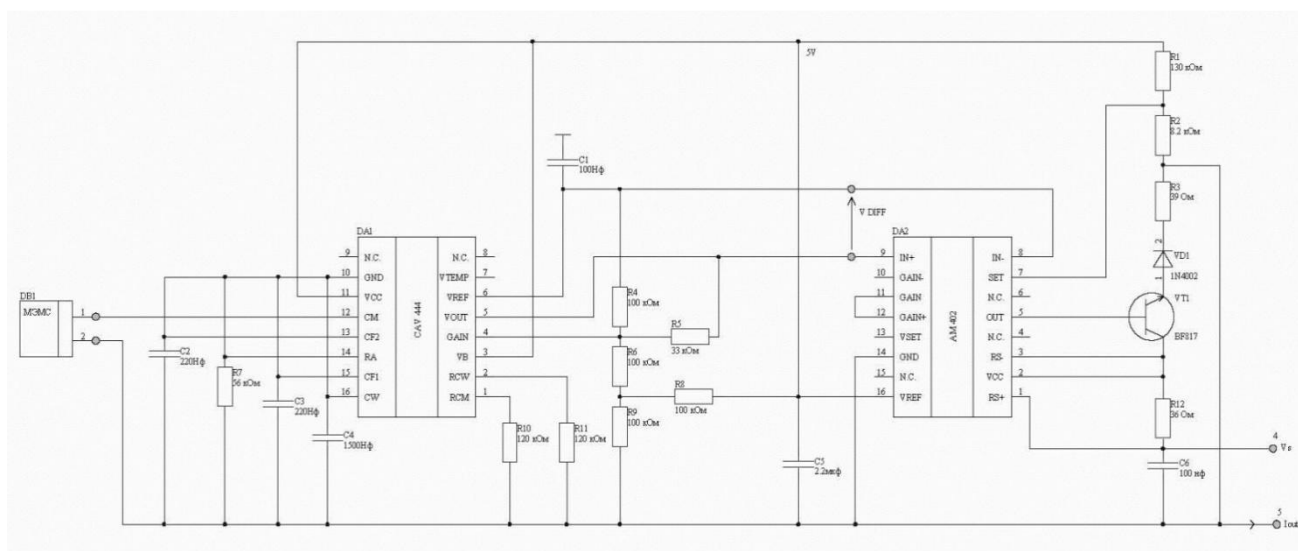


Figure 2. Schematic diagram of the capacitive PP

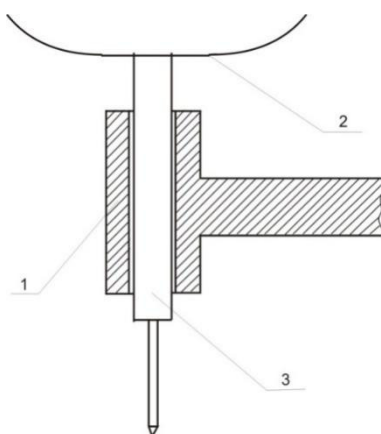


Figure 3. Cross-sectional view of the device calibrated vertical efforts

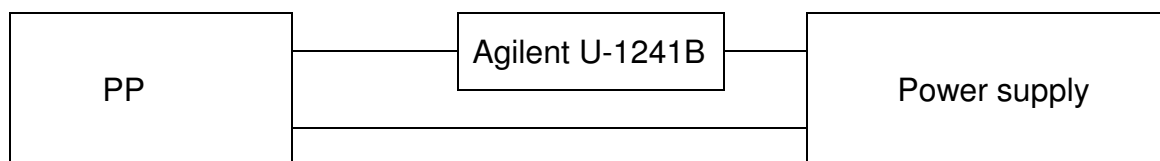


Figure 4. Scheme of the Measuring stand

$$\rho \frac{\delta^2 u}{\delta t^2} - \frac{\delta \sigma_x}{\delta x} = f. \quad (1)$$

$$\rho \frac{\sigma T}{\sigma t} + \alpha T_0 (3\lambda + 2\mu) \frac{\delta^2 u}{\delta x \delta t} - k \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} = g. \quad (2)$$

$$\sigma_x = (\lambda + 2\mu) \frac{\delta u}{\delta x} - \alpha (3\lambda + 2\mu) T. \quad (3)$$

$$\frac{\delta E}{\delta x} + \frac{\delta B}{\delta t} = 0, -\frac{\delta B}{\delta x} = \mu_0 J. \quad (4)$$

$$J = \sigma_0 (E - B \frac{\delta u}{\delta t}). \quad (5)$$

$$V = \left(\frac{k}{c_0 \rho \tau_0} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

$$q_x = -k \frac{\delta T}{\delta x} - \tau_0 \frac{\delta q_x}{\delta x}. \quad (7)$$

$$c_v \rho \frac{\delta T}{\delta t} = -\frac{\delta q_x}{\delta t} + W. \quad (8)$$

$$c_v \rho \left(\frac{\delta T}{\delta t} + \tau_0 \frac{\delta^2 T}{\delta t^2} \right) = k \frac{\delta^2 T}{\delta x^2}. \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 \sigma_x}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \sigma_x}{\partial t^2} = \alpha \rho \frac{1+v}{1-v} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{1}{2\mu_0} \cdot \frac{\partial^2 B^2}{\partial x^2} \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{V^2} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = \frac{1}{a} (1+\varepsilon) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\alpha T_0}{\kappa} \cdot \frac{1+v}{1-v} \cdot \frac{\partial \sigma_x}{\partial t} + \frac{1}{\kappa \mu_0 \sigma_0} \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)^2 \quad (11)$$

$$\frac{\partial^2 B}{\partial x^2} - \mu_0 \sigma_0 \frac{\partial}{\partial x} \left(B \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \mu_0 \sigma_0 \frac{\partial B}{\partial t} \quad (12)$$

$$c^2 = (\lambda + 2\mu)/\rho; \quad a = \kappa/c_v; \quad V^2 = a/(\rho \tau_0); \quad (13)$$

$$\varepsilon = \frac{\alpha^2 T_0 (3\lambda + 2\mu)^2}{c_v (\lambda + 2\mu)} = \frac{(1+v) \alpha^2 E T_0}{(1-v)(1-2v) c_v}. \quad (14)$$

$$\frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = \sigma_0 \mu_0 \frac{\partial B}{\partial t} \quad (15)$$

$$B(0,t) = \begin{cases} B_0, & t \geq 0, \\ 0, & t < 0, \end{cases} \quad (16)$$

$$B(x, t) = B_0 \operatorname{erfc}(mx) \quad (17)$$

$$m = \frac{1}{2} (\mu_0 \sigma_0 / t)^{1/2} \quad (18)$$

$$\frac{\partial B}{\partial x} = -\frac{2B_0 m}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-m^2 x^2} \quad (19)$$

$$\xi = \frac{cx}{a}; \quad \tau = \frac{c^2 t}{a}; \quad \Theta = \alpha T; \quad \sigma = \frac{(1-2\nu)\sigma_x}{E} = \frac{\sigma_x}{3\lambda + 2\mu}; \quad (20)$$

$$\beta = \frac{B}{B_0}; \quad \gamma = \frac{B_0^2}{2\mu_0} \cdot \frac{1-2\nu}{E}; \quad \varphi = \frac{\alpha B_0^2}{kc_v}, \quad k = a\mu_0\sigma_0; \quad c_1^2 = 1; \quad (21)$$

$$c_2^2 = \frac{V^2}{c^2} \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \xi^2} - \frac{1}{c_1^2} \cdot \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \tau^2} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \tau^2} + \gamma \frac{\partial^2 \beta^2}{\partial \xi^2} \quad (23)$$

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} - \frac{1}{c_2^2} \cdot \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \tau^2} = (1 + \varepsilon) \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} + \varphi \left(\frac{\partial \beta}{\partial \xi} \right)^2 \quad (24)$$

$$\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \Theta = \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = 0 \quad \tau = 0, \quad \xi > 0 \quad (25)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 0, \quad \beta = \begin{cases} 1, & \tau \geq 0, \\ 0, & \tau < 0 \end{cases} \quad \text{at } \xi = 0; \quad \sigma = 0 \quad \text{at } \xi = 1 \quad (26)$$

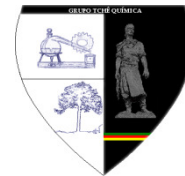
$$\beta = \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi}{2} \cdot \sqrt{\frac{k}{\tau}}\right), \quad \frac{\partial \beta}{\partial x} = -\sqrt{\frac{k}{\pi \tau}} \exp\left(-\frac{k}{4} \cdot \frac{\xi}{\tau}\right) \quad (27)$$

$$\sigma = -p_0 f(\tau) \quad \text{when } \xi = 0; \quad \sigma = 0 \quad \text{when } \xi = 1 \quad (28)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = q\varphi(\tau) \quad \xi = 0; \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad \xi = 1 \quad (29)$$



MELHORA DOS PARÂMETROS DE TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO MISTURAS: ÓLEO DE PEIXE CRU E ÓLEOS RESIDUAIS



IMPROVEMENT OF THE TRANSESTERIFICATION PARAMETERS USING OIL BLENDS: CRUDE FISH OIL & FRYING OIL

MEJORA DEL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN USANDO BLENDS: ACEITE DE PESCADO Y ACEITES RESIDUALES

CHIRINOS, Hugo D.*; BARRA, Julio A.; CRUZ, Denis D.; HUALLPAMAYTA, Giuseppe M.

Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ingeniería Ambiental,
AvTupacAmaru, 210, Rímac – Lima – Perú

* Autor correspondente
*e-mail: hchirinos@uni.edu.pe

Received 19 January 2018; received in revised form 18 May 2018; accepted 10 July 2018

RESUMO

Para melhorar os parâmetros do processo de transesterificação da rota alcalina para a produção de biodiesel, óleo de peixe cru (AP), obtido a partir das vísceras de peixe, e misturas de óleos vegetais residuais (AR) foram utilizados. Como o AP contém altas percentagens de ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa que são responsáveis por sua instabilidade é que ele foi misturado com percentagens crescentes de AR. Isso resultou em maior desempenho da conversão para biodiesel pela rota alcalina, também dependendo do nível de ácidos graxos livres. O índice de ésteres metílicos obtidos a partir das misturas e dos óleos originais foi analisado. O cálculo do desempenho de cada reação é feito com base nos ésteres produzidos. A análise é complementada pela medição da viscosidade cinemática das misturas e dos óleos puros, bem como do biodiesel produzido. Os resultados mostraram rendimentos superiores a 90% quando se utiliza o processo de transesterificação das blendas pela rota alcalina. A padronização das misturas pelo seu índice de acidez é de grande importância, atingindo um valor máximo de 3,5 mgrKOH / gr. Por outro lado, a viscosidade do biodiesel produzido, a partir das misturas, é mantida dentro dos padrões internacionais; Além disso, as condições do processo são aprimoradas.

Palavras-chave: óleo de peixe, biodiesel, transesterificação, metanólise, misturas, viscosidade cinemática.

ABSTRACT

To improve the parameters of the transesterification process by the basic route for the production of biodiesel, crude fish oil (AP), obtained from the viscera of fish, and residual vegetable oils (AR) blenders were used. Because the AP contains high percentages of long chain polyunsaturated fatty acids that are responsible for its instability is that it was mixed with increasing percentages of AR. This translated into a higher conversion performance to biodiesel by the basic route, also depending on the level of free fatty acids. The index of methyl esters obtained from the blends and the original oils was analyzed. The calculation of the performance of each reaction is made based on the produced esters. The analysis is complemented by measuring the kinematic viscosity of the blends and the pure oils, as well as the biodiesel produced. The results showed yields higher than 90% when using the process of transesterification of the blends by the basic route. The standardization of blends by its acidity index is of great importance reaching a maximum value of 3.5 mgrKOH / gr. On the other hand, the viscosity of the biodiesel produced, from the blends, is kept within international standards; In addition, the process conditions are improved.

Key words: fish oil, biodiesel, transesterification, methanolysis, blends, kinematic viscosity.

RESUMEN

Para mejorar los parámetros de proceso de transesterificación por la ruta básica para la fabricación de biodiesel se usaron blendas de aceite de pescado (AP), obtenido a partir de las vísceras de pescado, y de aceites vegetales residuales (AR). Debido que el AP, contiene altos porcentajes de ácidos grasos poli-insaturados de cadena larga que son los responsables de su inestabilidad es que se mezcló con porcentajes crecientes de AR. Esto se tradujo en un mayor rendimiento de conversión a biodiesel por la ruta básica, dependiendo también del nivel de ácidos grasos libres. Se analizó el índice de esteres metílicos obtenidos de las blendas y de los aceites originales. El cálculo del rendimiento de cada reacción se realiza en función de los esteres producidos. Se complementa el análisis midiendo la viscosidad cinemática de las blendas y de los aceites puros, así como de los biodiesel producidos. Los resultados mostraron rendimientos superiores a 90% cuando se utiliza el proceso de transesterificación de las blendas por la ruta básica. La padronización de las blendas mediante su índice de acidez es de gran importancia llegando a un valor máximo de 3.5 mgrKOH/gr. Por otro lado, la viscosidad del biodiesel producido, a partir de las blendas, se mantienen dentro de los estándares internacionales; además se mejoran las condiciones de proceso.

Palabras clave: *Aceite de pescado, biodiesel, transesterificación, metanólisis, blendas, viscosidad cinemática.*

INTRODUCCIÓN:

Los aceites vegetales y aceites residuales (AR) son sustancias grasas, de compuestos triglicéridos o no, presentes en organelas celulares de frutas o granos oleaginosas, que son llamados de cuerpos lípidos o esferosomas (Vasconcelos, *et al.* 2002). Además del uso alimenticio, los aceites vegetales encuentran usos en la industria farmacéutica, química, cosmética o como materia prima de compuestos químico de interés. Varios aceites sirven como materia prima para la producción de esteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel).

Apesar de los posibles beneficios ambientales en el empleo de los aceites vegetales como sustituto al diesel, existen barreras del punto de vista económico que motivan la búsqueda de materias primas alternativas para la producción de bio-combustibles (Mittelbach, *et al* 1992).

Dentro de las alternativas estudiadas, la reutilización de los aceites residuales (AR) de procesos de fritura de alimentos se han mostrado atractivo, en la medida en que se aprovecha el aceite vegetal como combustible después de su utilización en la cadena alimentaria, resultando así en un segundo uso, o también en una utilización alternativa a un residuo de la producción de alimentos (Anggraini, 1999).

Se observa además que solamente un pequeño porcentaje de los AR son colectados para la fabricación de jabón o en la ración para animales, siendo que la mayoría todavía se

elimina a través del sistema de desagües o en basurales (Mittelbach, *et al.*1988).

En general, toda sustancia que contiene triglicéridos en su composición se puede usar para la producción de esteres. Pero, algunos factores pueden limitar la utilización de los AR como materia prima, como son:

- sus características física y químicas;
- la competitividad con otros usos (raciones para animales, lubricantes, producción de derivados grasos, etc.);
- su costo y disponibilidad.

Además de esto, hay impurezas que no pueden ser eliminadas a través de la decantación o filtrado, como son los ácidos libres, polímeros y fosfolípidos, que pueden dificultar o inviabilizar su aprovechamiento como combustible (Peres, *et al*, 2005; Ferrari, 2002).

EL aceite de pescado (AP) es un producto que proviene de pescados enteros en un porcentaje relativamente pequeño con relación a la producción de harina, así en el Perú durante los años de 1991-2000, el promedio fue de 4,35% de aceite de pescado. El aceite tiene múltiples e importantes usos, tanto para el consumo humano como para el de animales y en diferentes industrias derivadas. La producción pesquera y acuícola a nivel mundial llegó a 158 millones de toneladas en 2010 (FAO, 2014). En el año 2000, el Perú produjo 587.312 toneladas de aceite de pescado. (Pastor, R.E., 2013). Lo que provoca residuos pesqueros que serán utilizados para la generación de biodiesel, las propiedades del aceite de las vísceras de pescado son ideales para su producción. Las

vísceras de pescado constituyen entre el 5 y 11% del peso corporal. Su composición química promedio es 67% agua, 10% proteína, 14% extracto etéreo y 3% minerales (Mahendrakar&JaveedAhamed, 1997); esto demuestra que aproximadamente el 11% de la producción total son residuos –vísceras- de pescado a los cuales no se les aprovecha y se convierten en un problema ambiental.

Varias tecnologías están disponibles para la fabricación de biodiesel, como transesterificación, amidación con dietilamina, pirólisis, y la transesterificación en metanol supercrítico. De estas técnicas, la transesterificación es la más comúnmente utilizada en la producción de biodiesel industrial (Chang-Yuan & Rong-Ji, 2009). En países pesqueros se han realizado estudios sobre el uso del aceite de pescado y sus residuos como fuente de energía sostenible para la producción de biodiesel.

En relación a los AR, provenientes de los restaurantes y de cocinas populares, industriales y domésticas, donde son procesadas las frituras de alimentos, tales como, papas fritas y varias otras modalidades de frituras. Los AR representan un potencial de oferta sorprendente, superando las más optimistas expectativas.

Los AR están constituidos en mayor parte de aceite de soya, que contiene un alto porcentaje del ácido graso linoleico, el cual es considerado como una buena fuente en la producción de biodiesel.

Para que el proceso de transesterificación resulte satisfactorio, los aceites deben poseer mínima cantidad de ácidos grasos libres, ya que pueden reaccionar con el catalizador alcalino formando productos saponificados, lo que hace disminuir el rendimiento en la reacción de conversión. Los aceites puros encontrados en el comercio poseen bajo índice de acidez entre 0.5 – 3%. Para que la reacción sea completa en la producción de biodiesel se recomienda que la concentración de ácidos grasos libres sea inferior a 3%. (Yahyaee, B. N., 2013; Taku, 2010; Zhang, M. D., 2003; P. Wu a, H., 2014).

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el rendimiento de esteres metílicos (biodiesel) después de la reacción de transesterificación en los AP y AR, así como también en las mezclas de estos (blendas) en varias porcentajes, para así hacer una comparación del mejor rendimiento del producto final.

PARTE EXPERIMENTAL:

El AP se obtuvo de las vísceras o residuos de pescado del terminal pesquero del Callao. La sanguaza luego se filtró para separar las partículas sólidas de gran tamaño como espinas, huesos y escamas, luego se realiza la eliminación de fosfátidos mediante el método descrito por Martins (Martins, Ferreira, & Peixoto, 2013). La extracción del aceite se realiza con éter de petróleo en una relación de 2:1, por último se destila para obtener el aceite de pescado. Luego se neutralizan los ácidos grasos libres con solución de NaOH (20% v/v). (Morales García, J. A., Navarro Alturo, A., & Rodríguez Loperena, J. A. 2013).

Los AR se obtuvieron de las industrias alimenticias locales, y filtrados con la finalidad de disminuir las impurezas sólidas. El índice de acidez fue de 3.5 mgKOH/gr. Se midieron los índices de acidez de las blendas. Se utilizó alcohol etílico P.A. (99%), NaOH, agua desionizada y fenolftaleína para el análisis. El KOH P.A. (85%) en la forma de pellets y el alcohol metílico se utilizó para la reacción de alcoholisis.

Los AP y AR se mezclaron en una proporción de 25/75, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, produciendo así las blendas para ser analizadas. En seguida, se realiza la reacción de transesterificación, tanto con los aceites originales como en las blendas. Las muestras de biodiesel obtenidos de los aceites y de las blendas se analizaron en relación al IA y al rendimiento de esteres metílicos producidos, juntamente con su respectivas viscosidades.

2.1 Reacción de metanólisis

La reacción de metanólisis se realizó en un reactor de 500mL, en constante agitación y con sistema de calentamiento. Se colocaron 200gr. de aceite y se calienta hasta 75°C. La solución alcohólica se preparó en otro sistema adicionando 20% en peso del metanol y en constante agitación se disolvió 1% (p/p) de KOH.

La solución alcohólica se colocó en un embudo de adición. Cuando el sistema llega a la temperatura deseada, la solución alcohólica se adiciona al reactor, mantenido el sistema en constante agitación durante 30 minutos.

El resultado de la reacción se transfiere a una pera de decantación. Después de un cierto tiempo, se observa la formación de dos fases. La fase superior que corresponde a los esteres

metílicos formados y la fase inferior que contiene la glicerina.

2.2 Determinación del índice de acidez, IA

El IA es la cantidad de hidróxido de potasio, en miligramos, que se gasta en la neutralización de los ácidos grasos libres presentes en un gramo de muestra (Vasconcelos, *et al.*, 2002).

2.3 Determinación del IA en los aceites originales y en el biodiesel

Se pesa cerca de 2g de muestra en un herlenmeyer de 125mL y luego se adicionan 25mL de la mezcla éter etílico:alcohol etílico (2:1) en constante agitación. Se adiciona 2 gotas de fenolftaleína y se titula con solución 0.1N de hidróxido de sodio hasta la viraje de color.

El IA se calcula mediante la ecuación 1:

$$IA = \frac{V N}{m} \quad (Ec. 1)$$

donde: **V**, es el volumen de solución de NaOH que se gasta en la titulación en mililitros; **N**, es la normalidad de la solución y **m** es la masa de la muestra en gramos.

