



**Novas Tecnologias no
Ensino de Química**

SIMPEQUI

Simpósio Brasileiro de Educação Química



**1º SIMPÓSIO
Nordestino
de Química**

**Novo evento da
área da Química**

PATRIMÔNIO GENÉTICO

O que você precisa saber a respeito



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA

2015



Simpósio Nacional
de Biocombustíveis

**Tecnologias, Sociedade e
Ambiente**

**Cuiabá - Mato Grosso
15 a 17 de abril de 2015
Trabalhos: 3 de março**



IMPEQUI

Simpósio Brasileiro
de Educação Química

**Novas Tecnologias no
Ensino de Química**

**Fortaleza - Ceará
5 a 7 de agosto de 2015
Trabalhos: 8 de junho**



Encontro Nacional
de Tecnologia Química

**Inovação na Indústria:
O que esperar para o futuro**

**Vitória - Espírito Santo
9 a 11 de setembro de 2015
Trabalhos: 13 de julho**



CBQ

Congresso Brasileiro
de Química

**Recursos Renováveis:
Inovação e Tecnologia**

**Goiânia - Goiás
2 a 6 de novembro de 2015
Trabalhos: 20 de julho**

Informações: www.abq.org.br



Editorial

Este número da RQI tem uma característica toda especial: ele contém em sua edição eletrônica versões completas de trabalhos apresentados por ocasião do 54º Congresso Brasileiro de Química, realizado em Natal em novembro do ano passado. Após a chamada feita por ocasião desse evento, foram feitas 24 submissões, das quais 15 foram aceitas, compondo este número da Revista. O editor agradece a todos os assessores pelo esforço concentrado de avaliação desses trabalhos, bem como de suas versões revisadas, em tempo hábil para a edição deste número da RQI. Nota-se ainda que esses trabalhos estão classificados segundo: artigos completos, comunicações, revisões e notas técnicas. A parte final desta versão impressa contém a listagem dos trabalhos, os quais podem ser acessados de forma irrestrita e gratuita pelo portal www.abq.org.br/rqi. Acredita-se que a concretização deste projeto incentivará o envio de mais trabalhos que serão apresentados nas edições futuras dos eventos promovidos pela ABQ.

Falando em eventos, este número da RQI passa em revista os dois eventos realizados neste primeiro semestre: a 8ª edição do BLOCOM e a estreia do mais novo evento da ABQ, o SINEQUI (Simpósio Nordestino de Química). Afora as perspectivas positivas apesar do momento difícil por que passa o país, ainda se destaca que o Estado do Piauí sediará os dois eventos em 2016. Ainda nessa Região do Brasil, a 13ª edição do SIMEPQUI promete ser marcante para a sua ascendente e vitoriosa trajetória, coroando o ciclo bianual em Fortaleza, antes de sua mudança para uma nova fronteira: a Região Amazônica.

A matéria de capa evoca assunto complexo e de nítido caráter multidisciplinar: o patrimônio genético nacional, fortemente conectado à biodiversidade. O Brasil possui a maior biodiversidade do planeta, e a defesa e o uso de nosso patrimônio genético devem pautar todos os trabalhos de P & D no setor, e isso inclui a Química. A alteração recente da legislação pertinente a esse tema motivou a inclusão desse assunto na RQI, sendo convidada uma renomada pesquisadora da FIOCRUZ, Manuela da Silva, para comentar conosco aspectos variados relacionados a ele. Acreditamos que o texto seja de grande valia como informação geral e esclarecimento para todos os nossos leitores.

A publicação, desde o número 734, da seção “Aconteceu na RQI” é uma mostra da importância que este periódico tem na trajetória da Química ao longo do século XX no Brasil. Uma repassada por todas as 14 edições dessa seção até o momento revela detalhes de mais de cem acontecimentos marcantes dessa trajetória ao longo dos últimos 75 anos. Com a proximidade da retomada da digitalização dos números editados antes de 1960, mais e mais conteúdo histórico de riqueza inestimável estará ao alcance de todos, tal como ocorre hoje com as edições disponibilizadas a partir de 1960. A média de acessos ao portal www.abq.org.br/rqi supera os 50 por dia hoje.