2.4 Determinación del IA en las Blendas

La ecuación 2 relaciona el IA de las mezclas aceite de pescado – AR.

$$IA = IA_m + \frac{(IA_o - IA_m)(\% M)}{100} \quad (Ec. 2)$$

donde: IA, representa el IA de una cierta mezcla de aceite de pescado:AR; %M, representa el porcentaje de aceite de pescado en la mezcla; IA_m e IA_o representan los IA del AP y del AR "puros", respectivamente.

2.5 Determinación del índice de éster, IE

El IE se define como la masa de hidróxido de potasio, en miligramos, que se gasta en la saponificación de un gramo de muestra. En esta definición no se incluye la masa de potasio que se gasta en la neutralización de los ácidos libres presentes en la muestra del biodiesel. El análisis se realizó determinando primeramente el IE de los aceites originales y enseguida del biodiesel (Vasconcelos, *et al.* 2002).

Se pesa 2gr de la muestra en un herlenmeyer de 60mL, se adiciona 5 mL de

alcohol etílico en constante agitación y, luego, 2 gotas de fenolftaleína y se titula con una solución 0.1N de hidróxido de sodio hasta viraje de color de la solución. En la solución resultante de la titulación se adiciona 20mL de solución de hidróxido de potasio 4%. Se calienta hasta ebullición en baño maría durante 30 minutos. Después se adicionan 2 gotas de fenolftaleína, y se titula con solución 0.5N de HCl hasta que ocurra el viraje de color. Se realiza una titulación en blanco donde estaban presentes todos los reactivos con excepción de la muestra. La diferencia entre el volumen de HCl que se gastó del blanco (Vb) y de la muestra (va), se relaciona con la cantidad de hidróxido de potasio que se gasta en la saponificación de los ésteres presentes (Vasconcelos *et al.*, 2002).

2.6 Determinación del IE en los aceites originales (pescado/AR) y en el biodiesel

El IE se calcula mediante la ecuación 3:

$$IE = \frac{(V_b - V_a) N}{m} \quad (Ec. 3)$$

donde: N, es la normalidad de la solución de HCl y m, es la masa de la muestra dada en gr. Los IE de los biodiesel provenientes de las blendas también se calculan de acuerdo con la ecuación 3. El rendimiento se determina por la diferencia del IE del biodiesel con los respectivos IE del aceite correspondiente, dividido por el IE del biodiesel.

2.7 Determinación del IE en las blendas

Se puede demostrar que la relación entre los valores del IE de las mezclas del aceite de pescado y del AR se encuentra en la ecuación 4:

$$IE = IE_m + \frac{(IE_o - IE_m)(\% M)}{100} \quad (Ec. 4)$$

donde: IE, es el índice de éster de la blanda de los aceites de pescado y AR, y %M, es el porcentaje de AP en la mezcla; IE_m y IE_o representan los valores del IE de los AP y de AR respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

3.1 Análisis del IA

Con la determinación del IA en los aceites es posible verificar si la reacción de

transesterificación será satisfactoria, en el sentido de no ocurrir la reacción de saponificación durante el proceso. La ecuación 2 calcula la acidez en las blendas y muestra que hay una relación lineal entre el IA de la mezcla y el porcentaje de aceite de pescado en la misma. En este caso IA_m representa el coeficiente lineal y la expresión $(IA_m - IA_o)/100$ representa el coeficiente angular de la recta.

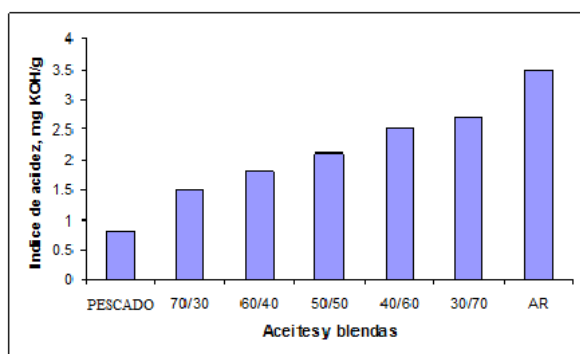


Figura 1. Valores del IA de los aceites bruto (AP y AR) y sus blendas.

Se observa por la Figura 1 que el AR presenta IA, aproximadamente, 4 veces mayor que el AP, mostrando que una mezcla entre esos aceites puede favorecer en el rendimiento del proceso de transesterificación.

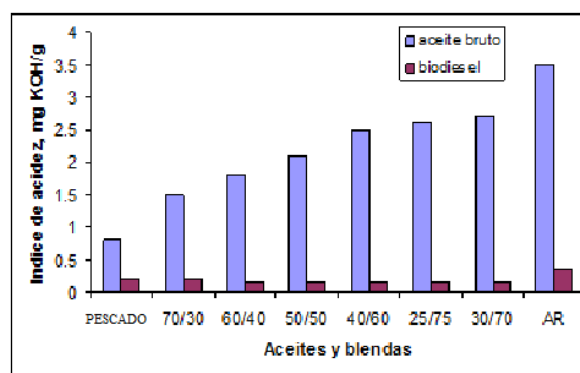


Figura 2: Valores del IA de los biodiesel obtenidos a partir de los aceites puros y de las blendas e IA de los aceites bruto.

Analizando la Figura 2 se observa que los IA de los biodiesel formados en la transesterificación son menores a los IA de los aceites y blendas. Esto sugiere que la mayor parte de los ácidos grasos presentes en el aceite bruto participó de la reacción en la producción de ésteres metílicos. En las blendas hay presencia de otros tipos de ácidos grasos procedente del

AR, con cadenas menores a los de los ácidos poliinsaturados del grupo omega-3, predominantes en los peces como: la anchoveta, sardina, caballa, jurel, machete, salmón y otros peces grasos. Por lo tanto, independiente de la concentración de las blendas, los IA de los biodiesel obtenidos son prácticamente constantes.

3.2 Análisis del IE

Mediante la ecuación 4, se nota que habrá una relación lineal entre el IE de la mezcla y el contenido de AP en la misma. En esta ecuación IE_m representa la intersección de la recta con la línea de las ordenadas y la expresión $(IE_m - IE_o)/100$ representa el coeficiente angular de la recta.

La Figura 3 muestra que el rendimiento de éster metílico producido varía proporcionalmente en las blendas con valores mayores de 90%. Por lo tanto, al usarse las blendas se obtuvieron buenos rendimientos. Así siendo, se obtuvieron mejores condiciones de procesamiento en la planta piloto utilizando el AP. Cuando el aceite sea de AR se debe tener cuidado en el control del IA, fijando tolerancias, que en este caso sea el valor máximo de 3.5 mgKOH/g.

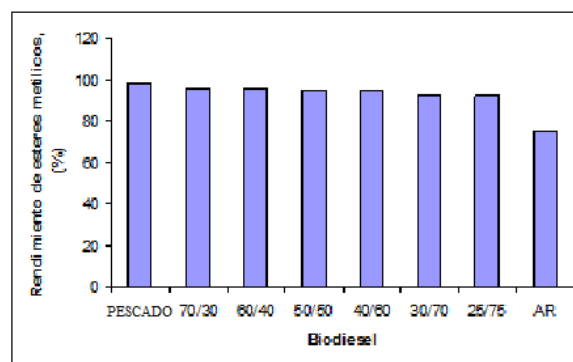


Figura 3: Rendimiento en relación a los ésteres metílicos formados.

Se concluye así, que es posible reutilizar los aceites degradados juntamente con aceites puros para obtenerse buen rendimiento y aumentar el valor agregado de la materia prima.

3.3 Viscosidad de los aceites puros y blendas

Para determinar la viscosidad de las muestras se utiliza el viscosímetro Ostwald con diámetro del capilar de 150 y 300 mm variando la temperatura en el intervalo de 45°C hasta 75°C.

Los resultados se presentan en la Figura 4. Se observa una disminución de la viscosidad del AP a la medida que se mezcla con el AR; siendo que para la blenda 70/30 esa disminución llega hasta 50% de diferencia. Esto significa que por lo mínimo que sea el porcentaje de la mezcla ocurrirán resultados significativos en la viscosidad en relación al AP. Además, la tasa de variación de la viscosidad para bajas temperaturas es dos veces mayor para las blendas de 70/30 y 50/50, lo que permite mayor control en el proceso.

3.4 Viscosidad del biodiesel a partir de las blendas y aceites

Las viscosidades de los biodiesel obtenidos a partir de las blendas y aceites se determinaron en un intervalo de temperatura de 40 – 70 °C. Los resultados se observan en la Figura 5. Donde se muestra que la tasa de variación de la viscosidad del biodiesel obtenido a partir del AP es alta a bajas temperaturas y se torna constante para altas temperaturas. Se observa, que la tasa de variación de la viscosidad del biodiesel a partir de las blendas 60/40 y 70/30 es dos veces mayor a bajas temperaturas. Mientras tanto, para las blendas 50/50, 40/60, 25/75 y AR puro, la tasa de variación de la viscosidad es constante en todo el intervalo de temperatura.

CONCLUSIONES:

Los rendimientos de biodiesel obtenidos a partir de las blendas de AP y AR, resultaron ser mayores al 90% de los ésteres metílicos formados en la transesterificación, mostrando simplicidad en el proceso debido a la facilidad de separación de la glicerina. Es necesario mayor control de IA de las blendas estimando un valor máximo tolerable del IA de la materia prima de 3.5 mgKOH/g.

Se observa una disminución significativa de la viscosidad del AP, usando blendas, aunque sea en mínimo porcentaje de AR, esto demuestra en una mejora en las condiciones de procesamiento y además porque produce ésteres metílicos también de baja viscosidad.

El biodiesel obtenido a partir de los aceites degradados, con las blendas, se consigue mejorar sus propiedades, permitiendo dar mayor valor agregado a la materia prima reciclada.

AGRADECIMIENTOS:

Agradecemos por el apoyo financiero al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería y por fomentar la investigación en el Perú.

REFERENCIAS:

1. Anggraini, A.A.; Wiederverwertung von gebrauchten Speiseölenfetten im energetisch-technischen Bereich: Ein Verfahren und dessen Bewertung. (210 pp). Tesis de doctorado. Fortsch. Ber. VDI **1999**, Série 15 n° 219, Editora VDI. Duesseldorf.
2. Ferrari, R.A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A. Biodiesel de soja — Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, *Química nova*, **2002**v. 28 n° 1.
3. Mittelbach, M. *et. al.* Production and Fuel Properties of Fatty Acid Methyl Ester from used Frying Oil. In: *Liquid Fuels from Renewable Sources*. Nashville, Tennessee. **1992**.
4. Mittelbach, M. & P. TRITTHART. Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. *JAOCS*, **1988**, Vol. 65, n° 7, (pp. 1185-1187). Peres, J.R.R.; Elias, F. J.; Gazzoni, D. L. Biocombustíveis Uma oportunidade para o Agronegócio Brasileiro. *Revista de Política Agrícola* Ano **2005**, XIV n° 1 (pp. 31 – 41).
5. Vasconcelos, A. F. F., Godinho, O. E. S. Uso de Métodos Analíticos Conversionados no Estudo da Autenticidade do óleo de Copaíba, *Química nova*, **2002**, Vol. 25, n° 6b.
6. Pastor, R.E., “Aceite de pescado, usos y propiedades increíbles de sus ácidos grasos poliinsaturados del grupo omega-3”, II seminario virtual **2013**. (<http://www.oanes.org.pe/seminario/03pastor-aceite.html>).
7. Chang-Yuan, L., & Rong-Ji, L. Fuel properties produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish. *Fuel processing technology*, **2009**, 130-136.

8. Mahendrakar, N., & JaveedAhamed,. Chemical and microbial changes in fish viscera during fermentation ensiling at different temperatures. *scienceDirect*, **1997**, 45-46.
9. Martins, P. C., Ferreira, L. O., & Peixoto, T. S. Study of the process of extraction and refining of pequi (caryocarbrasiliensecamb.) oil. *Scientific Research*, **2013**, 73-79.
10. Morales García, J. A., Navarro Alturo, A., & Rodríguez Loperena, J. A. Obtención y evaluación del aceite de vísceras de tilapia plateada en el centro biotecnológico del Caribe, SENA regional Cesar. *Documentos de Ingeniería*. **2013**.
11. Yahyae, B. N. Waste fish oil biodiesel as a source of renewable fuel in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2013**, 312-319.
12. Taku Renewable Resources, I. *Feasibility of Biodiesel Production from Juneau Area Waste Fish Oil*. Obtenido de <ftp://ftp.aidea.org/BiomassEnergy/FeasibilityofBiodieselProductionfromJuneauAreaWasteFishOil.pdf>. **2010**.
13. Zhang, M. D. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. process design and technological assessment, *Bioresource Technology* 89. *Fuel processing technology*, **2003**, 1-16.
14. P. Wua, H. Mackerel biodiesel production from the wastewater containing fish oil. *Elsevier*, **2014**, 1-6.
15. FAO. *El estado mundial de la pesca y la acuicultura*. Roma. Obtenido de <http://www.fao.org/3/ai3720s.pdf>. **2014**

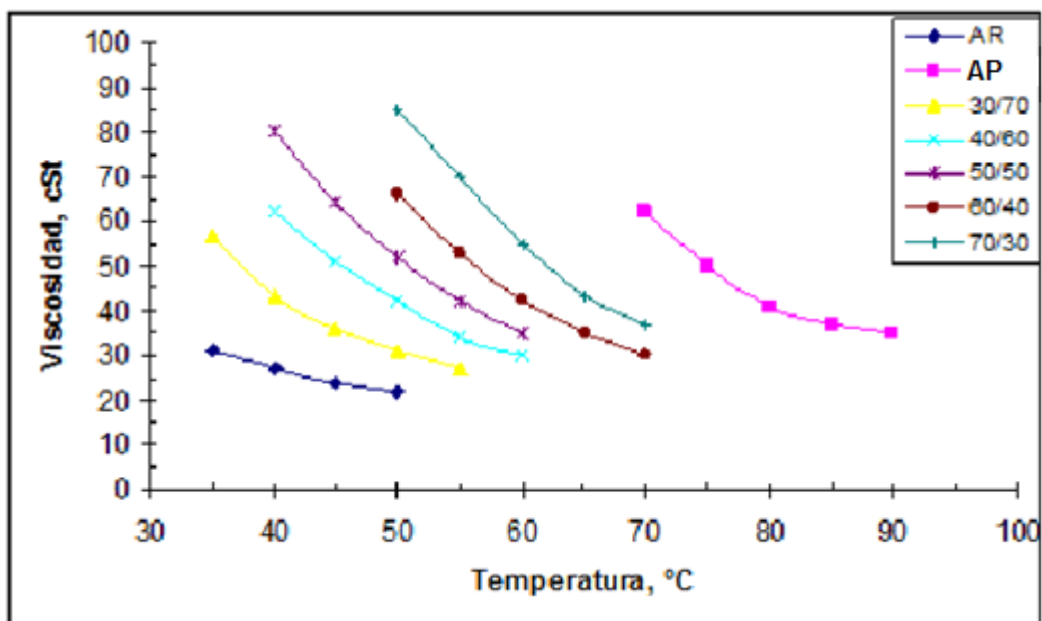


Figura 4: Viscosidad cinemática, de los aceites puros y de las blendas.

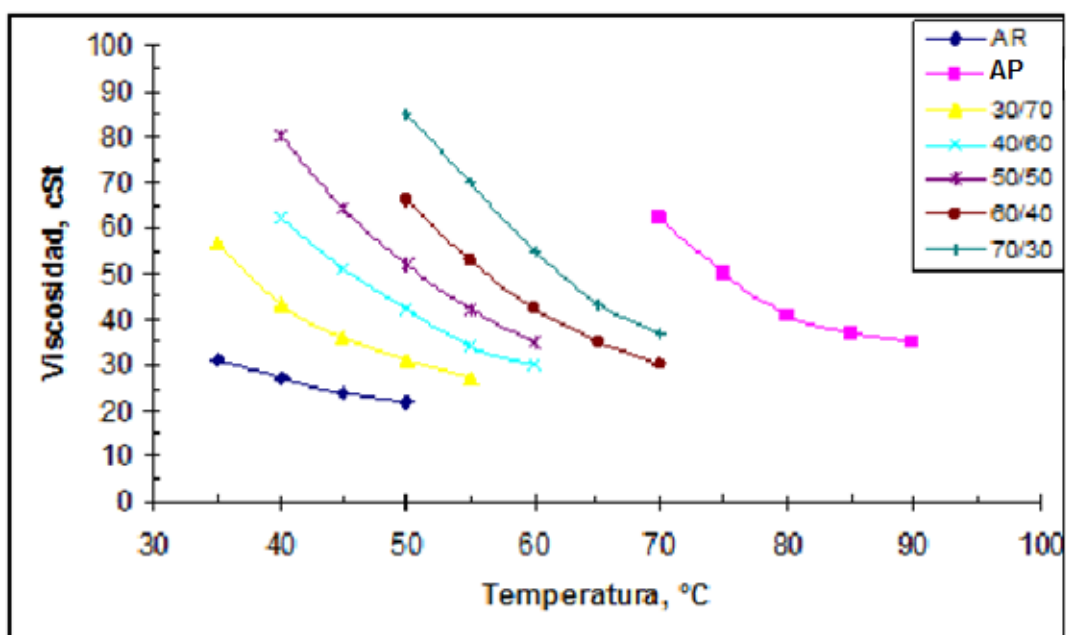


Figura 5: Viscosidad cinemática de los biodiesel a partir de las blendas y aceites puros.



NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS: SORO ALBUMINA BOVINA COMO ALTERNATIVA POLIMÉRICA.



ALBUMIN NANOPARTICLES: AN INTERESTING ALTERNATIVE FOR THE CONTROLLED RELEASE OF DRUGS

CAPARICA, Rebeca¹; MACENA, Julio Cesar²; CAMARGO, Luciana Erzinger Alves^{1,3*},

¹Universidade Estadual do Centro Oeste, Programa de Pós Graduação em Química, Doutoranda em Química Orgânica; ² Programa de Pós Graduação em Farmácia, Doutorando em Farmácia, *Rua Simeão Camargo Varela de Sá 03, 85040-080, Guarapuava, PR-Brasil*,
(fone: + 55 42 3629-8160, fax: +55 42 3629-8135)

³Faculdade Guairacá, Departamento de Farmácia, Rua XV de Novembro, 7050, cep 85010-000, Guarapuava – PR, Brasil
(fone: +55 42 3622-2000; fax: +55 42 3622-2000)

* *Autor correspondente*

e-mail: luciana@faculdadeguairaca.com.br

Received 10 February 2018; received in revised form 30 June 2018; accepted 17 July 2018

RESUMO

A nanotecnologia compreende ferramenta que através de controle da matéria em nanoescala objetiva a alteração das propriedades físico químicas de determinado material. Seu uso é bastante variado, no entanto observa-se uma crescente aplicabilidade no ramo farmacêutico. Diversos são os métodos de obtenção, tipos de nanopartículas obtidas que proporcionam a liberação controlada e sustentadas do composto encapsulado bem como a biocompatibilidade do sistema. Ausência de reação do sistema de modo nocivo ao organismo, sua biocompatibilidade, se dá principalmente pela escolha do polímero. No presente estudo ressalta-se o emprego da soro albumina bovina como polímero, uma proteína de origem natural, homóloga à soro albumina humana, extremamente biocompatível. Dentre as vantagens do emprego dessa proteína como polímero para nanotecnologia farmacêutica, destacamos sua facilidade metodológica para preparação, além da não necessidade de solventes orgânicos tóxicos na metodologia.

Palavras-chave: *Nanotecnologia Farmacêutica, Sistema de Liberação de compostos, Liberação de compostos, Nanopartículas Proteicas.*

ABSTRACT

Nanotechnology presents a tool, which controls the nanoscale matter to change its physicochemical properties. The Nanotechnology application is varied, observing an increase in the pharmaceutical area. There are several methods of obtaining; the different nanoparticles obtained provide controlled and sustained release of the encapsulated compound as well as the biocompatibility of the body system. The biocompatibility and harmlessness depends on the polymer choice. In the present study we highlight the use of bovine serum albumin as a polymer, an origin natural protein, homologous to human serum albumin. Among the advantages of using this protein as a polymer for pharmaceutical nanotechnology, we highlight its easy obtaining methodology, besides the absence of toxic organic solvents and low cost to prepare them.

Keywords: *Pharmaceutical Nanotechnology, Drug Delivery System, Drug Release, Protein Nanoparticles.*

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia, é o estudo, *designe*, criação, síntese, manipulação e aplicação de materiais, dispositivos e sistemas funcionais através de controle da matéria em nanoescala e da exploração de fenômenos e propriedades destas (Drexler, 1991). Quando a matéria é manipulada em uma escala tão minúscula de átomos e moléculas, ela demonstra características e propriedades totalmente novas. Portanto, os cientistas usam a nanotecnologia para criar materiais, dispositivos e sistemas inovadores e de baixo custo com propriedades únicas (Bushan, 2004). Uma das características marcantes da nanotecnologia é sua multidisciplinaridade, a junção da química, física, engenharia e biologia (Porter, 2009).