Como se pode notar, a RQI é uma revista que está em permanente evolução, evocando seu passado e olhando por antecipação para o seu futuro. Continue aproveitando tudo o que ela tem a oferecer! Submeta seu trabalho, contribuindo para o seu crescimento, rumo à indexação. Divulgue, sugira, indique a RQI a quem possa usufruir de seu conteúdo.

RQI: a memória, o presente e o futuro da química aplicada no Brasil passam por aqui!

Júlio Carlos Afonso
Editor

EXPEDIENTE

RQI – Revista de Química Industrial
(www.abq.org.br/rqi)

Órgão oficial da Associação Brasileira de Química para divulgar os eventos que promove; publicar matérias relevantes na área de química, como entrevistas com eminentes personalidades da ciência e tecnologia em geral, artigos técnicos, técnico-científicos e científicos relacionados à área industrial, P&D (inclusive em escala de laboratório) e desenvolvimento de técnicas analíticas, bem como resenhas de livros e outras publicações. A convite do Editor, a RQI publica artigos de opinião de pessoas convidadas.

Indexada no Chemical Abstracts. Indexada no Qualis da CAPES nas áreas de Ciências Agrárias I (B5), Ciências Ambientais (B4), Engenharias II (B4), Engenharias III (B5), Geociências (B5), Interdisciplinar (B4) e Química (B5). Para fins de citação, a abreviatura da revista a ser usada é *Rev. Quim. Ind.*

Fundador

Jayme da Nóbrega Santa Rosa (1903-1998)

Editor

Julio Carlos Afonso (UFRJ)
e-mail: editordarqi@abq.org.br

Editor Associado

Airton Marques da Silva (UECE)

Conselho Editorial

Alvaro Chrispino (CEFET-RJ)
Cláudio José de Araújo Mota (UFRJ)
David Tabak (FIOCRUZ)
Eduardo Falabella Sousa-Aguiar (CENPES e UFRJ)
Geraldo André Fontoura (Bayer e UFF)
Gil Anderi da Silva (USP)
Magda Beretta (UFBA)
Maria de Fátima Vitória de Moura (UFRN)
Newton Mario Battastini (SINDIQUIM - RS)
Peter Rudolf Seidl (UFRJ)
Silvana Carvalho de Souza Calado (UFPE)
Viridiana Santana Ferreira-Leitão (INT)

Criação da logomarca, arte, capa e diagramação

Adriana dos S. Lopes - asl.eventos@globo.com

Impressão

Gráfica Clip / Lokal - venturlicj@gmail.com

Associação Brasileira de Química

(www.abq.org.br)
Utilidade Pública Federal:
Decreto nº 33.254 de 08/07/1953
Av. Presidente Vargas, 633 sala 2208
20071-004 – Rio de Janeiro – RJ
Tel/fax: 21 2224-4480
e-mail: rqi@abq.org.br

© É permitida a reprodução dos artigos e reportagens desde que citada a fonte.

Os textos assinados são de responsabilidade de seus autores.

Normas para envio de artigos: ver na página 114 e no portal www.abq.org.br/rqi.



ISSN: 2358-1697

Revista de Química Industrial

Ano 83 Nº 747 2º trimestre de 2015

Edição eletrônica Nº 5

Sumário

 1 *Editorial.*

 2 *Sumário.*

 3 *Acontecendo - Simpósio brasileiro de educação química.*

 6 *Capa - Patrimônio genético.*

 11 *Aconteceu - Espaço para os biocombustíveis.*

 12 *Aconteceu - Novo evento na área de química.*

 16 *Aconteceu na RQI.*

 19 *Agenda.*

 113 *Versões completas de trabalhos apresentados no 54º Congresso Brasileiro de Química, realizado em Natal, RN, de 3 a 7 de novembro de 2014.*



A Associação Brasileira de Química e sua Regional Ceará realizarão nos dias 5 a 7 de agosto de 2015, no Centro de Eventos do Hotel Ponta Mar, em Fortaleza, capital do Estado do Ceará, a edição do 13º Simpósio Brasileiro de Educação Química, SIMPEQUI, cujo tema central será **Novas Tecnologias no Ensino de Química**. Cercado de grande expectativa por ser o principal evento na área de Educação este ano no país, o 13º SIMPEQUI reúne de fato todas as condições de ser a melhor edição de toda a sua trajetória até o momento.

Um dos pilares mais sólidos é a sua programação. Como nas últimas duas edições, haverá um curso pré-evento, Metodologias de Ensino, com o objetivo de prover a profissionais da área de docência novas perspectivas para incrementar o ensino da Química. Com carga de 4 h, estará sob a responsabilidade do Prof. Dr. Jorge Cardoso Messeder, do IFRJ (Campus Nilópolis, estado do Rio de Janeiro). A palestra de abertura segue a mesma linha do curso pré-evento: **“Novas tecnologias no ensino da química”**, que será proferida pela Profa. Dra. **Salette Linhares Queiroz** (IQSC-USP). Além desta, mais quatro palestras evocando temas sensíveis aos educadores e educandos compõem a programação deste SIMPEQUI: **“Produção e uso de Podcast”**, aos cuidados do Prof. Dr. **Marcelo Brito Carneiro Leão** (UFRPE); **“Produção e uso de diário virtual coletivo”**, sob a responsabilidade do Prof. Dr. **Claudio Roberto Machado Benite** (UFG); **“Vídeos em aulas de química: do uso à**
RQI - 2º trimestre 2015

Simpósio Brasileiro de Educação Química SIMPEQUI

produção”, tendo á frente o Prof. Dr. **Wilmo Ernesto Francisco Junior** (UFAL); **“Produção e uso de laboratório digital”**, ministrada pelo Prof. Dr. **Guilherme Andrade Marson** (USP).

A programação contempla ainda duas mesas redondas: **O uso do TIC em sala de aula**, com a participação do Eng. Agrônomo **José Eldimar de Oliveira Sá** (SEDUC-CE/SME-Fortaleza), Profa. MSc. **Célia Maria C. C. Diogenes Nogueira** e Prof. Dr. **José Aires de Castro Filho** (ambos da UFC); **Experiências na formação de professores sobre o uso de TIC no ensino de química**, com a presença do Prof. Dr. **Airton Marques da Silva** (UECE/UFC/ABQ), Prof. Dr. **Jorge Cardoso Messeder** (IFRJ-Campus Nilópolis/ABQ) e a Profa. Dra. **Isaias Batista de Lima** (UECE).

Haverá duas sessões de pôsteres. Dentre os trabalhos aceitos, 20 deles serão selecionados para quatro sessões de comunicações orais. Como na edição do ano passado, os trabalhos de autores que façam suas pesquisas oriundas de verbas de pesquisa do PIBID terão uma atenção especial, mantendo o compromisso da ABQ de atender à forte demanda desse segmento de pesquisa em nível nacional. Complementando a programação, teremos um momento do Autor, em que os participantes poderão interagir com os autores das obras a serem lançadas no 13º SIMPEQUI.

O Centro de Eventos do Hotel Ponta Mar, na praia do Meireles, está estrategicamente

localizado na capital cearense, sendo de fácil acesso. Afora o Hotel do evento, existem diversas opções de pousadas e outros hotéis nas suas vizinhanças, permitindo aos congressistas que venham a pé ao evento. O espaço disponibilizado é excelente e propicia total aconchego e bem-estar.

Ele favorece sobretudo a integração dos participantes, fato atestado pelas avaliações de eventos anteriores promovidos pela ABQ e ocorridos no mesmo local.

Definitivamente, o SIMPEQUI é um evento diferenciado dentre os que a ABQ promove anualmente, pois ele mantém até hoje, de forma contínua, sua curva ascendente de número de participantes e de trabalhos recebidos desde a sua primeira edição. Basta citar que, nos últimos 3 anos, houve um crescimento de cerca de 50% do número de participantes, e de 40% do número de trabalhos aceitos. Mas isso não é tudo: o que está por trás de seu sucesso é o fato de ser evento altamente inclusivo, capaz de atrair representantes de **todas** as regiões do país, mesmo até de localidades tidas como “remotas”.