Esta tecnologia está sendo utilizada nas mais diversas aplicações, como na indústria têxtil, revestimento de nanofilmes antibacterianos, na eletrônica com o desenvolvimento de nanocomponentes, na farmacologia com a utilização de compostos de uma maneira segura e dirigida (Benderet *et al.*, 1996). Na área farmacêutica, os estudos avançam no desenvolvimento de novas substâncias com liberação controlada de seus compostos, por apresentarem um equilíbrio coloidal e resistência química (Matsumura *et al.*, 2008; Parveen; Misra e Sahoo, 2012).

As nanoestruturas podem, basicamente, ser feitas de dois modos: “de cima para baixo” (*top-down*) e “de baixo para cima” (*botton-up*) como exemplificado na Tabela 01 (Filipponi; Sutherland, 2010). No modelo *top-down* impõe-se uma estrutura no sistema por meio da definição de padrões de criação utilizando partes maiores. No modelo *botton-up* neste processo aproveita-se da capacidade de auto-organização. Ou seja, as moléculas vão se encaixando até obterem uma maior estabilidade molecular (Illia, 2009). Os principais polímeros utilizados para veiculação de compostos químicos e farmacêuticos são: Poliésteres alifáticos, como poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PLGA), poli(3-caprolactana) (PCL), como também os Polímeros com base em Poli(etileno glicol) (PEG), Policarbonatos, Polifosfoésteres (PPE) Poliaminoácidos e podemos colocar algumas proteínas como a utilização de albumina humana (SAH) e a Albumina Bovina (SAB), (Tian *et al.*, 2011; Pasut, 2007; Mendes *et al.*, 2012).

A albumina é a principal proteína utilizada

na obtenção de sistemas nanoestruturado proteico, pois além de suportar o stress fisiológico, apresentam biocompatibilidade, maior biodisponibilidade, e são facilmente absorvida pelo organismo humano (Elzoghby, Samy e Elgindy, 2012; Yu *et al.*, 2015). Outro fator que contribui para a Albumina ser um dos matérias mais utilizados na preparação de nanopartículas, é o fato delas serem toleradas pelo organismo humano, sem nenhum efeito colateral (Kufleitner *et al.*, 2010). Desse modo as Nanopartículas de albumina mostram-se uma excelente alternativa, especialmente em relação a seu custo e sua facilidade de manipulação. Nos últimos anos, a albumina atraiu um grande interesse na formação de nanomateriais à base de proteínas, representando um transportador com grande potencial em aplicações de entrega controlada. (Kratz, 2008; Kouchakzadeh, 2014; Misak, 2014). A incorporação de compostos terapêuticos em transportadores a base de albumina pode ser realizada através de vários métodos químicos ou físicos, incluindo a ligação covalente a grupos funcionais sobre as partículas de albumina (Wartlick, 2004; Liet *et al.*, 2013) ou a adsorção destes na superfície da partícula.

Tabela 1 – Diferenças estruturais entre nanocápsulas e nanoesferas.

Sistema nanoest.	Parede polimérica	Núcleo	Adesão do Composto
Nanocápsulas	Invólucro polimérico disposto ao redor de um núcleo oleoso.	Núcleo oleoso present e	Dissolvido no núcleo oleoso ou adsorvido à matriz polimérica
Nanoesferas	Ausente	Ausente	Retido ou disperso molecularmente na matriz polimérica

Fonte: Dados extraídos de Quintanar – Guerreiro, 1998; Couvreur *et al.*, 2002.

DESENVOLVIMENTO

2.1. Nanopartículas

A década 50 foi marcada por grandes avanços na área farmacêutica, quando apareceram as primeiras formulações de liberação retardada e controlada. A tática utilizada foi o incremento de sistemas de liberação constituído por partículas de pequeno tamanho. Em 1960 foram desenvolvidas as primeiras nanopartículas para produção de vacinas testes. (Kreuter, 2006).

As nanopartículas formadas por lipossomas são vesículas coloidais esféricas cujo volume aquoso é envolvido por uma ou mais bicamadas de fosfolípidios naturais ou polímeros sintéticos, (Jose *et al.*, 2012). Nanopartículas Lipídicas são partículas compostas de lípidios sólidos, triglicerídeos altamente purificados, misturas complexas de glicerídeos ou ceras, estabilizadas por diversos surfactantes (Kayser *et al.*, 2004). Por apresentarem uma boa estabilidade física, são bem toleradas pelo organismo, apresentando uma proteção elevada do composto e uma libertação controlada do mesmo, no entanto, apresentam uma baixa eficácia de encapsulação, e perda de composto após a sua produção (Mäder; Mehnert, 2001).

As nanopartículas magnéticas podem ser de três tipos: metais puros (ouro, platina, paládio, cobalto, níquel, manganésio e ferro), ligas metálicas (associações de metais) ou óxidos de metais, dependendo da sua constituição e das propriedades magnéticas desses metais. Só as nanopartículas de óxido de ferro (magnetite) é que estão aprovadas para uso clínico pela Food and Drug Administration (FDA), pela sua fácil síntese química, biocompatibilidade dentro de concentrações fisiológicas (Caret *et al.*, 2012).

As nanopartículas poliméricas (Figura 01) são as mais utilizadas dentro da área farmacêutica, por apresentarem uma maior estabilidade tanto no organismo, como armazenadas por longo um período de tempo (Saikia *et al.*, 2015). Sendo utilizados para inúmeras aplicações terapêuticas, principalmente, para administração parenteral, oral ou oftálmica. Classificadas como nanocápsulas ou nanoesferas, diferindo entre si segundo a composição e organização estrutural (Kumari, 2010).

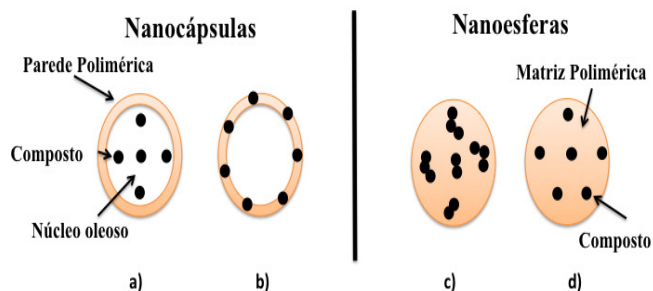


Figura 01. Representação esquemática de nanocápsulas e nanoesferas poliméricas: a) composto dissolvido no núcleo oleoso das nanocápsulas; b) composto adsorvido à parede polimérica das nanocápsulas; c) composto retido na matriz polimérica das nanoesferas; d) composto adsorvido ou disperso molecularmente na matriz polimérica das nanoesferas).

Por apresentarem características físico-químicas importantes, como diâmetro médio reduzido, alta área superficial, biocompatibilidade e biodegradabilidade, proporcionando a elas uma maior capacidade de permear barreiras biológicas, melhorando a penetração intracelular, tendo assim uma melhor absorção e biodisponibilidade no tecido afetado (Alexis *et al.*, 2008; Plapied *et al.*, 2011).

Diversos polímeros naturais (albumina, gelatina, colágeno, caseína e zeína) e os sintéticos (polilactídeos, poliglicolídeos, poliácridatos e os poliésteres) são estudados no desenvolvimento de nanopartículas poliméricas. As proteínas são preferidas sobre os polímeros sintéticos para aplicações médicas, pois são biocompatíveis, biodegradáveis, atóxicas, abundantes, de custo relativamente baixo. Além disso, por serem os materiais de suporte para o crescimento celular, é fácil manter as funções da matriz extracelular com proteínas do que com polímeros sintéticos (Gomez-Estaca; Altskã e Standing, 2012). O primeiro produto comercial nanoparticulado na área farmacêutica foi o Abraxame® (albumina sérica humana nanoparticulada contendo paclitaxel).

As principais técnicas de preparação das nanopartículas poliméricas são: polimerização *in situ*, polimerização interfacial, nanoprecipitação, deposição interfacial de polímero, emulsificação-difusão, emulsificação-evaporação de solvente, *salting out*, e ainda coacervação complexa. (Mora-Huertas; Fessi e Elaissari, 2010).

2.1. Mecanismos de liberação em matrizes poliméricas

A liberação controlada de compostos é o que permite sua maior disponibilidade no corpo em contraste com as formas de liberação imediata, mas, para poder atingir este objetivo, é necessário conhecer os mecanismos que dirigem esta liberação do sistema polimérico (Soppimath, *et al.*, 2001).

Podemos dizer que todos os sistemas de liberação controlada seguem um mecanismo de difusão, que é o método através do qual a matéria é transportada de um local para outro dentro do próprio sistema e resulta de movimentos moleculares aleatórios. (Costa; Lobo, 1999) Normalmente, este processo pode ser descrito da seguinte forma: a água se difunde dentro da membrana ou da matriz polimérica, em seguida, o composto é dissolvido e finalmente se difunde para fora do polímero (Peppas, 1987).

Na liberação por erosão, o composto é ligado à cadeia do polímero por uma ligação covalente. Sendo liberado quando ocorre o rompimento destas ligações por meio da hidrólise que controla a liberação. O tempo de meia-vida e eliminação do composto dependerá somente das propriedades do polímero portador de drogas (Zhu, 2000). Estes sistemas são geralmente preparados em polímeros hidrossolúveis. Este mecanismo envolve dois processos seriais, que incluem a difusão do meio para o interior da matriz com sua subsequente dilatação e a formação de um gel e a degradação/erosão desta matriz. (Manadas; Pina e Veiga, 2002) Isto permite liberação de altas quantidades de composto de forma localizada em um órgão ou tecido durante períodos prolongados (Brannon-Peppas, 1997).

NANOPARTÍCULAS PROTEICAS

3.1 Soro Albumina Como Biopolímero

A soro albumina humana (SAH) e a soro albumina bovina (SAB) são proteínas que apresentam uma sequência homóloga de 80% e similaridade da estrutura terciária de 76% da SAB quando comparada à SAH (Hazra *et al.*, 2017), apresentam peso molecular de aproximadamente 66kDa, (Rubet *et al.*, 2014), diferindo apenas nos resíduos de triptofano,

sendo dois na SAB e apenas um na SAH (Kratz, 2014; Yuan *et al.*, 2014).

Destacam-se como vantagens a aplicação da albumina como biopolímero: a fácil preparação das nanopartículas, a ausência da necessidade do uso de surfactantes e de solventes orgânicos tóxicos para sua obtenção (Han *et al.*, 2012; Hao *et al.*, 2012; Azimi *et al.*, 2014), além de apresentarem inúmeros sítios de ligações com diversos compostos (Elsadek e Kratz; 2012; Ahmad *et al.*, 2014) também baixo custo para obtenção de nanopartículas em relação às produzidas à partir de polímeros artificiais. No entanto seu emprego para administração oral é impossibilitado, devido a rápida degradação da matriz polimérica por meio de enzimas digestivas, uma vez que essa proteína está normalmente envolvida no metabolismo de lipídeos de cadeia longa e da bilirrubina (Azimi *et al.*, 2014; Kratz, 2014).

A albumina apresenta características importantes tais como hidrossolubilidade, baixa imunogenicidade e atoxicidade o que a torna um excelente biomaterial para o carreamento de compostos, além de meia vida plasmática de aproximadamente 19 dias para SAH (Kratz, 2008). Como característica principal a albumina apresenta-se como uma proteína bastante robusta, pois pode ser aquecida até 60°C por até 10 horas sem apresentar dano a sua estrutura e função, e apresenta estabilidade em uma amplitude de pH que varia de 4-9, além de ser prontamente captada pelo tecido tumoral e em processo inflamatório, evidenciando-se que a quantidade captada é diretamente proporcional ao peso do tumor (Elzoghby, Samy e Elgindy, 2012; Kratz, 2008), apresentando desse modo mecanismo de direcionamento passivo ao tecido tumoral (Kratz, 2014). Também favorece a captação das nanopartículas pelo tumor a fenestração amplificada dos neovasos e o sistema linfático deficitário, explica-se esse processo devido à hipótese de que a nutrição do tumor é baseada no excessivo catabolismo das proteínas plasmáticas (Sthele *et al.*, 1997). As nanopartículas de albumina tem sido amplamente utilizadas como carreadoras de compostos, com o propósito de aumentar a biodisponibilidade de produtos hidrofóbicos (Kratz, 2008; Elsadek e Kratz, 2012).

O mecanismo de ligação das proteínas globulares, as carreadoras de compostos como a albumina, com variados produtos, compreende um delicado equilíbrio envolvendo interações

fortes e fracas, tais como: forças de Van der Waals, eletrostáticas, ligações de hidrogênio, pontes hidrofóbicas e dissulfeto (Rubet *et al.*, 2014).

Em 2005 foi testado a aplicação de nanopartículas de albumina contendo paclitaxel (nab-paclitaxel) para o tratamento de câncer de mama metastático, atualmente comercializado pelo nome de Abraxane®. O nab-paclitaxel compreende partículas de 130 nm de diâmetro e foi observado que a captação de nab-paclitaxel pelo tecido tumoral em comparação ao paclitaxel convencional foi 33% superior (Desai *et al.*, 2006, Kratz, 2008).

Além disso foi constatado que as cobaias tratadas com o nab-paclitaxel apresentaram melhora dramática na resposta com remissão completa do tumor, demonstrando dessa forma a potencial aplicabilidade da albumina como carreador de compostos hidrofóbicos (Villanueva, 2015).

Inúmeros pesquisadores vêm empregando a albumina como carreadores de compostos sobre uma série de modelos patológicos, especialmente para o tratamento de tumores variados, conforme listado na Tabela 2.

3.2 Métodos para obtenção das nanopartículas de albumina

A metodologia empregada para a obtenção dos sistemas nanoestruturados é estabelecida à partir das características do polímero e do composto a ser encapsulado. O método de escolha para a obtenção das nanopartículas de albumina baseia-se no processo de precipitação das proteínas, sendo o mais utilizado o método de dessolvatação, Figura 02 (Weber *et al.*, 2000, Yedemon; Fessi e Charcosset 2013; Tarhini; Greige-Gerges e Elaissari, 2017), pois compreende método utilizado para encapsular compostos hidrofóbicos (Weber *et al.*, 2000; Safavi *et al.*, 2017 Füller *et al.*, 2017). Baseia-se na diferença de solubilidade da albumina (Langer *et al.*, 2003), altamente solúvel em água e insolúvel em etanol, usado como agente dessolvador (Elsadek e Kratz, 2012), podendo ser encontradas variações.

A albumina é uma proteína altamente solúvel em água e insolúvel em etanol, usado como agente dessolvador (Wilson *et al.*, 2014), desse modo, quando o etanol é adicionado à solução aquosa de albumina (Kratz, 2008), reduz a solubilidade dela na água formando agregados, e a solução torna-se turva (Rohiwalet *et al.*, 2015; Aroraet *et al.*, 2017). Como agente dessolvador

além do etanol (Singh *et al.*, 2017; Füller *et al.*, 2017), há a possibilidade de se utilizar também acetona (Nosrati *et al.*, 2017), misturas de solventes orgânicos, como clorofórmio-etanol (Kim *et al.*, 2016; Safavi *et al.*, 2017)

O dessolvatado apresenta ligações fracas, sendo portanto necessária a adição de agentes reticulantes para fortalecer as ligações (Kratz, 2008; Ahmad *et al.*, 2014). Como agentes reticulantes há a possibilidade do emprego de glutaraldeído (Ahmad *et al.*, 2014; Wilson *et al.*, 2014; Ghosh *et al.*, 2016), solução de glutaraldeído em etanol (Wilson *et al.*, 2012), 1-etil-3-(3-(dimetilamino) propil) carbodimida (EDC), (Norsati *et al.*, 2017; Jahanban-Esfahlan *et al.*, 2017). A reação do glutaraldeído com a albumina promove a condensação entre o grupo aldeído do glutaraldeído com as porções amino dos resíduos de lisina e cadeias laterais de guanidina na arginina, promovendo a solidificação das partículas ligando-as (xxx).

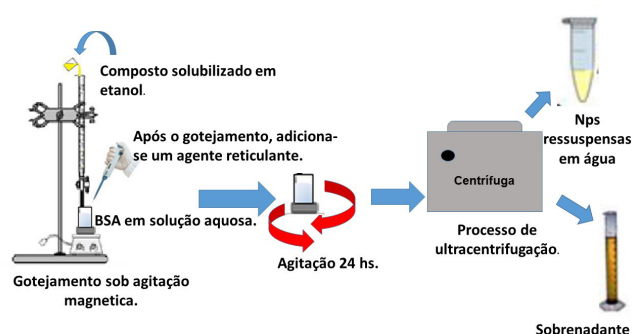


Figura 02. Esquema da obtenção de nanopartículas de albumina pelo método de dessolvatação.

Conclusões:

As nanopartículas de albumina, podem ser consideradas como transportadoras adequadas em sistemas de administração de compostos, uma vez que são biocompatíveis com a maioria dos tecidos orgânicos, possuem tamanho pequeno e com a capacidade de se ligar a uma variedade de substâncias tanto hidrofóbicas como hidrofílicas, tanto em sua estrutura interna como externa, dando a ela a capacidade de ser dirigida a locais alvo.

Por serem biodegradáveis e relativamente de fácil produção fazem destas Nps uma ótima

candidata para a indústria farmacêutica, diminuindo consideravelmente a utilização de substâncias tóxicas, uma vez que ela é totalmente absorvida pelo organismo.

AGRADECIMENTOS:

Agradecimentos à Fundação Araucária

REFERÊNCIAS:

- Alexis, F.; Rhee, J.W.; Richie, J.P.; Radovic-Moreno, A.F. Langer, R., Farokhzad, O. C. *Urol. Oncol.*, **2008**, 26, 74.
- Arrais, J.; Salústio, P.J.; Pontes, P.; Conduto, C.; Sanches, I.; Carvalho, C.; Marques, H. M. *AAPS. Pharm. Sci. Tech.* **2011**, 12, 1276.
- Arora, D.; Kumar, A.; Gupta, P.; Chashoo, G.; Jaglan S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2017**, 27, 5126.
- Azimi, B.; Nourpanah, P.; Rabiee, M.; Arbab, S. *Irã Biomed. J.* **2014**, 18, 34.
- Beyer, K.U. *Drug Deliv.* **1998**; 5: 281–99.
- Bushan, B. Springer Verlag, 2004.
- Car, H.; Markiewicz, K. H.; Niemirowicz, K.; Wilczewska, A. *Z. Pharmacol. Rep.* **2012**, 64, 1020.
- Costa, P.; Lobo, J. M. *S. Rev. Port. Farm.* **1999**, 49, 181.
- Couvreur, P.; Barratt, G.; Fattal, E.; Legrand, P.; Vauthier, C. *Crit. Rev. Ther Drug Carrier Syst.* **2002**; 19, 99.
- Desai, N.; Trieu, V.; Yao, Z.; Louie, L.; Ci, S.; Yang, A.; Tao, C.; De, T.; Beals, B.; Dykes, D.; Noker, P.; Yao, R.; Labao, E.; Hawkins, M.; Soon-Shiong, P. *Clin. Cancer Res.* **2006**, 12, 1317.
- Drexler, E.; Peterson, C. William Morrow and Company. **1991**.
- Elsadek, B.; Kratz, F., *J. Control Release.* **2012**, 157, 4.
- Elzoghby, A. O.; Samy, W. M.; Elgindy, N. A. *J. Control Release.* **2012**, 157, 168.
- Feynman, R. P. *Engineering and Science*, **1960**.
- Filipponi, L.; Sutherland D. (iNANO), Aarhus Univ. **2010**.
- Freire, Jr. O.; Pessoa, Jr. O. Bromberg, J.I., *EDUEPB.* **2011**, 456.
- Füller, J.; Kellner, M.; Gaid, M.; Beerhues, L.; Müller-Goymann, C. C. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2017**.
- Ghosh, P.; Roy, A. S.; Chaudhury, S.; Jana, S. K.; Chaudhury, K.; Dasgupta, S. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, 86, 408.
- Gomez-Estaca, J.; Altskå, A.; Stading, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 125, 2245.
- Hao, J.; Wang, F.; Wang, X.; Zhang, D.; Bi, Y.; Gao, Y.; Zhao, X.; Zhang, Q. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2012**, 47, 497.
- Han, X-L.; Tian, F-F.; Ge, Y-S.; Jiang, F-L.; Lai, L.; Li, D-W.; Yu, Q-L.; Wang, J.; Lin, C.; Liu, Y. *J. Photochem. Photobiol. B.*, **2012**, 109, 1.
- Hennink, W.E.; Van De Manacker, F.; Van Nostrum, C.F.; Vermonden, T.; *Biomacrom.* **2009**, 10, 3157.
- Hazra, M.; Dolai, T.; Giri, S.; Patra, A.; Dey, S. K. *J. Saudi. Chem. Soc.* **2017**, 21, 445.
- Illia, G. S. 1ª ed. Eudeba, **2009**, 272.
- Jahanban-Esfahlan, A.; Dastmalchia, S.; Davaran, S. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, 91, 703.
- Jose, S.; Raj, S.; Sabitha, M.; Sumod, U.S. *J. Pharm. Bioallied. Sci.* **2012**, 4, 186.
- Kouchakzadeh, H.; Shojaosadati, S.A.; Shokri, F. *Chem Eng Res Des.* **2014**; 92 (9): 1681-1692
- Kratz, F. *Journal of Controlled Release*; 132, **2008**; 171–183.
- Kratz, *Journal of Controlled Release* **2014** Sep 28;190:331-6
- Kayser, O.; Müller, R.H.; Wissing, S.A. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2004**, 56, 1257.
- Kreuter, J. *Int. J. Pharm.* **2006**, 331, 1.
- Kim, B.; Lee, C.; Lee, E. S.; Youn, Y. *S.Asian J. Pharm.* **2016**, 11, 708.
- Kufleitner, J.; Wagner, S.; Worek, F.; VON Briesen, H.; Kreuter, J. *Journal of microencapsulation.* **2010**, 27, 506-513
- Kumari, A.; Yadav, S. K.; Yadav, S. C. *Colloids Surf. B.* **2010**, v. 75, 1.
- Letchford, K.; Burt, H. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2007**, 65, 259.
- Li, C.; Zhang, D.; Guo, H.; et al. *Int J Pharm.* **2013**; 448 (1): 79-86.
- Mäder K.; Mehnert W. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2001**, 47, 165.
- Manadas, R.; Pina, M.E.; Veiga, F. *Rev. Bras. Cienc. Farm.* **2002**, 38, 375.
- Matsumura, S.; Hill, A. R.; Lepiller, C.; Gaudet, J.; Guay, D.; Shi, Z.; Holdcroft, S.; Hay, A. S. *Polymer Prepr.* **2008**, 49, 511.
- Mendes, A. N.; Hubber, I.; Siqueira, M.; Barbosa, G. M.; Moreira, D. L.; Holandino,

- C.; Pinto, J. C.; Nele, M. *Macromolecule Symposium*. **2012**, 319, 34-40.
41. Mora-Huertas, C. E.; Fessi, H.; Elaissari, A. *Int. J. Pharm.* **2010**, 385, 113.
 42. Misak, H.E.; Asmatulu, R.; Gopu, J.S; et al. *J. Biotechnol* **2014**; 9 (1): 163-170.
 43. Nosrati, H.; Salehiabar, M.; Manjili, H. K.; Danafar, H.; Davaran, S. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, 108, 909.
 44. Parveen, S.; Misra, R.; Sahoo, S. K. *Nanomedicine: NBM.* **2012**, 8, 147.
 45. Pasut, G., Veronese, F.M. *Progress in Polymer Science.* 32 , **2007**, 933–961.
 46. Brannon-Peppas, L. *Medical Plastics and Biomaterials Magazine*", **1997**.
 47. Peppes, N. A. CRC Press, Inc.: Boca Raton, **1987**.
 48. Plapied, L.; Duhem, N.; des Rieux, A.; Pr at, P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, 16, 228.
 49. Porter A. L.; Youtie J. *J Nanopart. Res.* **2009**, 11, 1023.
 50. Quintanar-Guerrero, D.; Allemann, E.; Fessi, H. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **1998**, 24, 1113.
 51. Rub, M.A.; Khan, J.M.; Asiri, A. M.; Khan, R. H.; Din, K. *J. Lumin.* **2014**, 155, 39.
 52. Safavi, M. S.; Shojaosadati, S. A.; Dorkoosh, F. A.; Jo, H. J.; Kwon, Y.; Lee, K. C.; Yang, H. G.; Park, E, J. *J. Drug. Deliv. Sci. Technol.* **2017**, 41, 20.
 53. Saikia, S.; Gogoi, P.; Maji, T. K. *J. Mol. Genet. Med.* **2015**, 4, 1.
 54. Singh J. *World J. Pharm. Pharm. Sci.*, **2016**, 5, 4, 2016.
 55. Soppimath, K. S.; Aminabhavi, T. M.; Kulkarni, A. R.; Rudzinski, W. E. *J. J. Control. Release.* v.1, n.70, p.1-20, **2001**.
 56. Stehle, G.; Sinn, H.; Wunder, A.; Schrenk, H. H.; Stewart, J.C.; Hartung, G.; Maier, B. W.; Heene, D. L. *Crit. Rev. Oncol.* **1997**, 26, 77.
 57. Tian, H.; Tang, Z.; Zhuang, X.; Chen, X.; Jing, X. *Progress in Polymer Science.* **2011**.
 58. Villanueva, E. F.; et al. *Farm Hosp.* **2015**; 39(3):181-185.
 59. Wartlick, H.; Michaelis, K.; Balthasar, S.; et al. *J Drug Target.* **2004**, 12 (7): 461-471.
 60. Weber, C.; Kreuter, J.; Langer, K. *Intern. J. Pharm.* **2000**, 196, 197.
 61. Wilson, B.; Lavanya, Y.; Priyadarshini, S. R. B.; Ramasamy, M.; Jenita, J. L. *Int. J. Pharm.* **2014**, 473, 73.
 62. Wilson, B.; Ambika, T.V.; Patel, R. D. K.; Jenita, J. L.; Priyadarshini, S. R. B. *Int. J. Biol. Macrom.* **2012**, 51, 874.
 63. Wunder, A.; Muller-Ladner, U.; Stelzer, E.H.; et al. *J Immunol Methods.* **2003**; 170: 4793–801.
 64. Yu, M.; Wu, J.; Shi, J.; Farokhzad, O. C. *Journal of controlled release.* **2015**, 240, 24-37.
 65. Yuan, Z-X.; He, X-K.; Wu, X-J.; Yuan, G.; Fan, M.; Song, L-Q.; Xu, C. Q. *Int. J. Pharm.* **2014**, 460, 196.
 66. Zhu, Y.; Statkevich, P.; Kosoglou, T.; et al.; (AAPS) *PharmSci. Suppl.* 2000.

Tabela 2. *Relação de artigos publicados utilizando SAB como polímero para a liberação de compostos em patologias variadas – Revisão dos últimos 7 anos (2012-2018).*

Compostos de liberação controlada	Albumin-based nanoparticles as potential controlled release drug delivery systems	Ahmed O. Elzoghby, Wael M. Samy, Nazik A. Elgindy	Journal of Controlled Release 157 - 168–182	2012
Controle de tamanho das nanopartículas de albumina	Robust size control of bovine serum albumin (BSA) nanoparticles by intermittent addition of a desolvating agente and the particle formation mechanism	Sae-Yeol-Rim Paik, Hoang Hai Nguyen, Jina Ryu a, Jeong-Hwan Che, Tae Seok Kang, Jong Kwon Lee, Chi Won Song, Sanghoon Ko	Food Chemistry 141 695–701	2013
Gabapentina	Albumin nanoparticles for the delivery of gabapentin: Preparation, characterization and pharmacodynamic studies	Barnabas Wilson, Y. Lavanya, S.R.B. Priyadarshini, Muthu Ramasamy, Josephine Leno Jenita	International Journal of Pharmaceutics 473 - 73–79	2014
Agentes de contraste	Biodegradable human serum albumin nanoparticles as contrast agentes for the detection of hepatocellular carcinoma by magnetic resonance imaging	Waralee Watcharin, Christian Schmithals, Thomas Pleli, Verena Köberle, Hüdayi Korkusuz, Frank Huebner, Stefan Zeuzem, Hans W. Korf, Thomas J. Vogl, Claudia Rittmeyer, Andreas Terfort, Albrecht Piiper, Svetlana Gelperina, Jörg Kreuter	European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 87 - 132–141	2014
Curcumina	Multi-spectroscopic analysis and molecular modeling on the interaction of curcumin and its derivatives with human serum albumin: A comparative study	Yu-Shu Ge, Cheng Jin, Zhe Song, Jia-Qi Zhang, Feng-Lei Jiang, Yi Liu	Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 124 265–276	2014
Preparação de nanopartículas BSA	Systematic study on the preparation of BSA nanoparticles	F. Galisteo-González, J.A. Molina-Bolívar	Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 123 286–292	2014
JD27	Studies on the preparation, characterization and intracellular kinetics of JD27-loaded human serum albumin nanoparticles	Shujuan Yan, Hongling Zhang, Junyan Piao, Yan Chen, Shulin Gao, Chunyun Lu, Lifeng Niu, Yadan Xia, Yang Hu, Ruibin Ji, Haigang Wang, Xia Xu	Procedia Engineering 102 590 – 601	2015

Continua...

Abacavir	Development of albumin-based nanoparticles for the delivery of abacavir	Barnabas Wilson, Latishkumar Paladugu, S.R. Brahmani Priyadarshini, J. Josephine Leno Jenita	International Journal of Biological Macromolecules 81 - 763–767	2015
Ciclodextrina-Adamantano	A novel prototype of albumin nanoparticles fabricated by supramolecular cyclodextrin adamantane association	Seunghyun Lee, Changkyu Lee, Bomi Kim, Le Quang Thao, Eun Seong Lee, Jong Oh Kim, Kyung Taek Oh, Han-Gon Choi, Yu Seok Youn	Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 147 - 281–290	2016
Método de dessolvação melhorado	A simple improved desolvation method for the rapid preparation of albumin nanoparticles	Ali Jahanban-Esfahlan, Siavoush Dastmalchi, Soodabeh Davaran	International Journal of Biological Macromolecules 91 - 703–709	2016
Modificação da superfície nas nanopartículas BSA	Impact of surface modification in BSA nanoparticles for uptake in cancer cells	Jin-Seok Choi, Nilesh Meghani	Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 145 653–661	2016
Fisetina	Preparation of albumin based nanoparticles for delivery of fisetin and evaluation of its cytotoxic activity	Pooja Ghosh, Atanu Singha Roy, Susmitnarayan Chaudhury, Saikat Kumar Jana, Koel Chaudhury, Swagata Dasgupta	International Journal of Biological Macromolecules 86 - 408–417	2016
Curcumina	A new bioavailability enhancement strategy of curcumin via self-assembly nano-complexation of curcumin and bovine serum albumin	Hong Yu, Minh-Hiep Nguyen, Wean Sin Cheow, Kunn Hadinoto	Materials Science and Engineering C 75 - 25–33	2017
Eficácia antitumoral	Albumin nanoparticles with synergistic antitumor efficacy against metastatic lung cancers	Bomi Kim, Bohyung Seo, Sanghyun Park, Changkyu Lee, Jong Oh Kim, Kyung Taek Oh, Eun Seong Lee, Han-Gon Choi, Yu Seok Youn	Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 158 - 157–166	2017
Bufalina	Bufalin-loaded bovine serum albumin nanoparticles demonstrated improved anti-tumor activity against hepatocellular carcinoma: preparation, characterization, pharmacokinetics and tissue distribution	Huiqing Zhang, Nian Huang, Geliang Yang, Qing Lin and Yonghua Su	Oncotarget, Vol. 8, No. 38 - 63311-63323	2017

Continua...

Doxorrubicina	Doughnut-shaped bovine serum albumin nanoparticles loaded with doxorubicin for overcoming multidrug-resistant in cancer cells	Zahra Kayani, Omidreza Firuzi, Abdol-Khalegh Bordbar	International Journal of Biological Macromolecules	2017
Doxorrubicina e paclitaxel	Doxorubicin and paclitaxel co-bound lactosylated albumin nanoparticles having targetability to hepatocellular carcinoma	Le Quang Thao, Changkyu Lee, Bomi Kim, Sungin Lee, Tae Hwan Kim, Jong Oh Kim, Eun Seong Lee, Kyung Taek Oh, Han-Gon Choi, Sun Dong Yoo, Yu Seok Youn	Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 152 - 183–191	2017
Erlotinib	Erlotinib-loaded albumin nanoparticles: A novel injectable form of erlotinib and its in vivo efficacy against pancreatic adenocarcinoma ASPC-1 and PANC-1 cell lines	M. Noorani, N. Azarpirac, K. Karimian, H. Heli	International Journal of Pharmaceutics 531 299–305	2017
Albumina na nanomedicina	Impact of albumin based approaches in nanomedicine: Imaging, targeting and drug delivery	Bharat Bhushan, Vitaly Khanadeev, Boris Khlebtsov, Nikolai Khlebtsov, P. Gopinath	Advances in Colloid and Interface Science 246 13–39	2017
Ginsenoside	In situ preparation of water-soluble ginsenoside rh2-entrapped bovine serum albumin nanoparticles: in vitro cytocompatibility studies	Priyanka Singh, Yeon Ju Kim, Hina Singh, Sungeun Ahn, Verónica Castro Aceituno, Deok Chun Yang	International Journal of Nanomedicine12 4073–4084	2017
Poli-d-lisina e Curcumina	Nanoparticulation of bovine sérum albumin and poly-d-lysine through complex coacervation and encapsulation of curcumin	L. Maldonado, R. Sadeghi, J. Kokini	Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 159 759–769	2017
Nanopartículas de hidrosol à base de BSA reticuladas com a genipina com Curcumina	Preparation and evaluation of BSA-based hydrosol nanoparticles cross-linked with genipin for oral administration of poorly water-soluble curcumin	Narges Shahgholian, Ghadir Rajabzadeh, Bizhan Malaekheh-Nikouei	International Journal of Biological Macromolecules 104 788–798	2017

Continua...

5-Metilmeleína	Preparation, characterization and cytotoxic evaluation of bovine serum albumin nanoparticles encapsulating 5 methylmellein: A secondary metabolite isolated from <i>Xylaria psidii</i>	Divya Arora, Amit Kumar, Prasoon Gupta, Gousia Chashoo, Sundeeep Jaglan	Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters xxx	2017
Albumina magnética	Preparation of magnetic albumin nanoparticles via a simple and one-pot desolvation and co-precipitation method for medical and pharmaceutical applications	Hamed Nosrati, Marziyeh Salehiabar, Hamidreza Kheiri Manjili, Hossein Danafar, Soodabeh Davaran	Journal of Biological Macromolecules xxx	2017
Pirazolo [3,4-d] pirimidinas	Pyrazolo[3,4-d]pyrimidines-loaded human serum albumin (HSA) nanoparticles: Preparation, characterization and cytotoxicity evaluation against neuroblastoma cell line	Anna Lucia Fallacara, Arianna Mancini, Claudio Zamperini, Elena Dreassi, Stefano Marianelli, Mario Chiariello, Gianni Pozzi, Francesco Santoro, Maurizio Botta, Silvia Schenone	Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 27 3196–3200	2017
Curcumina	Reducing agent-free synthesis of curcumin-loaded albumin nanoparticles by self-assembly at room temperature	Maryam Sadat Safavi, Seyed Abbas Shojaosadati, Hye Gyeong Yang, Yejin Kim, Eun Ji Park, Kang Choon Lee, Dong Hee Na	International Journal of Pharmaceutics 529 303–309	2017
Xantina	Serum albumin interaction with xanthine drugs at nano-bio interfaces: A combined multi-spectroscopic and molecular modelling approach	Vikash K. Sonu, Mullah Muhaiminul Islam, Arun Bahadur Gurung, Atanu Bhattacharjee, Sivaprasad Mitra	Journal of Molecular Liquids 242 - 919–927	2017
Liberación e citotoxicidade de drogas hidrofóbicas	Tuning the binding, release and cytotoxicity of hydrophobic drug by Bovine Serum Albumin nanoparticles: Influence of particle size	R.P. Das, B.G. Singh, A. Kunwar, M.V. Ramani, G.V. Subbaraju, P.A. Hassan, K.I. Priyadarsini	Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 158 682–688	2017
Resveratrol	Bovine serum albumin-based nanoparticles containing resveratrol: Characterization and antioxidant activity	Dyenefer Pereira Fonseca, Najeh Maissar Khalil, Rubiana Mara Mainardes	Journal of Drug Delivery Science and Technology 39 - 147e155	2017
Curcumina	Fabrication of curcumin-loaded bovine serum albumin (BSA)-dextran nanoparticles and the cellular antioxidant activity	Yuting Fan, Jiang Yi, Yuzhu Zhang, Wallace Yokoyama	Food Chemistry 239 1210–1218	2018



ABORDAGENS BIOTECNOLÓGICAS NO PROCESSAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS SECUNDÁRIAS DA INDÚSTRIA DE CARNE



BIOTECHNOLOGICAL APPROACHES IN PROCESSING OF SECONDARY RAW MATERIALS OF MEAT INDUSTRY

БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

KURCHAEVA, Elena Evgenevna^{1*}; MANZHESOV, Vladimir Ivanovich¹; MAKSIMOV, Igor Vladimirovich¹; PASHCHENKO, Valeria Leonardovna¹; CHURIKOVA, Svetlana Yurievna¹; GLOTOVA, Irina Anatolyevna¹

¹ Department of Technology for Storage and Processing of Agricultural Products, Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, Michurina St. 1, Voronezh, Russia, Tel: +7 9507759129

* Corresponding author
e-mail: alena.kurchaeva@yandex.ru

Received 12 February 2018; received in revised form 30 June 2018; accepted 07 July 2018

RESUMO

A mudança radical na qualidade das matérias-primas processadas, que não atendem às normas, exige a aplicação de métodos biotecnológicos para melhorar sua qualidade e obter alto valor nutricional e biológico dos produtos manufaturados em conformidade com os requisitos estabelecidos para alimentos funcionais. A utilização de culturas iniciadoras para realizar a biomodificação de subprodutos de gado torna possível fornecer a justificativa para o uso de matérias-primas secundárias de carne de baixo valor a fim de expandir a faixa de fabricação e aumentar a eficiência econômica de plantas de processamento de carne. Este artigo visa, primeiramente, revisar as abordagens para o desenvolvimento de novas formas de fontes biologicamente completas e ambientalmente seguras de matérias-primas para aumentar a eficiência econômica e reduzir os custos nas plantas de processamento de carne do complexo agroindustrial da Região Econômica Central da Terra Negra e, segundo, para fundamentar a seleção e propositadamente aplicar bifidobactérias como parte do consórcio para biotransformação de proteínas do rúmen de animais de fazenda. Como resultado da pesquisa, foi sugerida a tecnologia de modificação do rúmen visando seu uso posterior como parte de produtos cárneos, principalmente, produtos cárneos de conveniência picados. Os dados do artigo podem ser usados para desenvolver fórmulas de fabricação em fábricas de processamento de carne e também ser úteis para engenheiros de processo e cientistas que trabalham na indústria de alimentos.

Palavras-chave: *rúmen, subprodutos, biotransformação, capacidade de ligação à água*

ABSTRACT

The radical change in the quality of the processed meat raw materials, which does not meet the standards, calls for the necessity to apply biotechnology methods in order to improve the quality and obtain high nutritional and biological value of manufactured products in compliance with the requirements set for functional food. The use of starter cultures to perform biomodification of cattle by-products makes it possible to provide the rationale for the use of low-value secondary meat raw materials in order to expand the manufacturing range and increase the economic efficiency of meat-processing plants. This article aims to, first, review the approaches towards the development of new forms of biologically complete and environmentally safe sources of raw materials to increase the economic efficiency and reduce costs at meat-processing plants of the agro-industrial complex of the Central Black Earth region and, second, to substantiate the selection and purposefully apply bifidobacteria as part of the consortium for biotransformation of proteins of the rumen of farm animals. As a result of the research, the technology of rumen modification was suggested aimed at its further use as part of meat products, primarily, minced convenience meat products. The article data can be used to develop manufacturing formulas at meat-processing plants and also be useful for process engineers and scientists

working in the food industry.

Keywords: *rumen, by-products, biotransformation, water-binding capacity*

Аннотация

Радикальное изменение качества перерабатываемого мясного сырья, не отвечающего требованиям стандартов, вызывает необходимость привлечения методов биотехнологии для улучшения качества вырабатываемой продукции с высокой пищевой и биологической ценностью, отвечающей требованиям, предъявляемым к продуктам функционального питания. Использование стартовых культур для биомодификации субпродуктов крупного рогатого скота позволит обосновать целесообразность использования малоценного вторичного мясного сырья с целью расширения ассортимента выпускаемой продукции и повышения экономической эффективности мясоперерабатывающих предприятий. Цель статьи заключается в рассмотрении подходов к разработке новых форм биологически полноценных, экологически безопасных сырьевых источников для повышения экономической эффективности и снижения издержек на мясоперерабатывающих предприятиях агропромышленного комплекса ЦЧР; обоснование выбора и целенаправленного применения бифидосодержащих микроорганизмов в составе консорциума для биотрансформации белков рубца сельскохозяйственных животных. В результате исследований предложена технология модификации рубца для дальнейшего его использования в составе мясосырья, преимущественно рубленых полуфабрикатов. Представленные в статье материалы могут быть использованы для разработки производственных рецептур мясоперерабатывающих предприятий, а также полезны инженерам-технологам и научным работникам пищевой промышленности.

Ключевые слова: рубец, субпродукты, биотрансформация, влагосвязывающая способность

INTRODUCTION

The maximal and rational use of all food components of the initial agricultural raw materials is essential to the creation of the robust national food economy. Proteins hold a special place among such components as they serve major critical-to-life biological functions.

Over recent years in Russia, the trend has been towards the constant rise in the deficiency of edible protein, which is the essential nutrition component. In the estimation of specialists, current values of such deficiency amount to about 600 thousand tons and grow by 100 thousand tons each year.

The protein deficiency of food intake leads to a number of severe diseases, such as anemia, stunted growth in children, irreversible metabolic disorders, etc. Therefore, world specialists and scientists try to create meat products that combine conventional consumer properties and the possibilities to use meat alongside with other types of protein-containing raw materials of animal and plant origin.

In order to compensate for the protein deficiency, an increased focus in modern food technologies is placed on the rational use of

slaughter by-products, increased processing depth, and creation of wide range of products with high nutritional and biological value.