Combinado à excelência das instalações do Hotel do evento, o SIMPEQUI se transformou verdadeiramente numa oportunidade para que seus participantes mostrem e debatam em suas apresentações orais ou pôsteres o resultado de seus trabalhos em um evento de nível nacional (frequentemente a primeira participação deles).

Isso demonstra o grande acerto de a ABQ de realizar de forma itinerante, desde 1941, os seus eventos pelo território nacional, possibilitando levar e pôr a Química ao alcance de todas as regiões do Brasil. É um claro exemplo de que a interiorização e regionalização da Química são capazes de ações transformadoras e impactantes no público participante, permitindo com isso o cumprimento da missão a que se propõe a ABQ, entidade reconhecida como de Utilidade Pública Federal desde 1953.

Este 13º SIMPEQUI fecha o ciclo de dois anos em Fortaleza. Qual será a sede das próximas duas edições? Essa pergunta já tem uma resposta: Manaus, capital do estado do Amazonas. Há 4 anos



Ponta Mar Hotel, local do 13º Simpequi

atrás, quando se decidiu que o SIMPEQUI seria sediado em Teresina (2012 e 2013), houve quem desconfiasse ou temesse pelo evento realizado em um local com pouca tradição em eventos científicos. Entretanto, a aposta se mostrou maravilhosamente certa: além do sucesso verificado nas duas edições na capital piauiense, o estado do Piauí tomou gosto para sediar eventos científicos: Teresina abrigará as próximas duas edições do BIOCOM (2016 e 2017) e ainda o 2º SINEQUI (veja as matérias sobre esses eventos neste número).



Sessão de pôsteres: aproximadamente 400 trabalhos em 2015

A nova sede do SIMPEQUI não é uma nova aposta, mas sim a certeza de que a ABQ prosseguirá em sua missão de divulgar a Química em todos os cantos deste imenso Brasil. Já se registrou aqui na RQI a grande afluência de congressistas oriundos dos estados do Norte do Brasil; eles não medem esforços para que, viajando de barco, ônibus e avião, participem dos eventos da ABQ, mostrando a todo o país o que se fez e faz em matéria de Química na Região Amazônica.

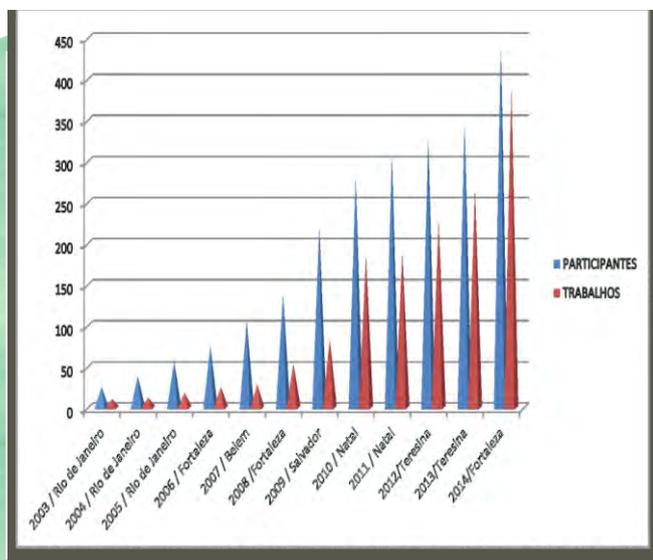
A atitude da ABQ de levar o SIMPEQUI para a capital amazonense será uma oportunidade extraordinária para que mais professores, pesquisadores e estudantes dessa região divulguem seus trabalhos para todo o país, ao mesmo tempo que transforma Manaus num polo de atração dos participantes das demais regiões brasileiras para que conheçam e dialoguem com os participantes locais.

Para que se tenha uma ideia da envergadura desta empreitada, a ABQ conta com o precioso e decisivo apoio do Conselho Regional de Química, XIV Região (Roraima, Amazonas, Rondônia e Acre: (<http://www.crq14.org.br>).

Além disso, há um forte movimento para a criação de uma regional da ABQ abarcando exatamente os quatro estados da Amazônia abrangidos pelo CRQ XIV.

Veja a programação e não perca uma preciosa oportunidade de vivenciar o que há de mais atual em termos de Educação Química no país em um evento diferenciado em sua área: acesse <http://www.abq.org.br/simpequi/>.