Taking into account the import phase-out policy, current interests of the meat industry are vested in the pilot projects on the rational use of protein-containing raw materials in order to expand the range of reasonably priced competitive meat products made from eco-friendly materials, including the products for healthy eating (Antipova and Glotova, 2006, p. 384; Kochetkova and Nesterova, 2002; Klepikov *et al.*, 2016; Titov *et al.*, 2015). Hence, the issue of the manufacturing application of slaughter by-products, such as offals, secondary products of poultry processing, etc., takes on greater and greater importance. High protein content makes these types of raw materials a valuable protein product, the potential capacity of which is not fully realized. When slaughtering and processing of farm animals, the content of these types of protein-containing by-products ranges from 9 to 21 %.

Low-value by-products are primarily used to make feedstuff. A reasonable way to combat the current deficiency in the edible protein of animal origin is to include underutilized by-

products with a high content of food fibers into the formulas of meat products. In case of farm animals, the portion of by-products equals to 10-12%. In relation to the meat weight, the yield of beef by-products totals 22%, including 3% for rumen.

The rational use of the meat industry secondary raw materials can not only significantly save material resources and develop waste-free technologies but also promote environmental enhancement.

Therefore, it is of immediate interest to create biologically complete and functional sources of raw materials for the manufacture of convenience meat products based on the integrated utilization of secondary meat raw materials biomodified by probiotic complexes and bifidobacteria. Such utilization makes it possible to control the quality and correct defects of meat raw materials in order to expand the application range and to enrich raw materials with physiologically active substances. The use of cattle by-products is promising in this regard.

As far as chemical composition and nutritional value are concerned, various by-products are far from being of equal worth (see Table 1) Cattle rumen is rich in protein substances and, therefore, the high content of collagen (45%) is of special interest for the research. Also, because of such high content, the rumen is usually used to produce gelified products.

For the rational use of protein-containing raw materials, it is currently important to study the composition and properties of the rumen and then create model systems that have distinguishing consumer characteristics by using microorganisms as the means for obtaining the probiotic complexes (Biavati *et al.*, 2000; Eun *et al.*, 2010; Khramtsov *et al.*, 2018; Zinina *et al.*, 2016).

MATERIALS AND METHODS

The targets of the study are secondary meat collagen-containing raw materials, specifically cattle rumen (2nd category by-product) per GOST 32244-2013 (ZAO UK Agropromyshlennaya gruppa BVK, Belgorod region, Gubkin, Logovaya St., 1), and commercially-available probiotic complexes based on fermented milk microorganisms, bifidobacteria and starter cultures, specifically

probiotic Narine **Lactobacillus acidophilus** n.v.Ep317/402 (OOO Ferment, Russia), **Lactobacillus plantarum** (OOO Kaprina, Russia), Bifidumbacterin (Bifidumbacterium siccum) (ZAO Partner, Russia), **Staphylococcus carnosus St 9.06** (AiBi[®], GK SOUYZSNAB).

Cattle rumen was studied after preliminary preparation (washing, cleaning, and drying) with further mincing. The dry combined starter (except for *Staphylococcus carnosus* St 9.06 culture, which was inoculated directly to mince from rumen) was activated via a non-transfer method as follows: dry monocomponent lyophilized concentrate consisting of lactic acid bacteria was inoculated to skim milk sterilized at a temperature of 121±2°C for 13±2 minutes and cooled down to 37±1°C at the rate of 0.1 unit of activity for 5 dm³ of milk. The combined starter was inoculated on the basis of 0.5–5.0% against the weight of the primary raw material. Inoculated milk was held in a thermostat at 37±1°C until the formation of curd with the acidity degree of 60–65°T and then cooled down to 5°C. The obtained consortiums were used in further research.

Experimental studies were performed in the scientific laboratory of the Department of Technology for Storage and Processing of Agricultural Products of the Voronezh State Agrarian University. Physical and chemical methods were applied to evaluate the acidity degree, pH level, amino ammonia nitrogen, functional and technological properties of natural and biomodified rumen mince, and its chemical and amino acid composition (Antipova and Glotova, 2007). The overall chemical composition was determined by the method of single weighing of the studied sample. The method consists in the sequential determination of the content of moisture, ash, and protein in the single weighed sample of the product by using a device for fast determination of the moisture and fat content of meat products (Antipova and Glotova, 2007, p. 346).

In order to determine the complex of lactic acid bacteria that can soften coarse raw materials, i.e. mince made of cattle rumen, the below cultures available on the market and used for treatment and prevention of diseases of gastrointestinal microflora were selected:

- sample 1, includes studied compositions *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus acidophilus* (Narine) at the ratio 1:1;

- sample 2, includes studied compositions *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus acidophilus* (Narine), Bifidumbacterin at the ratio 1:1:2;

- sample 3, includes studied compositions *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus acidophilus* (Narine), *bifidumbacterium siccum* (Bifidumbacterin), and *Staphylococcus carnosus* St 9.06 (GK SOYUZSNAB) at the ratio 1:1:2:1;

- sample 4, rumen mince without bacterial composition (reference sample).

Figure 1 illustrates the changes in the pH level of the medium during the cultivation of microorganisms. Table 2 provides data on the changes in the acid formation of the meat mince after 5% of biomodified cattle rumen mince is added. Figure 2 illustrates the pattern of accumulation of amino ammonia nitrogen in the mince made of fragmented rumen depending on the duration of fermentation.

The prepared cultures were inoculated to the mince in the volume of 1, 3, 5, and 10 % against the weight of raw materials and in different ratios. The mince was held at $t=(20\pm 2)$ °C for 2–12 hours.

Figure 3 illustrates the changes in the water-binding capacity of fragmented rumen before and after the modification by the selected complex of microorganisms.

Table 3 contains physical and chemical parameters that characterize the obtained protein composite based on rumen.

Table 3. Physical and chemical parameters of the protein composite based on cattle rumen

Parameter	Rumen mince before the processing by the complex of microorganisms	Rumen mince after the processing by the complex of microorganisms
Weight fraction, %		
Moisture	79.10	83.80
Fat	4.70	2.42
Protein	17.90	19.10
Ash	0.51	0.34
pH	7.10	5.10

RESULTS AND DISCUSSION

As a result of the study, it was determined that the optimal composition and ratio of microorganisms required for the biotransformation of the cattle rumen mince were observed in sample 3, namely ***Lactobacillus plantarum***, ***Lactobacillus acidophilus*** (Narine), ***Bifidumbacterium siccum*** (Bifidumbacterin),

and ***Staphylococcus carnosus* St 9.06** (GK SOYUZSNAB) (ratio 1:1:2:1). It was found that at this ratio the pH level of meat raw materials equals 5.2. The ability of growing microorganisms to decrease the pH level of the medium is of practical importance as it helps to lower the content of pathogenic microflora in sausage products.

The flowchart and optimal modes to obtain the protein composite from the fragmented cattle rumen were developed (see Figure 4).

It is observed that the amino nitrogen is accumulated quicker in test samples, i.e. fragmented rumen with the complex of microorganisms (modified cattle rumen), if compared with the reference sample, in which only starter *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus acidophilus* (Narine) is used. This is illustrative of the intensity of raw materials hydrolysis with the selected bacterial preparations. The reduction of active acidity levels is observed in all samples. The increase of the weight fraction of starter intensifies the rate of pH reduction.

The accumulation of lactic acid is observed during the process of treatment with bacterial preparations. Up to 128.0-134.0 mg/L of acid is accumulated throughout the holding period (8-10 hours).

It is determined that the biomodification has a positive impact on the mince made of cattle rumen. The use of the selected biotechnological approaches promotes the improvement of functional and technological properties of the raw materials sources. Thus, the water-binding capacity has increased from 55.6 up to 70.8%.

The selected consortium of microorganisms to modify the rumen mince contains *Lactobacillus plantarum* and *Lactobacillus acidophilus* cultures, which fit the meat raw materials to the most extent and have high fermentation capacity. These cultures are salt-tolerant and antagonistic towards pathogenic microflora (Kidyaev 2015; Kurchaeva *et al.*, 2013; Potoroko *et al.*, 2013; Zinina and Rebezov, 2016; Zinina 2016).

CONCLUSIONS:

The conducted study confirms the positive influence of the bacterial biotransformation on the properties of the mince made of cattle rumen. In particular, it improves the functional and technological properties of related meat systems. It is expedient to apply the obtained protein

composite in order to enrich convenience meat products with protein, particularly with essential amino acids, which makes it possible to resolve the issue of multipurpose utilization of raw materials and to use them in order to create functional products.

REFERENCES:

1. Antipova, L.V.; Glotova, I.A.; *Methods used to study meat and meat products* [Metody issledovaniya myasa i myasnykh produktov], Kolos: Moscow, 2001.
2. Antipova, L.V.; Glotova, I.A.; *Usage of secondary collagen-containing raw materials in meat industry* [Ispolzovaniye vtorichnogo kollagensoderzhashchego syrya myasnoy promyshlennosti], GIORD: St.-Petersburg, 2006.
3. Biavati, B; Vescovo, M; Torriani, S; et al.; *Annals of microbiology*. **2000**, 50, 2, 117-131.;
4. Eun, J.-B.; Shon, J.H.; Eo, J.H.; et al. *Food hydrocolloids: characteristics, properties and structures*. Hollingworth, C.S., ed.; Nova Science Pub Inc., 2010, 1-39.
5. Khramtsov, A.G.; Ryabtseva, S.A.; Budkevich R.O.; Akhmedova, V. R.; Rodnaya, A. B.; Marugina, Ye. V. *Issues of nutrition* (2018), doi:10.24411/0042-8833-2018-10001.
6. Kidyayev, S.N.; *International Research and Practical Conference dedicated to the memory of Vasily Gorbato*. **2015**, 1, 225.
7. Klepikov, O.V.; Khatuaev, R.O.; Istomin, A.V.; Rumyantseva, L.A.; *Hygiene and sanitation* (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2016-95-11-1086-1091>
8. Kochetkova, A.A.; Nesterova, I.N.; *Ingredients*. **2002**, 2 (9), 4-7
9. Kurchaeva, E.E.; Manzhosov, V.I.; Kalashnikova, S.V.; *Technologies and science of agricultural products*. **2015**, 2 (5), 92-96
10. Kurchaeva, E.E.; Glotova, I.A.; Maksimov, I.V.; Lyutikova A.O.; *International journal of experimental education*. **2013**, 11, 140-141
11. Kurchaeva, E.E.; Korolkova, N.V.; Soskova, N.A.; Kalashnikova, S.V.; *News of higher schools. Food technology*. **2012**, 4 (328), 19-22
12. Kurchaeva, E.E.; Maksimov, I.V.; Ryazantseva, A.O.; *Eurasian Union of Scientists*. **2015**, 10-6 (19), 141-145
13. Ponomareva, I.N.; Kashirina, N.A.; Kurchaeva, E.E.; *Bulletin of the Voronezh State Agrarian University*. **2015**, 4 (47), 184-191
14. Potoroko, I.Yu.; Feklicheva, I.V.; Botvinnikova, V.V. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Economics and Management*. **2013**, 7, 1, 170-175
15. Titov, E.I.; Apraksina, S.K.; Litvinova, E.V.; *Innovations and investments*. **2015**, 6, 196-199
16. Titov, E.I.; Apraksina, S.K.; Litvinova, E.V.; Khvylya, S.I.; *Meat industry*. **2015**, 4, 49-51
17. Titov, E.I.; Apraksina, S.K.; Mitaseva, L.F.; Sokolov, A.Yu.; *Meat industry*. **2008**, 12, 31-35
18. Zinina, O. V; Rebezov, M.B.: Research journal of pharmaceutical biological and chemical sciences. **2016**, Jan-Feb, 7, 1530-1534
19. Zinina, O.V.; *Proceedings of high schools. Applied chemistry and biotechnology*. **2016**, 6, 3 (18), 107-112
20. Zinina, O.V.; Rebezov, M.B.; Vaiskrobova, E.S.; *Pakistan Journal of Nutrition*. **2016**, 15, 3, 249-254.

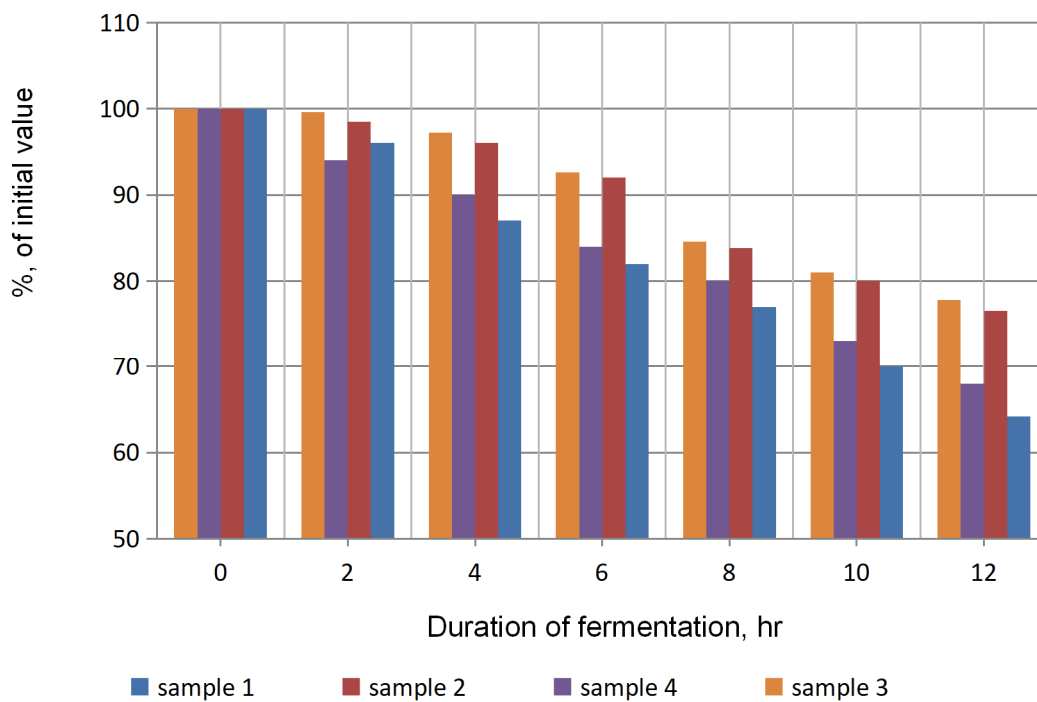


Figure 1. Changes in the pH level of a medium during the cultivation of microorganisms in the mince made of fragmented rumen

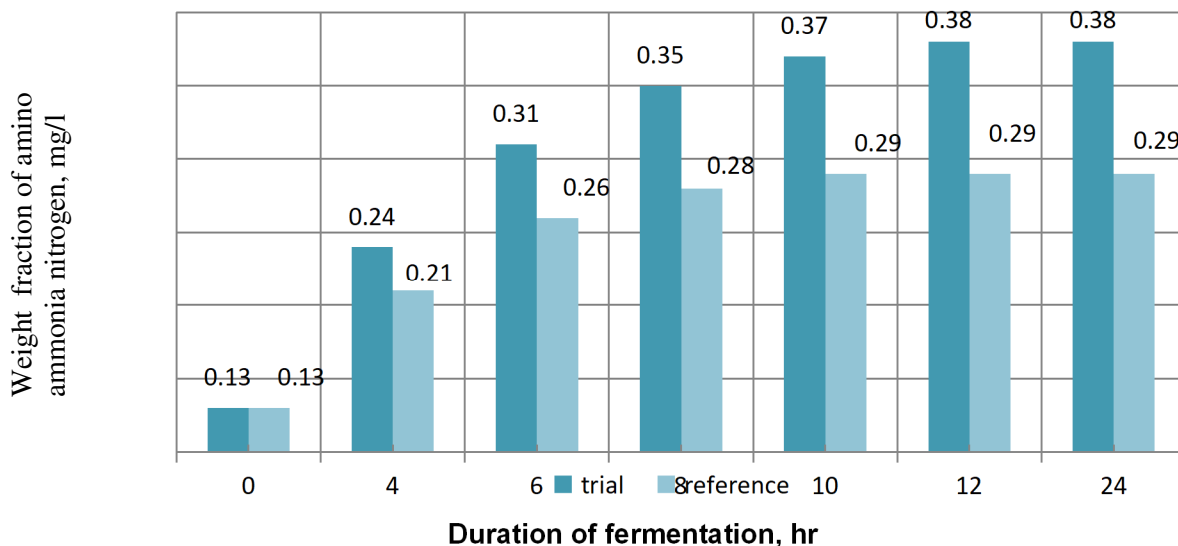


Figure 2. Pattern of the accumulation of amino ammonia nitrogen in the mince made of fragmented rumen depending on the duration of fermentation

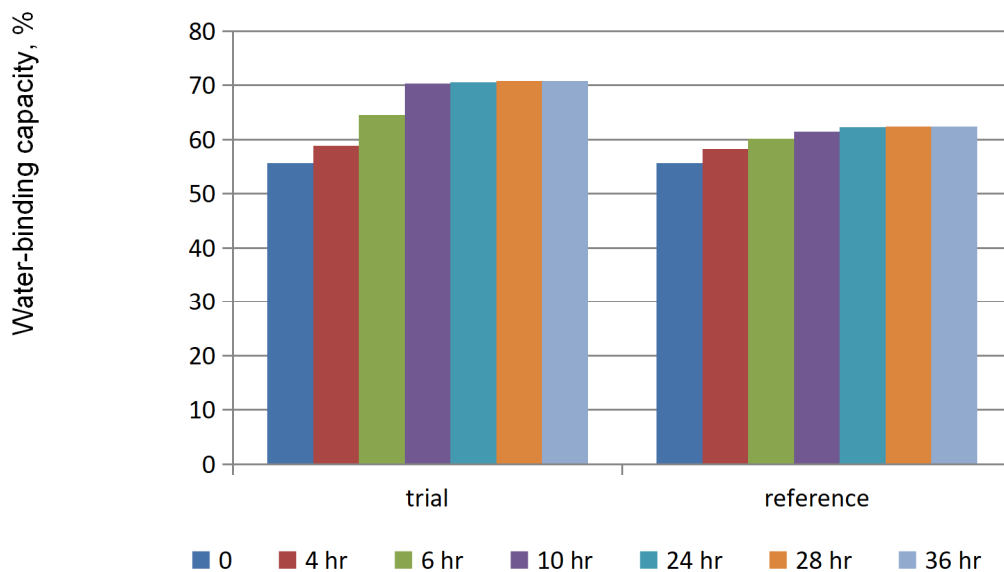


Figure 3. Changes in the water-binding capacity of fragmented rumen during the fermentation with combined starter

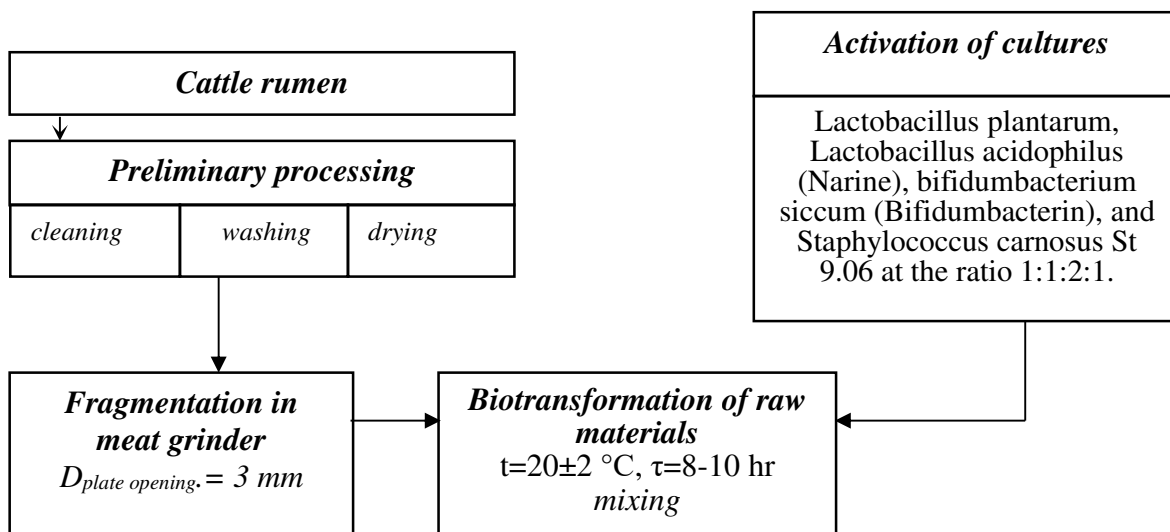


Figure 4. Flowchart to obtain the protein composite based on cattle rumen

Table 1. Chemical composition of cattle by-products

Cattle, meat	Ratio, % of meat content			Nitrogen of incomplete proteins, % of total nitrogen	
	Protein substances	Lipids	Water	Collagen	Elastin
Head	18.1	12.5	67.8	38.3	1.3
Tail	19.6	6.5	71.2	42.2	0.7
Lips	20.8	3.3	73.7	58.0	17.0
Ears	25.2	2.3	69.8	68.0	9.2
Tongue	13.6	12.1	71.2	18.3	0.7
Heart	15.2	3.0	79.0	15.2	0.6
Rumen	14.8	4.2	80.0	45	4
Lungs	15.2	4.7	77.5	30.6	6.7
Kidneys	12.5	1.8	82.7	14.8	0.3
Udder	12.3	13.7	72.6		53
Spleen	16.0	2.3	78.3	-	-
Brain	9.0	9.3	80.8	7.0	0.3

Reference: Kochetkova and Nesterova, 2002; Titov *et al.*, 2008

Table 2. Changes in the acid formation of meat mince when selecting the optimal ratio of cultures in a combined starter (5.0% against the weight of the mince made of cattle rumen)

Starter variant	Duration of cultivation, hours								
	0	4	8	12	16	20	24	28	32
Lactobacillus plantarum, Lactobacillus acidophilus (Narine) at the ratio 1:1	6.52	6.46	6.41	6.31	6.22	6.12	6.05	5.90	5.80
Lactobacillus plantarum, Lactobacillus acidophilus (Narine), bifidumbacterium siccum (Bifidumbacterin), and Staphylococcus carnosus St 9.06 (GK SOYUZSNAB) at the ratio 1:1:2:1;	6.52	5.82	5.21	5.10	4.67	4.42	4.10	3.90	3.70
Lactobacillus plantarum, Lactobacillus acidophilus (Narine), Bifidumbacterin at the ratio 1:1:2	6.52	6.41	5.87	5.75	5.45	5.20	4.80	4.65	4.40



MODELO DE FILTRAGEM DE CONE DE ÓLEO EM UM RESERVATÓRIO DE ÁGUA INFERIOR



FILTRATION MODEL OF OIL CONING IN A BOTTOM WATER-DRIVE RESERVOIR

ФИЛЬТРАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ КОНУСА НЕФТИ НА ВОДОПЛАВАЮЩЕЙ ЗАЛЕЖИ

YAKUPOV, Rustem Fazylovich^{*1}; MUKHAMETSHIN, Vyacheslav
Sharifullovich¹; TYNCHEROV, Kamil Talyatovich¹;

¹Ufa State Petroleum Technological University, Branch of the University in the Oktyabrsky City,
54a Devonskaya street, zip code 452607, Oktyabrsky, Republic of Bashkortostan, Russian Federation
phone / fax: +7(34767)6-64-04

** Corresponding author
e-mail: rustem_geolog@mail.ru*

Received 12 March 2018; received in revised form 30 June 2018; accepted 14 July 2018

RESUMO

O objetivo do artigo é a comprovação da aplicação da tecnologia do cone de óleo no processo da simulação hidrodinâmica do método sucessivo, que inclui a perfuração do invólucro abaixo do nível de contato óleo-água; o desenho da água da parte inferior saturada de água do reservatório; o isolamento deste intervalo de perfuração; a perfuração da parte saturada de óleo do reservatório e a produção de óleo próximo a camada rochosa. A principal abordagem para a pesquisa deste problema é o método de modelagem de filtração dos processos de conformação de óleo e água no reservatório. Como resultado do estudo, foi criado um modelo hidrodinâmico de um poço, que corresponde aos requisitos da visualização do processo, a autenticidade e a possibilidade de controlar os parâmetros necessários do modelo e estimar a eficácia da tecnologia.