Gráfico representativo da evolução do Simpequi



Patrimônio Genético

O que você precisa saber a respeito

A Carta Magna de 1988 alçou o patrimônio genético brasileiro à categoria de bem constitucionalmente protegido. Por patrimônio genético se deve compreender as informações de origem genética oriundas dos seres vivos de todas as espécies, seja animal, vegetal, microbiano ou fúngico.¹

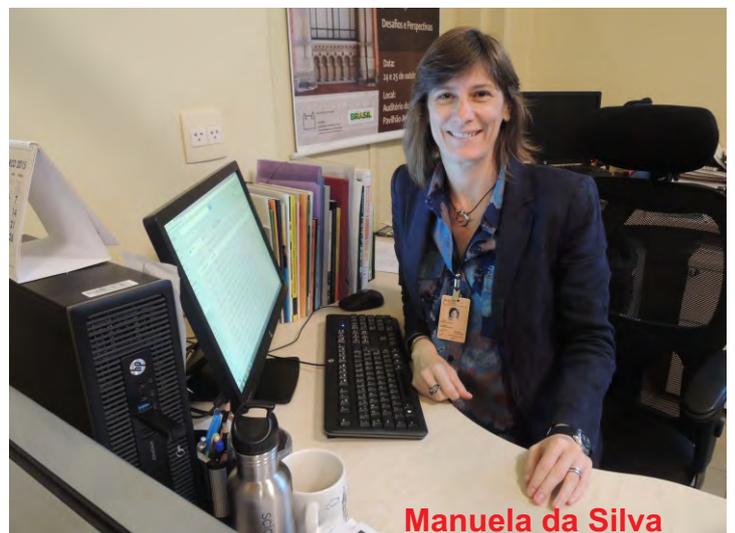
Segundo² Maria Cecília Diniz Nunes Farias e Talden Queiroz Farias, existe uma relação direta entre o patrimônio genético e a biodiversidade ou diversidade biológica, já que esta é o conjunto de vida existente no planeta ou em determinada parte do planeta. O art. 2º da Convenção Internacional sobre Diversidade Biológica, que foi promulgado pelo Decreto nº 2.519/98, determina que diversidade biológica “significa a variabilidade de organismos vivos de todas as origens, compreendendo, dentre outros, os ecossistemas terrestres, marinhos e outros ecossistemas aquáticos e os complexos ecológicos de que fazem parte; compreendendo ainda a diversidade dentro de espécies, entre espécies e de ecossistemas”.

A diversidade biológica é o mais importante pressuposto do direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, o qual é considerado pelo *caput* do art. 225 da Constituição Federal como

bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida. Essa é uma consideração mais ampla acerca da temática ambiental, que leva em conta não apenas a individualidade dos recursos ambientais, mas especialmente a relação de interdependência de cada um destes entre si.

O patrimônio genético é um bem de contornos essencialmente extrapatrimoniais na medida em que diz respeito a uma espécie inteira ou a espécies inteiras e ao equilíbrio das espécies como um todo. São uma gama de informações estratégicas sob diversos aspectos, e necessárias ao equilíbrio do meio ambiente e à qualidade de vida da coletividade.

Em última análise isso implica dizer que a proteção da diversidade biológica não é apenas a garantia da sobrevivência de determinadas espécies e sim de toda e qualquer espécie, inclusive a humana, já que existe uma interdependência entre todas as formas de vida.



Manuela da Silva

FOTO: Arquivo pessoal

1. SIRVINSKAS, Luís Paulo. *Manual de Direito Ambiental*. 3ª ed. São Paulo: Saraiva, 2005, p. 246.

2. FARIAS, Maria Cecília Diniz Nunes; FARIAS, Talden Queiroz. *O patrimônio genético e sua importância*. Revista Âmbito Jurídico, ano XIII, n. 82, novembro de 2010 (http://www.ambito-juridico.com.br/site/index.php?n_link=revista_artigos_leitura&artigo_id=8581&revista_caderno=6).

É por isso que a defesa do patrimônio genético é consagrada pelo inciso II do § 1º do art. 225 da Constituição Federal como um pressuposto do direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado.