Palavras-chave: *Reservatório de óleo, modelagem hidrodinâmica, contato óleo-água, cone de óleo*

ABSTRACT

The purpose of the paper is the substantiation of the application of the oil coning technology in the process of the hydrodynamic simulation of the successive method, which includes the perforation of the casing below the level of oil-water contact; the drawing of water from the lower water-saturated part of the reservoir; the isolation of this perforation interval; the drilling-in of the near-caprock oil-saturated part of the reservoir and the production of near-caprock oil. The leading approach to the research of this problem is the method of filtration modeling of the oil and water coning processes in the reservoir. As a result of the study, a hydrodynamic model of a well has been created, which corresponds to the requirements of the visualization of the process, the authenticity and the possibility to control the necessary parameters of the model and to estimate the effectiveness of the technology.

Keywords: *Oil reservoir, hydrodynamic modeling, oil-water contact, oil cone*

Аннотация

Целью статьи является обоснование применения технологии конуса нефти в процессе гидродинамического моделирования последовательного метода, предполагающего перфорацию обсадной колонны скважины на уровне ниже водонефтяного контакта; отбор воды из нижней водонасыщенной части пласта; изоляцию этого интервала перфорации; вскрытие прикровельной

нефтенасыщенной части пласта и отбор прикровельной нефти. Ведущим подходом к исследованию проблемы является метод построения фильтрационной модели процессов конусообразования нефти и воды в пласте. В результате исследований создана гидродинамическая модель единичной скважины, отвечающая требованиям визуализации процесса в динамике, достоверности и возможности управления необходимыми параметрами модели и оценки эффективности технологии.

Ключевые слова: нефтяные залежи, гидродинамическое моделирование, водонефтяной контакт, нефтяной конус

INTRODUCTION

Without the use of software tools, modern ideas about the development of deposits would be scarce and unrepresentative. For the solution of various problems concerning the identification of the geological structure of deposits and the reproduction of the history of the oil fields exploitation, it is advisable to use mathematical tools that are indispensable assistants. Analyzing the recent publications in the area of deposit development, it is necessary to note the increased use of information and computing systems for forecasting the development indicators (Kazakov, and Solovyov, 2009; Karpuchev, 1960; Kuvanyshv. 1965; Masket, 2004, p. 628; Skvortsov, 1961; Telkov *et al.*, 1993,p.72; Khisamovet *al.*, 2017; Kadyrov *et al.*, 2017; Yakupov and Mukhametshin, 2013).

It is known that the modeling of oil deposit development makes it possible to represent the dynamics of technical indicators over the medium-and-long term, as well as to also give answers with a high probability to questions about the effectiveness of oil extraction and the losses of oil during the drive (Mukhametshin and Andreev, 2017, p. 23; Akhmetov, Mukhametshin and Andreev, p. 12; Akhmetov *et al.*, 2017,, Mukhametshin *et al.*, 2016).

Today's requirements to the design of oil deposit development make the developer to provide a substantiation for the application of all the technologies of development with the aid of hydrodynamic modeling with the use of reliable parameters, obtained during the field-geological analysis of the well operation.

The development of the geological filtration models of the operation of wells with the bottom water makes it possible to visualize the processes taking place in the near wellbore area. With a defined set of the parameters of the well operation, such as the oil production rate, reservoir drawdown, geological and physical

characteristics, it is possible to calculate the dynamics of the edge-water encroachment for a given period with the determination of the parameters, optimal from the point of view of technological effectiveness. This will make it possible to use the technologies of the production of the oil, localized in the near-caprock part of the reservoir.

The important part of the work with the hydrodynamic model is the determination of the limits of the applicability of technologies for the identification of the promising areas, which is especially relevant in case of oil deposits with the bottom water. The presence of bottom water can be due not only to the natural but also technogenic factors, which appear in the process of the displacement of oil by the injected water.

FORMULATION OF THE PROBLEM

The purpose of the paper taking into account everything said above, within the study of the methods of the oil-water zones development, consists in the substantiation of the application of the oil coning technology by means of perforation below the oil-water contact, the drawing of water from the lower water-saturated part of the layer, the subsequent isolation of this perforation interval, the drilling in of the near-caprock oil-saturated part of the layer and the production of near-caprock oil. In order to achieve this goal, the basic problem of the creation of the hydrodynamic model of a single borehole is formulated. The task is to create a model that corresponds to the requirements of the visualization of the process, the authenticity and the possibility of control of the necessary parameters of the model and the estimation of the technology's effectiveness.

In order to solve the main task of the research, a number of particular objectives has been identified:

1. the creation of the filtration model of water coning by the traditional method of perforation of the near-caprock part of the layer;

2. the creation of a filtration model of oil saturation of the zone below the level of oil-water contact, i.e., the creation of an oil cone appearing as a result of water production from the zone with the maximum water saturation, as well as the creation of a filtration model of the washing-out of the oil cone zone, as a result of oil production from the zone with maximum oil saturation;

3. the estimation of the parameters, which influence the effectiveness of the oil coning technology.

MATERIALS AND METHODS

The filtration model of the oil and water coning processes studied in the paper is based on the approximation to realistic conditions with the averaging of the parameters during the exploration of the near borehole zone. The following parameters were set for the model: oil viscosity – 16.6 cP, water viscosity – 1.5 cP, grid size – 10×10×0.2 m, dimensions of the area – 1000×1000×20 m, dimensions of reservoir – infinite, porosity – 0.15, permeability – 20 mD, reservoir pressure – 100 atm, bottom hole pressure – 50 atm, the perforation intervals below the oil-water contact zone – 1015 – 1020 m, in the oil part – 1000 – 1010 m.

Figure 1 is a graphic representation of the state of the relative phase of water permeability in the section of the reservoir near the wellbore without the preliminary perforation after a month and after 5 years of operation. This case can be classified as a classic case of water coning.

The solution of the second problem required a calculation of the parameters of well operation with preliminary perforation below the water-oil contact and drawing of water from the zone with the maximum water saturation during 1 week.

Figure 2 shows the state of the phase permeability for water in the section near the wellbore at different periods of operation: with the preliminary oil coning during 1 week; in the water part of the reservoir after 1 week of operation, after 1 month, 1 year and 5 years. The formation of the oil cone and its subsequent washing-out are clearly represented.

Publications (Gainullinet *et al.*, 2000; Yakupov *et al.*, 2017) describe the technology of

oil coning, based on a step-by-step opening of the reservoir: in the first stage in the water-saturated part with the formation of an oil cone in it, and then in the oil-saturated part of the formation.

In order to assess the dependency of the efficiency of technology on the duration of extraction from the water part of the reservoir, a calculation was carried out for the variant with an increase of the extraction period of up to 2 weeks. The state of the relative phase water permeabilities in this variant has no cardinal difference from the variant with a 1 week period.

Figure 3 shows the graphs of the accumulated oil production for all the three of the investigated options. In order to assess the effectiveness, a comparison of the accumulated oil production under the following conditions was made: without perforation in the water part, with perforation in the water part and extraction during one week and extraction during two weeks.

The graphs show that in the first eight months of operation the amount accumulated oil is larger when there is no preliminary water extraction. This is due to the absence of oil production during the extraction of water. Then there appears an advantage in the third method with the preliminary perforation in the aquifer and extraction during two weeks, i.e. with an increase in the extraction period from the aquifer of the reservoir.

Thus, summarizing the results of the study, it is possible to draw conclusions on the applicability of all the three versions of the well's operation:

Option 1 - only with perforations in the oil-bearing layer;

Option 2 - with extraction from the perforation interval below the water-oil contact level for a week, then with perforation above the water-oil contact level;

Option 3 - with extraction from the perforation interval below the water-oil contact level for two weeks, then with perforation above the water-oil contact level.

The oil accumulated over a ten-year period in the first option is 3450 m³, while in the second it is 3527 m³, which is 2.2% more. In the third option, it is 3530 m³. Consequently, the accumulated water in the first case is 5560 m³, in the second case it is by 1.8% more, in the third by 1.3% more. In terms of oil production rate, the optimal is the second regime with an initial 7 days-long extraction from the interval of perforation below the water-oil contact level. After 10 years, the production rate in this case will be

0.687 m³per day, whereas in the first and third cases, the oil production rate will be 0.677 m³per day and 0.683 m³per day, respectively, which does not contradict the results obtained in (Burghardt, Bartelmus and Szlemp, 2004; Jena *et al.*, 2008; López Peña, Meulenbroek and Vermolen, 2008; Tyncherov, Mukhametshin and Khuzina, 2017; Lux, Szanyi and Tóth, 2016).

THE SOLUTION OF THE PROBLEM

The next stage of the research was the creation of a filtration model with parameters close to the parameters of a monolithic sandstone formation of the Devonian system of the Tuimazy field. This deposit is characterized by the presence of underlying water. The 3D model used the following parameters: water viscosity - 1.5 cPs, grid size - 10 × 10 × 0.2 m, dimensions of the area – 1000×1000×12 m, dimensions of reservoir - infinite, porosity - 0.20 p.u., permeability - 250 mD, reservoir pressure – 160 atm, bottom hole pressure – 80 atm, perforation intervals below the oil-water contact – 1506-1508 m, in the oil part – 1500-1502 m, the water-oil contact level is 1504 m. The relative phase permeabilities and other physicochemical properties are applied to layer D2ml of the Tuimazy field. In order to adapt the model to the actual conditions for the introduction of the method in the layers of the terrigenous Devonian system of the Tuimazy field, options have been considered for a single-well model of the reservoir. Two values of reservoir anisotropy, 1/10 and 1/100, and different oil viscosities have been taken into account: from 1.5 to 20 cP. To calculate the models, the extraction parameters were set for 5 months from the aquifer interval of perforation.

Figure 4 shows the detailed distribution of oil saturation along the cut in the near-well zone of the reservoir at the end of the fifth month of the stage of extraction from the water part of the reservoir. The model proved that during long-term extraction, oil saturation occurs in the area between the water-oil contact and the lower perforation interval. The table shows the results of calculations of the accumulated performance indicators for 10 years for variants of models in the oil viscosity range from 1.5 to 20.0 cPs and the values of the anisotropy of the layer 1/10 and 1/100.

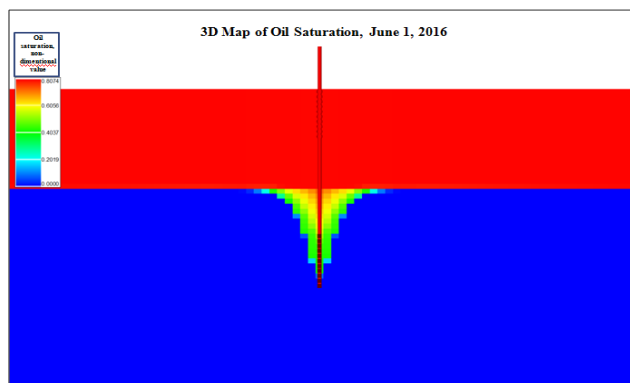


Figure 4. Distribution of oil saturation along the cut in the near-well zone of the reservoir after oil coning

Figure 5 illustrates the dependence of estimated additional oil production on its viscosity. It can be seen that for the anisotropy of the layer 1/100, the dependence is characterized by a power function and is described by the equation: $y = 10117x^{-1.038}$ with the value of the approximation accuracy $R^2 = 0.9986$. For an anisotropy value of 1/10, the dependence is described by the equation $y = 4803x^{-0.883}$ with the value of the approximation accuracy $R^2 = 0.9999$.

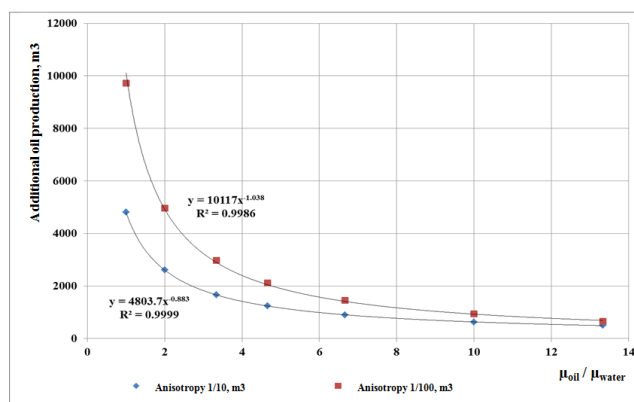


Figure 5. Dependence of additional oil production ΔQ on oil viscosity at variable reservoir anisotropy

Figure 6 shows the dependence of oil production growth on the application of the oil coning method on the ratio of oil and water viscosities for the reservoir anisotropy values of 1/10 and 1/100. The increase in production is calculated by the formula (Eq. 1).

$$\Delta Q = (Q_{\text{Cone}} - Q_{\text{trad}}) / Q_{\text{trad}}, \quad (\text{Eq. 1})$$

where Q_{cone} is the cumulative oil production by the coning method; Q_{trad} is the accumulated oil production by the traditional method.

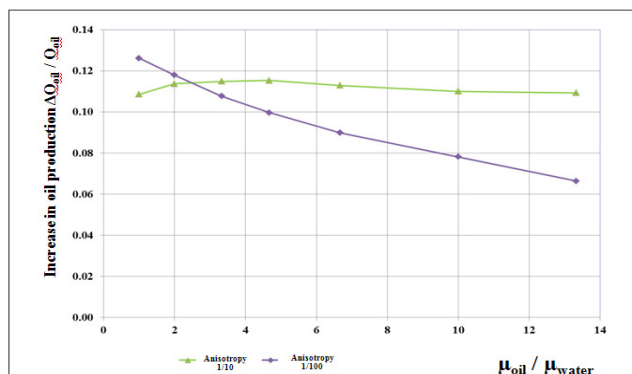


Figure 6. Relative additional oil production depending on the ratio of viscosities

Thus, for the anisotropy of the reservoir 1/10, the increase in oil production ΔQ over 20 years will be about 11% at different oil viscosity to water viscosity ratios. In the case of anisotropy of 1/100, the production volume will decrease with the increase in viscosity ratio. This is explained by the low saturation of the oil cone zone by the formed inverse cone at high viscosity ratio and an increase in the anisotropy of the reservoir.

CONCLUSIONS:

The results of the solution of the problems above make it possible to draw the following conclusions:

1. The application of the generally accepted laws of fluid flow in a porous medium has been investigated to justify the method of oil coning by means of perforation below the water-oil contact and by drawing water from the lower water-saturated part of the reservoir.

2. The filtration model of the oil and water coning processes is obtained. The model is based on the scheme of averaging the parameters and the condition in the near-well zone of the reservoir. The scheme is close to real conditions.

3. The research has established the dependence of additional oil production over a 20-year period by means of screening of the underlying water by the oil cone on oil viscosity parameters in the reservoir and the degree of anisotropy. The dependence has been studied on the example of a filtration model with the parameters approximated to the parameters of a monolithic sandstone formation of the Devonian

system of the Tuimazy deposit with underlying water.

4. The research has proved that a tenfold increase in the anisotropy coefficient and the ratio of oil and water viscosities leads to a twofold decrease in the oil production increase by the oil coning method in comparison with the traditional method.

RECOMMENDATIONS:

The materials of the article are of interest to specialists in the field of oil and gas fields development, scientists and students engaged in research and creation of hydrodynamic models of reservoirs in natural hydrocarbon fields.