Contudo, além de ser responsável pela estabilidade dos ecossistemas e uma das propriedades fundamentais do meio ambiente, o patrimônio genético constitui o fundamento das atividades sócioeconômicas. São diretamente dependentes da diversidade biológica a agricultura, a pecuária, a pesca, o turismo ecológico e uma grande parte das atividades industriais, como a indústria alimentícia, biotecnológica, cosmética, energética e farmacêutica.

Exceto pelos minérios e pelos derivados do petróleo, todos os produtos e serviços colocados no mercado de consumo são retirados do estoque de biodiversidade da natureza, posto que têm origem animal, vegetal, micro-orgânica ou fúngica. São exemplos de tamanha riqueza: cereais, flores, frutas, essências, extratos medicinais, madeiras, óleos e verduras.

* * *

A RQI inicialmente perguntou a Manuela como contextualizar a Medida Provisória 2.186-16 e a Lei 13.123/2015, recentemente sancionada. E quais foram os impactos para o Brasil nos setores acadêmico e industrial durante a vigência da MP 2.186-16, e o que muda com a Lei 13.123/2015.

Manuela respondeu que “O Brasil foi um dos países pioneiros na implementação de uma legislação de acesso ao patrimônio genético, ao conhecimento tradicional associado e à repartição de benefícios por meio da MP 2.186-16, de 2001, alinhada à Convenção sobre Diversidade Biológica. Com a intenção de evitar a biopirataria e garantir a repartição de benefícios oriundos do uso desta biodiversidade de forma justa e equitativa, esta lei RQI - 2º trimestre 2015

Talvez a maior dificuldade para a defesa da diversidade biológica e de seu patrimônio genético seja o fato de na maioria das vezes tal exploração não resultar em benefício econômico imediato, já que o conhecimento do ser humano acerca das potencialidades dessas informações ainda é superficial. O fato é que, mesmo sem valor econômico estipulado, o patrimônio genético deve ser resguardado por conta de seu valor ecológico e por ser um elemento integrante do meio ambiente.

O Brasil possui a maior riqueza em fauna e flora da Terra. Claro, a Química possui papel primordial nesse contexto, como por exemplo, a caracterização estrutural de novas moléculas com propriedades terapêuticas, cosméticas ou biológicas. Por outro lado, as recentes mudanças jurídicas no Brasil afetaram diretamente assuntos tão sensíveis como biodiversidade de patrimônio genérico, que são o tema da matéria central da RQI. Para tanto, convidamos a renomada pesquisadora Manuela da Silva, Assessora da Vice-Presidência de Pesquisa e Laboratórios de Referência da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ).

criou barreiras para a P&D sobre a biodiversidade e o conhecimento tradicional associado, trouxe obstáculos à inovação e patentes, interferiu nas colaborações internacionais, e nem mesmo conseguiu fazer a repartição de benefícios justa de forma satisfatória.

Após quase 15 anos de amadurecimento do marco legal e, a partir de críticas e de demandas da sociedade civil por uma legislação com regras claras, simples, com abordagens menos burocráticas e capazes de estabelecer um ambiente de tranquilidade e segurança jurídica para facilitar e estimular a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico que faz uso da biodiversidade brasileira, a Presidente sancionou em 20 de maio de 2015 em cerimônia no Palácio do Planalto, a Lei 13.123 (Lei



Pavilhão Mourisco (Castelo) da FIOCRUZ, Manguinhos – Rio de Janeiro, que abriga a presidência e onde Manuela da Silva trabalha. Aqui trabalhou o célebre médico e sanitarista Oswaldo Cruz (1872-1917). Albert Einstein visitou este prédio em 1925

FOTO: Arquivo ABQ

da Biodiversidade), que dispõe sobre o acesso ao patrimônio genético e ao conhecimento tradicional associado e sobre a repartição de benefícios para a conservação e uso sustentável da biodiversidade.”

Proseguindo, “De um modo geral a nova lei traz avanços importantes, principalmente em relação à desburocratização. Os procedimentos de autorização prévia foram substituídos por um cadastro durante a fase da pesquisa e desenvolvimento tecnológico e por uma notificação antes do início da exploração econômica de um produto acabado ou material reprodutivo oriundos do acesso ao patrimônio genético do país e do acesso do conhecimento tradicional associado, ou seja, a repartição dos benefícios ocorre somente quando da comercialização destes produtos. O depósito de amostras do patrimônio genético nacional será necessário apenas para os casos de remessa para o exterior.”