REFERENCES:

1. Kazakov, A.A.; Solovyov, I.G.; *Proceedings in Cybernetics*.**2009**,8, 4–11.
2. Karpychev, V.A.; *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*.**1960**, 3, 88–113.
3. Kuvanyshv, U.P.; *Proceedings of TatNIPIneft*.**1965**,8, 205–214.
4. Masket, M.; *The flow of homogeneous fluids through porous media*, Institute of Computer Science: Moscow; Izhevsk, 2004.
5. Skvortsov, V.V.; *Tatarskaya neft'*.**1961**, 40, 21–28.
6. Telkov, A.P.; Yagafarov, A.K.; Sharipov, A.U.; Kleshchenko, I.I.; *Interpretational models of oil deposit at the development stage [Interpretatsionnyye modeli neftyanoy zalezhi na stadii razrabotki]*, // VNIIOENG: Moscow, 1993.
7. Khisamov, R.S.; Abdrakhmanov, G.S.; Kadyrov, R.R.; Mukhametshin, V.V.; *Neftyanoe Khozyaystvo*.**2017**, 11, 126–128.
8. Kadyrov, R.R.; Nizaev, R.Kh.; Yartiev, A.F.; Mukhametshin V.V.; *Neftyanoe Khozyaystvo*.**2017**, 5, 44–47.
9. Yakupov, R.F.; Mukhametshin, V.Sh.; *Neftyanoe Khozyaystvo*.**2013**, 12, 106–110.
10. Mukhametshin, V.V.; Andreev, V. E.; *SPE Russian Petroleum Technology Conference*, Society of Petroleum Engineers: Russia, 2017.
11. Akhmetov, R.T.; Mukhametshin,

- V.V.;Andreev, A.V.;*SPE Russian Petroleum Technology Conference, Society of Petroleum Engineers:Russia, 2017.*
12. Akhmetov, R.T.; Mukhametshin, V.V.; Andreev, A.V.; Sultanov, Sh. Kh.;*SOCAR Proceedings, 2017, 4, 83–87.*
 13. Mukhametshin, V.V.; Andreev, V.E.; Dubinsky, G.S.; Sultanov, Sh.Kh.; Akhmetov, R.T.; *SOCAR Proceedings. 2016,3, 46–51*
 14. Gainullin, K.Kh.; Razgonyaev, N.F.; Gabdrakhmanov, N.Kh.; Yakupov F.M.; Yakupov, R.F.;pat. 2178517Russian Federation MPK7 E 21 B 43/16patentee and assignee ANK Bashneft2000107904/03 **2000**
 15. Yakupov, R.F.; Mukhametshin, V.Sh.; Zeigman, Yu.V.; Chervyakova, A.N.; Valeev, M.D.;*Neftyanoekhozyaystvo. - 2017, 10, 36–40.*
 16. Burghardt, A.; Bartelmus, G.; Szlemp, A.;*Industrial and Engineering Chemistry Research.2004, 43, 16, 4511-4521.*
 17. Jena, H.M.; Sahoo, B.K.; Roy, G.K.; Meikap, B.C.; *Chemical Engineering Journal.2008, 145, 1, 50-56.*
 18. López Peña, L.A.; Meulenbroek, B.; Vermolen, F.J.; *15th European Conference on the Mathematics of Oil Recovery. ECMOR: Russia,2016; 124087.*
 19. Tyncherov, K. T.; Mukhametshin, V. Sh.; Khuzina, L.B. *Journal of fundamental and applied sciences.2017, 9. 2, 1370-1374.*
 20. Lux, M.; Szanyi, J.; Tóth, T.M.;*Open Geosciences.2016, 8, 4, 39-44.*

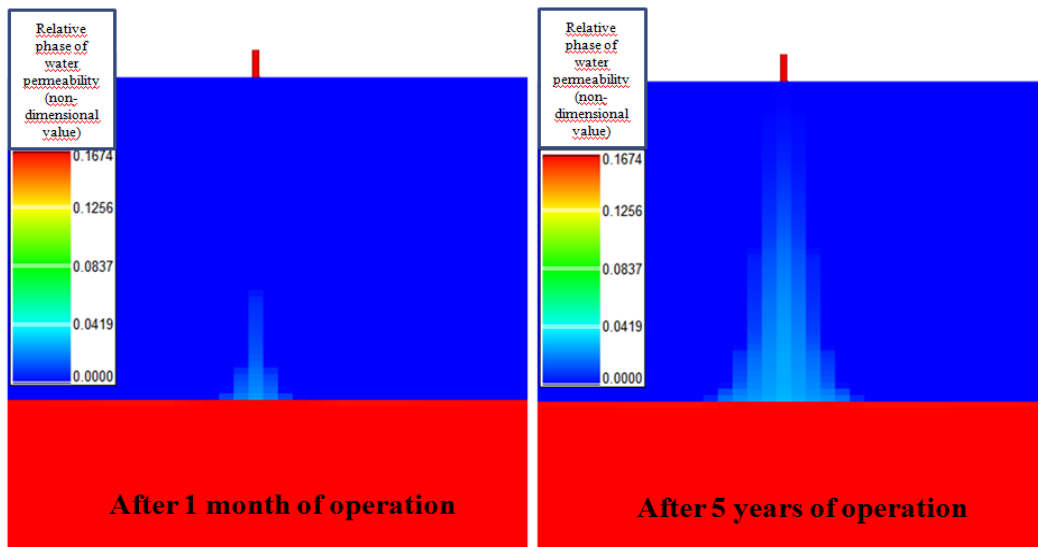


Figure 1.Phase of water permeability of the reservoir section in the water coning zone

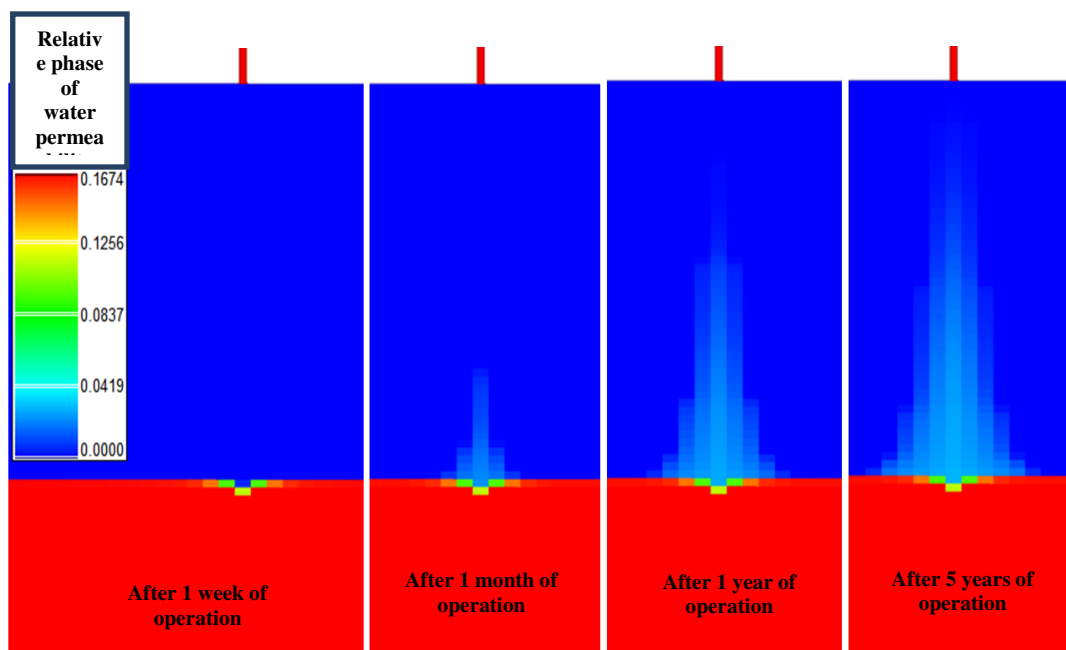


Figure 2.Phase permeability for water in the section near the wellbore with the preliminary oil coning during 1 week in the water-saturated part of the reservoir

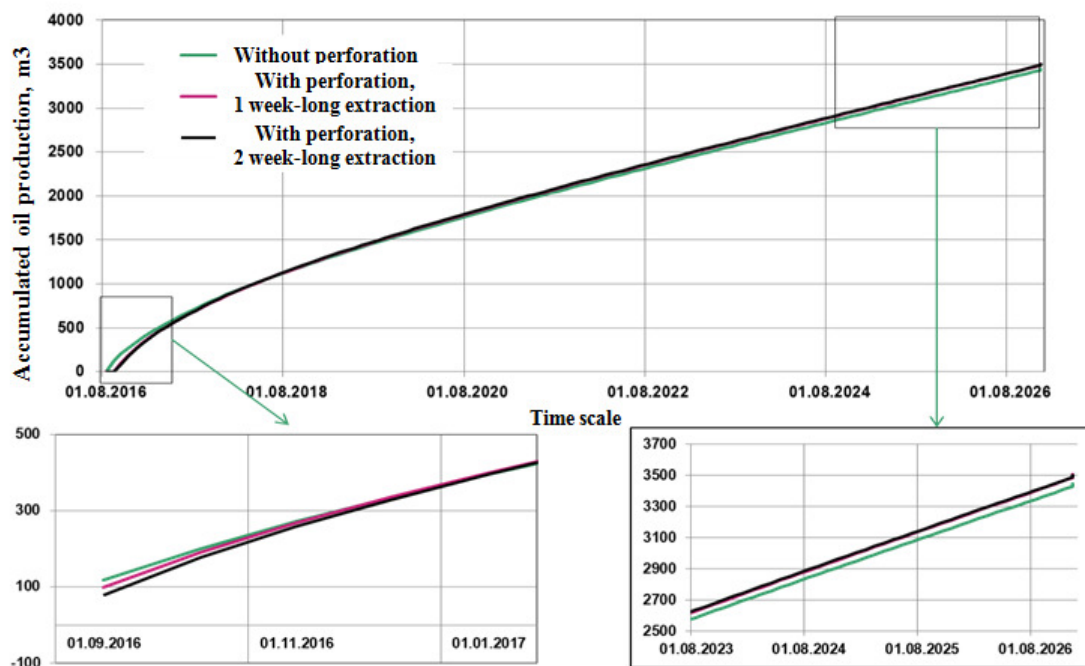


Figure 3. Graphs of accumulated oil production for all the investigated options

Table 1. Accumulated oil production indicators for well operation with oil viscosity of 1.5-20.0 cPs and reservoir anisotropy of 1/10 and 1/100

№	Indicator	Oil viscosity						
		$\mu_{oil} = 1.5$ cPs	$\mu_{oil} = 3.0$ cPs	$\mu_{oil} = 5.0$ cPs	$\mu_{oil} = 7.0$ cPs	$\mu_{oil} = 10.0$ cPs	$\mu_{oil} = 15.0$ cPs	$\mu_{oil} = 20.0$ cPs
Reservoir anisotropy 1/10								
1	Accumulated oil production by the oil coning method, m ³	49069	25622	16084	11955	8797	6295	5021
2	Accumulated oil production by the traditional method, m ³	44263	23006	14426	10719	7905	5671	4527
3	Deviation of accumulated oil production, m ³	4806	2617	1658	1236	892	624	495
4	Accumulated water production by the oil coning method, m ³	18753	18719	18561	18432	18243	17957	17759
5	Accumulated water production by the traditional method, m ³	16496	16350	16151	15955	15671	15234	14853
6	Deviation of accumulated water production, m ³	2257	2369	2410	2478	2572	2722	2907
Reservoir anisotropy 1/100								
1	Accumulated oil production by the oil coning method, m ³	86781	47047	30578	23270	17575	12906	10394
2	Accumulated oil production by the traditional method, m ³	77059	42082	27605	21162	16127	11971	9747
3	Deviation of accumulated oil production, m ³	9722	4964	2973	2109	1448	935	647
4	Accumulated water production by the oil coning method, m ³	15643	15331	14906	14562	14118	13534	12972
5	Accumulated water production by the traditional method, m ³	12337	11838	11257	10759	10125	9296	8631
6	Deviation of accumulated water production, m ³	3307	3493	3649	3803	3993	4238	4340



OPTIMIZACAO DOS PARAMETOS DE PROCESSO PARA A OBTENCAO DE UM CATALIZADOR DE DOS VIAS $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Al}$



OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE UN CATALIZADOR DE DOS VIAS $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Al}$

OPTIMIZATION PROCESS PARAMETERS TO OBTAINED TWO-WAY CATALYST $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Al}$

CHIRINOS COLLANTES, Hugo David*; PEREZ ALARCON, Renzo Jeampiare

Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ingeniería Ambiental,
Av Tupac Amaru, 210, Rímac – Lima – Perú

* e-mail: hchirinos@uni.edu.pe

Received 12 March 2018; received in revised form 30 June 2018; accepted 14 July 2018

RESUMO

A metodologia de superfície de resposta ao planejamento fatorial foi utilizada para relacionar a atividade catalítica em um catalisador de duas vias e os seguintes parâmetros de processo: razão de concentração $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ e $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$; peso da matriz; tempo de impregnação; a temperatura de calcinação. Os fatores que influenciaram diretamente a eficiência de redução de CO foram estudados. O objetivo foi identificar os fatores do processo, que tiveram maior efeito, na avaliação da interação entre eles. Observou-se que há um aumento de 0,195%, em média, da redução de CO quando a razão de concentração varia de 0,5g a 1,25g e há um aumento de 0,47%, em média, da redução de CO quando o tempo de impregnação varia das 6h às 12h. Observa-se também que o efeito do bloco é significativo, mas negativo, há uma diminuição significativa de 3,7%, em média, na redução de CO quando se utiliza a relação $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$ confirmando que o catalisador com o metal de alumínio apresenta maior eficiência catalítica na redução de CO. Observou-se também que existe uma interação entre o tempo de imersão e a temperatura de calcinação e que houve um efeito sinérgico. A correlação linear foi determinada pela seguinte equação matemática: $\hat{y} = 2,41 + 0,04x_1 + 0,18x_2 - 0,218x_3 \cdot$

$(\pm 0,027) \quad (\pm 0,055) \quad (\pm 0,055) \quad (\pm 0,055)$

Palavras-chave: Projeto fatorial, captura de dióxido de carbono, cerâmica alveolar, óxidos de lantanídeos, metodologia de planejamento fatorial.

ABSTRACT

The surface methodology of response to the factorial design was used to relate the catalytic activity in a two-way catalyst and the following process parameters: concentration ratio $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{Cu}$ and $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{Al}$; matrix weight; impregnation time; the calcination temperature. The factors that influenced directly under the CO reduction efficiency were studied. The objective was to identify the process factors, which had the greatest effect, in the addition to evaluating the interaction between them. It was observed that there is an increase of 0.195%, on average of the CO reduction when the concentration ratio varies from 0.5g to 1.25g and there is an increase of 0.47%, on average, of the CO reduction when the impregnation time varies from 6h to 12h. It is also observed that the effect of the block is significant but negative, there is a significant decrease of 3,7%, in average, in the reduction of CO when using the ratio $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ confirming that the catalyst with the aluminum metal presents higher catalytic efficiency in CO reduction. It was also observed that there is an interaction between the immersion time and the calcination temperature and that it had a synergic effect. The linear correlation was determined by the following mathematical equation: $\hat{y} = 2,41 + 0,04x_1 + 0,18x_2 - 0,218x_3 \cdot$

$(\pm 0,027) \quad (\pm 0,055) \quad (\pm 0,055) \quad (\pm 0,055)$

Keywords: Factorial design, carbon dioxide capture, honeycomb ceramic, Lanthanide oxides, factorial design methodology.

RESUMEN

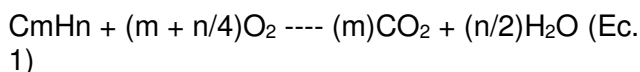
Se utilizó la metodología de superficie de respuesta del diseño factorial para relacionar la actividad catalítica de un catalizador de dos vías y los parámetros de proceso siguientes: la razón de concentración $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ y $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$; el peso de la matriz; el tiempo de impregnación y la temperatura de calcinación. Se estudiaron los factores que influyen directamente en la eficiencia de reducción del CO. El objetivo fue identificar los factores de proceso, que presentaron mayor efecto, además de evaluar la interacción entre ellos. Se observó que hay un aumento de 0,195%, en promedio de la reducción de CO cuando la razón de concentraciones varía de 0,5g para 1,25g y hay un aumento de 0,47%, en promedio, de la reducción de CO cuando el tiempo de impregnación varía de 6h para 12h. También se observó que el efecto de bloque es significativo pero negativo, lo que significa que hay una disminución significativa de 3,7%, en promedio, en la reducción de CO cuando se usa la razón de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$ confirmando que el catalizador impregnado con aluminio presentó mayor eficiencia catalítica en la reducción del CO. También se observó que hay interacción entre el tiempo de inmersión y la temperatura de calcinación y que presentó un efecto sinérgico. La correlación lineal de los parámetros obedece a la siguiente relación matemática $\hat{y} = 2,41 + 0,04x_1 + 0,18x_2 - 0,218x_3$.

$$\begin{matrix} (\pm 0,027) & (\pm 0,055) & (\pm 0,055) & (\pm 0,055) \end{matrix}$$

Palabras-clave: *Diseño factorial, dióxido de carbono, cerámica de cordierita, óxidos de lantano, metodología de diseño factorial.*

INTRODUCCIÓN:

La energía contenida en los combustibles fósiles se libera mediante la llama de la combustión a través de la reacción entre el carbono contenido en el combustible y con el oxígeno del aire. Esta reacción se observa en la siguiente reacción química (1): (Erazo, 2004).



Siendo el dióxido de carbono y el agua los principales productos de esta reacción. Pero, la combustión incompleta produce la emisión de hidrocarburos (HC) que no se consumen en la reacción, además de los productos intermediarios de la oxidación tales como alcoholes, aldehídos y monóxido de carbono, resultado de varias reacciones intermediarias y de coque. Muchos de los combustibles fósiles contienen también compuestos de azufre y nitrógeno, que producen emisiones de óxidos de azufre (principalmente dióxido de azufre) y óxidos de nitrógeno, comúnmente tratados como NO_x .

Esos compuestos se producen en bajas cantidades que pueden superar los 6 mil millones de toneladas anuales, siendo que buena parte proviene del tubo de escape de más de 50 millones de vehículos (Querini, *et al.* 1999). Esos gases impactan en la calidad del aire con efectos ambientales así como los relacionados a la salud, causando serios problemas pulmonares, según la Organización Mundial de la Salud.

Además de los problemas relacionados con la salud, la contaminación de los automóviles contribuye por el incremento del efecto estufa, para el deterioro de las construcciones, tintas y daños en la vegetación (lluvia ácida).

Así, los primeros catalizadores para vehículos utilizados se enfocaron básicamente en las reacciones de oxidación total del CO y de los llamados HC no consumidos. Para eso se utilizan catalizadores del tipo Pt y Pd soportados en alúmina. Con el pasar de los años fue necesario controlar un nuevo contaminante, el NO_x , apareciendo así una nueva serie de catalizadores llamados de tres vías que tienen la capacidad de oxidar el CO y los HC así como también reducir el NO_x . (Gobierno de Chile, 2002; Gonzales, *et al.*, 2002; Alegría, 2005) Los catalizadores de tres vías están constituidos básicamente de metales nobles (Pt, Pd y Rh) y óxidos de metales que tienen la finalidad de mejorar el desempeño catalítico de los metales nobles, depositados en un soporte de α -alúmina. El Pt y el Pd se utilizan en la conversión de CO y HC siendo que el Pt es más eficiente en la oxidación de los HC parafínicos y el Pd en la oxidación de HC insaturados. El Pt y el Pd también reducen el NO_x , en condiciones reductoras. El Pd es eficiente en la reducción de NO_x con alta selectividad para la formación de N_2 . (Blanco, 2008; Cardona, *et al.* 1998).

Según la agencia que regula los combustibles en el Perú. La gasolina peruana contiene características únicas conteniendo alcohol anhidro, además de altos contenidos de azufre que puede llegar hasta 1000 ppm. El

azufre tiene dos efectos indeseables sobre los catalizadores automovilísticos empleados. El primero efecto con respecto a la reducción instantánea de la actividad catalítica del catalizador y el segundo a largo plazo que afecta la eficiencia (envejecimiento). Ambos efectos es debido a la cantidad de azufre en el combustible. Por lo tanto, hay una tendencia mundial para disminuir aún más la cantidad de azufre de la gasolina, en el Brasil se consiguió disminuir para 400ppm (2005) y para 80ppm (2008). Sabiendo que los catalizadores usados del tipo metal-óxido / Al_2O_3 , pueden sufrir desactivación por azufre debido a la alta concentración de azufre en la gasolina.

En la literatura se encuentran resultados que se ha obtenido con catalizadores de potasio y cobalto, suportados en MgO , CeO_2 y La_2O_3 . Se observó que el catalizador $\text{K/La}_2\text{O}_3$ es una opción para la eliminación del carbón. Ese catalizador mezclado con el carbón vegetal presenta en el perfil de oxidación un valor máximo a temperatura programada entre 350°C y 400°C . Esa temperatura de quemado del carbón se ajusta muy bien en los niveles térmicos disponibles en tubo de escape de los motores de carga pesada.

La preparación del catalizador suportado en el monolito cerámico presenta inconvenientes adicionales. Se debe conseguir un depósito con la composición previamente optimizada y que presente buena adherencia al soporte y que sea mecánica y térmicamente estable.

El objetivo de este trabajo fue preparar una matriz conteniendo el catalizador $\text{Cu/La}_2\text{O}_3$ y $\text{Al/La}_2\text{O}_3$. Y se evaluó en función de 5 factores: los tipos de catalizadores se estudiaron en bloque; la concentración de los mismos; y el tiempo de inmersión en horas; la temperatura de calcinación en $^\circ\text{C}$ y el peso de la matriz (cordierita) en gramos. La actividad catalítica se determinó mediante oxidación a temperatura programada. Sobre el catalizador se hacen pasar pulsos de una mezcla de CO /aire al 5% que se deposita dentro de un reactor de cuarzo variando la temperatura desde 400°C hasta 700°C y monitoreando en la salida el CO .

PARTE EXPERIMENTAL:

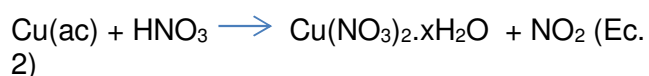
2.1. Preparación de los materiales

La preparación de nitratos es parte importante en la producción del catalizador

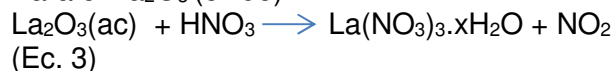
debido que esas sales se obtendrán para probar el par de metales y medir su capacidad catalítica. Se impregna en la cordierita y luego se activa mediante calcinación. Se espera obtener, un óxido mixto del tipo (A-O-B) para ser evaluadas su capacidad y selectividad catalítica en el reactor de combustión. Ese óxido mixto se formará debido a la activación del oxígeno a altas temperaturas. Por lo tanto, el catalizador obtenido estará formado por ese óxido mixto siendo que los cationes provienen de los metales de las sales que se combinarán. Se eligió la cordierita como soporte cerámico debido que aguanta altas temperaturas (1.200°C) y está formado por óxidos de silicio, aluminio y magnesio los cuales le otorgan una gran capacidad de adherencia en la superficie, debido que cuenta con orbitas vacías en su configuración electrónica.

Para la formación de las sales se seleccionaron metales de transición de valencia 2 debido que esos son mejores para formar el catalizador. Se utilizó $\text{Cu/La}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Al/La}_2\text{O}_3$ y AlNO_3 .

Las reacciones son las siguientes: Para el Cu (metal),



Para el La_2O_3 (óxido)



Se utilizó el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ para impregnar que consiste en la adherencia de los iones metálicos y iones oxígeno sobre la cordierita en una primera esfera de coordinación también se espera la adherencia de iones nitrato y cristales de agua en una segunda esfera de coordinación. Esas partículas de agua se eliminarán en la forma de vapor de agua y los iones nitrato como NO_2 en la fase de calcinación a temperaturas superiores a 250°C .

2.2. Impregnación y Preparación de las sales

Se fragmenta el soporte cerámico (cordierita), luego se pesa 1g de los elementos fragmentados y se colocan en un mortero. Después se pesa 0,5g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ se disuelve en 100mL de agua destilada y se rotula, después, se toman 10mL de la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y finalmente se impregna la cordierita con la solución anterior.