“De acordo com as novas definições de acesso ao patrimônio genético e de pesquisa, a lei alcança todas as atividades realizadas com a

biodiversidade brasileira, incluindo atividades que não estavam contempladas pela MP 2.186-16, como pesquisas relacionadas à taxonomia, descrição de novas espécies, inventários, estudos ecológicos, epidemiologia, entre outras. Apesar do fato de que a partir de agora o acesso se referir a todas as atividades realizadas com a biodiversidade nativa, para desenvolver qualquer uma destas atividades será necessário apenas um cadastro eletrônico a ser desenvolvido pelo governo.”

“Em relação à repartição de benefícios as regras estão mais claras e são pré-fixadas. A repartição pode ser não monetária e monetária, neste caso o percentual será de 1% fixado ou até 0,1% por acordo setorial. A União será indicada como beneficiária da repartição de benefícios, no caso de acesso ao patrimônio genético, e no caso de conhecimento tradicional associado, os beneficiários serão os povos indígenas, as comunidades tradicionais e agricultores tradicionais. As microempresas; empresas de pequeno porte; microempresários individuais; agricultores

bruta anual igual ou inferior ao estabelecido em legislação pertinente serão excluídas da obrigação de repartir benefícios. O produto intermediário, que é aquele produto utilizado em cadeia produtiva, que o agregará em seu processo produtivo, na condição de insumo, excipiente e matéria prima, para o desenvolvimento de outro produto intermediário ou de produto acabado, também é isento da obrigação de repartir benefícios.”

“A nova lei institui o Fundo Nacional para a Repartição de Benefícios - FNRB, de natureza financeira, vinculado ao Ministério do Meio Ambiente, no qual o usuário terá que depositar o valor de 1% ou até 0,1% (por acordo setorial) da renda líquida obtida com a venda do produto acabado ou material reprodutivo oriundo do patrimônio genético nacional. No caso de exploração econômica de produto ou material reprodutivo originado de conhecimento tradicional associado de origem identificável, o depósito no FNRB será de 0,5% da receita líquida anual. Os recursos monetários depositados no FNRB decorrentes da exploração econômica de produto acabado ou de material reprodutivo oriundo de acesso a conhecimento tradicional associado serão destinados, exclusivamente, em benefício dos detentores de conhecimentos tradicionais associados. Quando os recursos monetários depositados no FNRB forem decorrentes da exploração econômica de produto acabado oriundo de acesso a patrimônio genético proveniente de coleções *ex situ*, os mesmos serão parcialmente destinados em benefício dessas coleções.”

Manuela finalizou afirmando que “Quanto à regularização do descumprimento da MP 2186-16 de 2001, as regras estão mais flexíveis, haverá isenção de 100% do pagamento de multas por irregularidades relacionadas às regras anteriores para a pesquisa. No caso de desenvolvimento tecnológico, a isenção poderá ser de até 90% das multas e o saldo remanescente poderá ser revertido em projetos para conservação, uso sustentável de

biodiversidade; transferência de tecnologias; licenciamento de produtos livre de ônus; distribuição gratuita de produtos em programas de interesse social, etc. Também houve mudanças com relação à composição do CGEN, visando inclusão de representantes da sociedade civil com direito a voz e voto. Agora a representação da academia, populações indígenas, comunidades tradicionais e agricultores tradicionais e do setor empresarial será de no mínimo de 40% e os outros 60% serão de representantes de órgãos e entidades da administração pública federal.”

*“A nova lei institui o
Fundo Nacional
para a Repartição
de Benefícios - FNRB”*

Em seguida, a RQI perguntou **como está a legislação vigente hoje.**

Manuela respondeu: “Como a lei entrará em vigor depois de 180 dias a partir da publicação no DOU, que ocorreu em 21 de maio de 2015, um dia após sua sanção, até esta data continuamos sob a MP 2.186-16 que vem funcionando melhor nos últimos anos, mas ainda com problemas que serão solucionados com esta nova legislação.”