Para preparar la sal de lantano se pesa 1g de La_2O_3 y se disuelve con agua destilada, después se adiciona el HNO_3 (65%) hasta desaparecer la fase sólida obteniendo una solución homogénea. Para preparar la sal del metal (Cu) se pesa 0,5g de Cu en polvo y se adiciona agua destilada, después se adiciona HNO_3 (65%) hasta la dilución del Cu. En consecuencia se obtienen sales de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ y $\text{La}_2(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ en solución. Finalmente la cordierita anteriormente preparada con solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ se impregna nuevamente en las dos soluciones. Después se deja secar 24h y finalmente se calcina en un horno de calcinación hasta 400°C , con la finalidad que los átomos se reorienten.

2.3. Arreglo experimental para monitorear la capacidad catalítica

Se usó un reactor tubular de cuarzo según el arreglo experimental (Figura 01 y Figura 02) para monitorear la capacidad catalítica simulando una línea de combustión a nivel de micro escala.

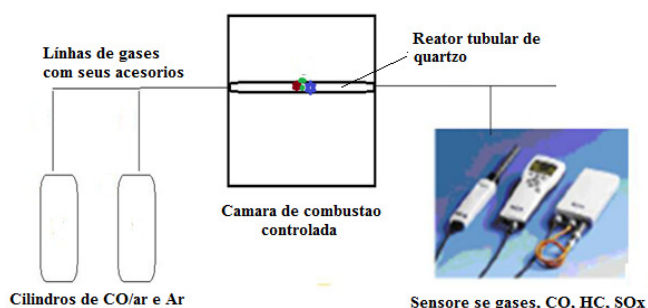


Figura 01. Arreglo experimental para monitorear la capacidad catalítica en una línea de combustión controlada a nivel micro escala.



Figura 02. Foto de la cámara de combustión controlada.

2.4. Diseño factorial de 4 factores con dos bloques

Los experimentos se planificaron utilizando el diseño factorial de dos niveles y 4

factores siendo estos los siguientes: relación de concentración $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ y $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$ que varía en un intervalo de 0,5g hasta 1,25g; peso de la matriz que varía de 1g hasta 4g; tiempo de impregnación que varía de 6h hasta 12h y la temperatura de calcinación que varía de 400°C hasta 700°C . Así la primera matriz de planificación se considera 5 factores siendo una de ellas de bloque. La Tabla 01 muestra los 5 factores y sus respectivos intervalos.

Tabla 01. Intervalo de variación de los factores

Factores	Niveles codificados	
	Alto (-1)	Bajo (+1)
Notación, Unidades		
Bloque,	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$
Concentración (A), g	0,5	1,25
Tiempo (B), h	6	12
Temperatura (C), $^\circ\text{C}$	400	700
Peso matriz (D), g	1	4

La Tabla 02 muestra los resultados de la primera matriz de planificación del diseño factorial 2^4 , pero se desarrollaron en orden aleatoria y se realizaron réplicas idénticas para medir la concentración del CO.

Tabla 02. Resultado de la primera matriz 2^4 con réplicas de CO, %.

Yates	Bloque	Factores				CO, %	
		A	B	C	D	r1	r2
1	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$	-1	-1	-1	-1	0,5	0,45
2	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	+1	-1	-1	-1	4,5	4,30
3	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	-1	+1	-1	-1	4,7	4,50
4	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$	+1	+1	-1	-1	0,7	0,67
5	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	-1	-1	+1	-1	3,4	3,20
6	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$	+1	-1	+1	-1	0,4	0,30
7	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$	-1	+1	+1	-1	0,7	0,55
8	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	+1	+1	+1	-1	5,0	4,90
9	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	-1	-1	-1	+1	4,5	4,20
10	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$	+1	-1	-1	+1	0,8	0,70
11	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$	-1	+1	-1	+1	0,6	0,55
12	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	+1	+1	-1	+1	4,3	4,20

13	La ₂ O ₃ /Al	-1 -1 +1 +1	0,3	0,20
14	La ₂ O ₃ /C u	+1 -1 +1 +1	4,1	3,90
15	La ₂ O ₃ /C u	-1 +1 +1 +1	4,9	4,70
16	La ₂ O ₃ /Al	+1 +1 +1 +1	1,2	1,10

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La Tabla 03 muestra los efectos principales y las interacciones de dos variables. Se observa que hay un aumento de 0,195%, en media, de la reducción de CO cuando la relación de concentraciones de La₂O₃/Cu y La₂O₃/Al varía de 0,5g para 1,25g y hay un aumento de 0,47%, en media, de la reducción de CO cuando el tiempo de impregnación varía de 6h para 12h. Además se observa que el efecto del bloque es significativo pero de signo negativo, o sea, hay una caída significativa de 3,7%, en media, de CO cuando se usa la relación de La₂O₃/Al confirmando que el catalizador con el metal de aluminio presenta mayor eficiencia catalítica en la reducción del CO. La interacción (BC) del tiempo de inmersión y de la temperatura de calcinación presenta también efecto significativo de signo positivo.

Tabla 03. Efectos principales e interacciones de dos variables.

	Efectos	P(valor)
Media	2,46938 ±0,027	0,000000
Bloque	-3,72375 ±0,055	0,000000
A	0,19500 ±0,055	0,002108
B	0,47000 ±0,055	0,000000
C	-0,08250 ±0,055	0,151026
D	0,09250 ±0,055	0,109688
AB	-0,08625 ±0,055	0,134222
AC	0,17375 ±0,055	0,005102
AD	-0,15125 ±0,055	0,012696
BC	0,43625 ±0,055	0,000000
BD	-0,11375 ±0,055	0,052794
CD	0,15125 ±0,055	0,012696

3.2. Metodología de Superficie de Respuesta: modelo lineal

Se utilizó la metodología de superficie de respuesta (RSM, *Response Surface Methodology*)

(Box, 1978; Cornell, 1990), con la finalidad de construir el modelo empírico. Se inicia admitiendo que la superficie de respuesta en esa región es una función lineal de los factores, y que por lo tanto el CO,% (\hat{y}) se puede estimar mediante la ecuación (4):

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde, b_0 , b_1 , b_2 y b_3 son estimaciones de los parámetros del modelo lineal y x_1 , x_2 , representan los factores de A y B codificados; x_3 , representa la interacción de B y C.

Con los ensayos repetidos, se calcula el error experimental cometido en esta matriz de experimentos, siendo de $\pm 0,055$. Los parámetros del modelo lineal (b_0 , b_1 , b_2 y b_3) se estimaron mediante el método matemático de mínimos cuadrados y sus respectivas variancias se calcularon utilizando la estimativa de la variancia del error experimental, obteniendo la ecuación ajustada (5):

$$\hat{y} = 2,41 + 0,04x_1 + 0,18x_2 - 0,218x_3 \quad (\text{Ec. 5})$$

$(\pm 0,027)$ $(\pm 0,055)$ $(\pm 0,055)$ $(\pm 0,055)$

El análisis de variancia del modelo lineal muestra que no hay evidencia de falta de ajuste por el bajo valor de la relación $MQ_{(faj)}/MQ_{(ep)}$ que es de apenas 0,024. Para un nivel de confianza de 95% el modelo es estadísticamente significativo y también útil para fines predictivos. La Figura 03 muestra la superficie de respuesta del modelo lineal.

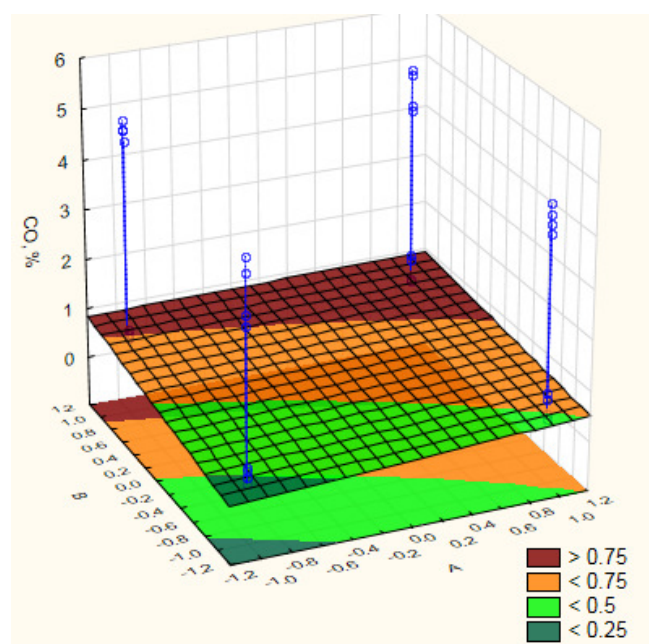


Figura 03. Superficie de respuesta del modelo lineal.

CONCLUSIONES:

El procedimiento desarrollado permitirá evaluar si el convertidor catalítico está en óptimas condiciones para su funcionamiento, dentro de los parámetros normalizados o si la vida útil ha finalizado. Las pruebas se ejecutaron cuando el motor se encuentra con el valor de λ igual a uno lo que asegura condiciones adecuadas de funcionamiento del convertidor catalítico. Se observó que hay un efecto estadísticamente significativo de la relación de concentraciones y del tiempo de impregnación en el aumento del CO en la salida. También se observa que el efecto del bloque es significativo pero de signo negativo, o sea, hay una caída significativa del 3,7%, en media, en la reducción de CO cuando se usa la relación de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$ confirmando que el catalizador con el metal aluminio presenta mayor eficiencia catalítica en la reducción del CO. También se observó la interacción del tiempo de inmersión y de la temperatura de calcinación y que presentó efecto significativo de signo positivo. La correlación lineal de los parámetros determinó la siguiente ecuación matemática

$$\hat{y} = 2,41 + 0,04x_1 + 0,18x_2 - 0,218x_3 .$$

($\pm 0,027$) ($\pm 0,055$) ($\pm 0,055$) ($\pm 0,055$)

AGRADECIMIENTOS:

Se agradece por el apoyo financiero a FINCyT y también por fomentar la investigación en el Perú.

REFERENCIAS:

1. Erazo, A.; Moreno, V. "Técnicas para mejorar el funcionamiento de los motores a gasolina en la altura". Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Mecánico. EPN, Quito, Ecuador. **2004**.
2. Gamas, L. Diaz & I. Schifter, "Métodos de evaluación de convertidores catalíticos", <http://www.subtrans.cl/subtrans/doc/3cv-informeTecnico14.doc>, **2005**.
3. Gobierno de Chile, "Informe técnico programa experimental convertidor de oxidación", Centro de control y certificación

vehicular, Chile, **2002**.

4. Gonzales, J. "et al". "Catálisis, automóvil y medio ambiente", Facultad de Ciencias, Universidad del Pasco, Bilbao. **2002**.
5. Alegria, J., "Emisiones de gases", www.mailxmail.com/emisiones.pdf **2005**.
6. Blanco, J.. "Catálisis para la protección ambiental", Instituto de Catálisis y Petroquímica, España, **2008**.
7. Cardona, Maria *et al.* Diccionario enciclopédico Larousse. 3° ed.. Bogota – Colombia. Ediciones Larousse. pp. 28. 158, 341, 507, 534, 761. **1998**
8. C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla, E.E. Miró; Applied Catalysis B: Environmental, 165-177, **1999**.
9. Box, G.E.P.; Hunter, W.G.; HUNTER, J.S. Statics for Experimental: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building. N.Y. **1978**.
10. Cornell, J.A How to apply response surface methodology em The ASQC Basic Reference in Quality Control: statical techniques. Shapiro, S.S., & Mykyhta E.F. (eds.) American Society for Quality Control, Milwaukee, WI, EUA. **1990**.



INSTRUCTIONS FOR AUTHORS



We ask authors to always visit the online instructions for use of the latest instructions available. Manuscripts must be submitted using the template available on the Journal's website.

Preparation of Manuscripts

1. Preparation of Manuscripts
2. The first page of the material
3. The main text part of the material
4. Guide lines for References
5. Figures
6. Tables
7. Mathematical expressions
8. Supplementary material

1. Preparation of Manuscripts ([template](#))

Please, observe the following points in preparing manuscripts. Papers not conforming closely to these instructions may be returned to their authors for appropriate revision or may be delayed in the review process.

Readability: Manuscripts should be written in clear, concise and grammatically correct English (British or American English throughout). The editors can not undertake wholesale revisions of poorly written papers. Every paper must be free of unnecessary jargon and clearly readable by any specialist of the related field. The abstract should be written in an explanatory style that will be comprehensible also to readers who are not experts in the subject matter.

General format: The complete paper has to be written preferably in Rich Text Format either in a MS-Word (Ms-Word 2003 or MS-Word 2007) or in a Br.Office (.odt) compatible file. Page size: A4, margins: 2 cm on each side, line spacing: single, font type: Arial. Please leave headers and footers unchanged, since it should be filled by the editors. Please check guidelines for an accurate information based on all different categories (review articles, technical notes, etc.) available. A single file of the whole manuscript should then be submitted through [TQJ's email](#). The Journal no longer accepts submissions in any other form.

The order of the material should be as follows: Title, Author(s), Abstract, Keywords, Main text (Introduction, Review of Literature, Definitions (if any), Materials and Methods, Results, Discussion), Acknowledgements (if any), References, Appendix (if any). This structure of the main text is not obligatory, but the paper must be logically presented. Footnotes should be avoided. The main text must be written with font size 11, justify. Within each main section, three levels of subheadings are available and the titles must be with bold, bold and italic, italic respectively.

The manuscript should contain the whole text, figures, tables and explanations according to the followings (we suggest using the [template](#) file):

2. The first page of the material should be as follows:

Title: (both in Portuguese and English. The editors can provide the title in Portuguese for those who Portuguese is not the first language). Should be brief and informative. The title should reflect the most important aspects of the article, in a preferably concise form of not more than 100 characters and spaces. Font size 12, capital letters, center alignment.

By-line: Names (size 12, small capital) of the authors. No inclusion of scientific titles is necessary. In case of two or more authors, place their names in the same row, separate them with a semicolon (;) and please indicate the corresponding author with * in superscript. The corresponding author should be the one submitting the article on line and an e-mail given (only one e-mail) below the addresses of all authors. Authors from different institutions must be labelled with numbers in superscript after the names. Addresses of the authors, phone and fax number should be also given (size 10). Authors should be grouped by address.

Abstract: (both in Portuguese and English. The editors can provide the translation of the abstract to Portuguese for those who Portuguese is not the first language). Required for all manuscripts in which the problem, the principal results and conclusions are summarized. The abstract must be self-explanatory, preferably typed in one paragraph and limited to max. 200 words. It should not contain formulas, references or abbreviations. The word ABSTRACT should be written in capital letters, arial, size 12, bold, left alignment. The abstract should be written font arial, size 10, justify.

Keywords: (both in Portuguese and English. The editors can provide the keywords in Portuguese for those who Portuguese is not the first language). Keywords should not exceed five, not including items appearing in the title. The keywords should be supplied indicating the scope of the paper. Size 10, italic, justify, only the word Keywords must be bold, left alignment.

Authors should include Abbreviations and Nomenclature listings when necessary.

3. The main text part of the material should be as follows:

The words Introduction, Materials and Methods, Results and Discussion, Conclusion, Acknowledgements and References must be written in capital letters, arial, font size 12, left alignment, bold.

Introduction: The introduction must clearly state the problem, the reason for doing the work, the hypotheses or theoretical predictions under consideration and the essential background. It should not contain equations or mathematical notation. A brief survey of the relevant literature, so that a non-specialist reader could understand the significance of the presented results.

Materials and Methods: Provide sufficient details to permit repetition of the experimental work. The technical description of methods should be given when such methods are new.

Results and Discussion: Results should be presented concisely. Also, point out the significance of the results, and place the results in the context of other work and theoretical background.

Conclusion: Summarize the data discussed in the Results and Discussion showing the relevance of the work and how different it is from others researches. Also, point out the benefits and improvements that can be observed in order to develop new scientific standards that can change something in the related field.

Acknowledgements: (if any) These should be placed in a separate paragraph at the end of the text, immediately before the list of references. It may include funding information too.

References: In the text references should be cited in Harvard style (Author, year). Alternatively, the author's surname may be integrated into the text, followed by the year of publication in

parentheses. Cite only essential resources, avoid citing unpublished material. References to papers "in press" must mean that the article has been accepted for publication. At the end of the paper list references alphabetically by the last name of the first author. Please, list only those references that are cited in the text and prepare this list as an automatically numbered list. The word References with size 12, bold, capital letters, left alignment.

4. Guide lines for References

Journals

Journal abbreviations should be used, as defined by the Chemical Abstracts Service Source Index (see <http://www.cas.org/sent.html>). If the official short form can not be determined and it is not obvious how to abbreviate the title, the full journal title should be given.

1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; *J. Indian Chem. Soc.* **1990**, 67, 518.

If the journal can not be easily accessed, its Chemical Abstracts number should be given, as follows:

2. Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol.* **1976**, 19, 708. (CA 85:78051s).

If the article has a DOI number but its complete reference is not given, the DOI number should be cited as follows:

3. Vidotti, M.; Silva, M. R.; Salvador, R. P.; de Torresi, S. I. C.; Dall'Antonia, L. H.; *Electrochimica Acta* (2007), doi:10.1016/j.electacta.2007.11.029.

It is recommended to give composite references instead of a list of separate references. The style of composite references is as follows:

4. Varela, H.; Torresi, R. M.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 665; Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, 7, 123; Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 473.

Patents

Patents should be identified as follows (if possible, the Chemical Abstracts number should be given in parentheses):

5. Hashiba, I.; Ando, Y.; Kawakami, I.; Sakota, R.; Nagano, K.; Mori, T.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79 73,771* **1979**. (CA 91:P193174v)

6. Kadin, S.B.; *US pat. 4,730,004* **1988**. (CA 110:P23729y)

7. Eberlin, M. N.; Mendes, M. A.; Sparrapan, R.; Kotiaho, T. *Br PI 9.604.468-3*, **1999**.

Books

with editors

8. Regitz, M. *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1990, cap. 2.

without editors

9. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, 1988.

Computer programs (software)

10. Sheldrick, G. M.; *SHELXL-93; Program for Crystal Structure Refinement*; University of Göttingen, Germany, 1993.

Theses

11. Velandia, J. R.; *PhD thesis*, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Brazil, 1997.

Presentations at meetings

12. Ferreira, A. B; Brito, S. L.; Abstracts, *20th Annual Meeting of the Brazilian Chemical Society*, Poços de Caldas, Brazil, 1998.

Internet pages

13. <http://www.s bq.org.br/jbcs>, accessed June 2001.

Unpublished material

For articles accepted for publication: Magalhães, U. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, in press.

For articles submitted but not yet accepted: Magalhães, U. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, submitted.

For unpublished articles or personal communications: Magalhães, U. H.; unpublished or Magalhães, U. H.; personal communication.

Unpublished results must only be cited with explicit permission from those who obtained them.

Whenever possible, authors should follow IUPAC recommendations (for all papers using chemical nomenclature) and use the International System of Units.

5. Figures:

The number of figures (including graphs, diagrams, etc.) should not exceed 10 and should be submitted either in JPG or PNG formats. All photographs, graphs and diagrams should be numbered consecutively (e.g. Figure 1) in the order in which they are referred in the text. Caption must appear below the figure (size 11, bold, italic) and should be sufficiently detailed to enable to understand apart from the text. Explanation of lettering and symbols should be given also in the caption and only exceptionally in the figures. Figures should be of good quality and preferably in black and white. (Color figures will appear in the downloadable files, but all papers will be printed in black and white.) Scanned figures should be at a resolution of 800 dpi/bitmap for line graphs. Diagrams containing chemical structures should be of high graphical quality and always be of the same size, so that they can be uniformly reduced. Figures should have a maximum width of one Journal column (8.5 cm) to be inserted on body of the text so that they can be applied to the standards of the Journal. If the figures exceed 8.5 cm, they will be placed at the end of the article. In addition, authors may be requested to submit each figure also as an image file in one of the following formats: jpg or png. For figures, graphs, diagrams, tables, etc., identical to material already published in the literature, authors should seek permission for publication from the companies or scientific societies holding the copyrights and send it to the editors of TQ along with the final form of the manuscript.

6. Tables:

Tables should be self-explanatory. They should be mentioned in the text, numbered consecutively (e.g. Table 1) and accompanied by title at the top (size 11, bold, italic). Please insert all the tables in the text, do not enclose huge tables which can not be fit within the page margins.

7. Mathematical expressions:

In general, minimize unusual typographical requirements, use solidus, built-up fractions. Avoid lengthy equations that will take several lines (possibly by defining terms of the equation in separate displays). For drawing equations please use the Equation Editor of Word, if possible. Make subscripts and superscripts clear. Display only those mathematical expressions that must be numbered for later reference or that need to be emphasized. Number displayed equations consecutively throughout the paper. The numbers should be placed in parentheses to the right of the equation e.g. (Eq. 1).

Supplementary material:

Any Supplementary material (extra figures, tables, diagrams, etc.) should be placed at the end of the manuscript and clearly indicated as such. A single .PDF - document, including the supplementary material, should be submitted.

Editors, at any time of the editing process, may ask authors to split off part of the manuscript, presenting it as supplementary material.



<https://www.facebook.com/tchequimica/>



<http://www.tchequimica.com/>