“Este período de 180 dias é o prazo para o governo fazer a regulamentação da lei por meio de decreto, além de ser o prazo para o desenvolvimento dos sistemas eletrônicos para cadastro, notificação e autorização.”

A RQI procurou saber **se o setor industrial brasileiro recuou na exploração de recursos naturais, e se as multas aplicadas foram anistiadas.**

Manuela ponderou que “Houve um grande recuo na exploração dos recursos genéticos brasileiros pela indústria nacional. As multas não foram anistiadas. Mas em alguns casos as empresas

estão entrando com recursos que serão avaliadas no CGEN.

Uma pergunta feita por muitos leitores da RQI é **se poderemos ficar mais otimistas, e quais serão os setores que se beneficiarão com este novo contexto.**

Na opinião de Manuela, “Sim podemos ficar mais otimistas, pois a Lei 13.123 traz grandes avanços em relação a MP 2.186. Acredito que a academia e a indústria nacional se beneficiarão com este novo marco legal.”

A RQI perguntou **o que um pesquisador que deseje trabalhar acessando o patrimônio genético brasileiro precisa fazer para tal.**

Manuela respondeu que “om a nova lei o pesquisador deverá fazer o cadastro da sua pesquisa e/ou desenvolvimento tecnológico no sistema eletrônico que está sendo estruturado, não havendo mais necessidade de depósito de amostra do patrimônio genético em instituição fiel depositário, apenas se houver remessa para o exterior.”

“Com estes avanços os pesquisadores que estudam a biodiversidade brasileira, incluindo organismos microbianos ou de outra natureza, deixarão de ser biopiratas e terão mais facilidade para entrarem na legalidade, considerando que o acesso será permitido a partir de um simples cadastro eletrônico. Adicionalmente, o pesquisador que quiser se regularizar terá 100% de isenção da multa relacionada ao descumprimento da MP 2.186-16. Desta forma, poderemos voltar a pesquisar a biodiversidade brasileira com tranquilidade e assim conhecê-la de fato, o que levará à sua conservação, ao seu uso sustentável e à repartição dos benefícios advindos do uso desta biodiversidade. Finalmente poderemos atender aos três pilares da Convenção da Diversidade Biológica.”

Quanto à questão da biopirataria, Manuela

acredita que, “Apesar da rigidez da MP 2.186, acredito que esta legislação não conseguiu vencer este desafio.”



Por fim, a RQI buscou saber **qual é a expectativa para o futuro e como a FIOCRUZ atua nessa área.** Manuela concluiu:

“A expectativa é muito boa. No entanto, para que realmente tenhamos uma lei que atenda satisfatoriamente a todos, a sociedade civil, incluindo as sociedades científicas, deve analisar cautelosamente e minuciosamente todos os itens da lei, pois durante este período da regulamentação sugestões de melhorias poderão ser feitas junto ao MMA, inclusive com relação à estrutura do cadastro.”

“A Fiocruz, que tem assento no Conselho de Gestão do Patrimônio Genético, vem acompanhando e atuando neste processo, considerando o fato dela ser uma instituição que atua fortemente em P&D&I na área de saúde.”

Notas do Editor:

- 1) Os leitores podem entrar em contato com a entrevistada por meio do endereço eletrônico manueladasilva@fiocruz.br
- 2) O currículo lattes da entrevistada pode ser acessado pelo link: <http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K479783728>.
- 3) Um portal sugerido pela entrevistada com informações relevantes sobre o tema da entrevista é: <https://portal.ficruz.br/pt-br/content/acesso-ao-patrimonio-genetico>.

Espaço para os **Biocombustíveis**

De 15 a 17 de abril de 2015, no Centro de Eventos do Hotel Paiaguás, na cidade de Cuiabá, MT, se desenrolou o 8º Simpósio Brasileiro de Biocombustíveis – BIOCOM. Essa versão fechou o biênio de realização do evento no Centro-Oeste do Brasil. Em 2016 seguirá para a Região Nordeste, sendo realizado em Teresina, PI.

O Simpósio reuniu 154 participantes e recebendo 68 trabalhos, 59 dos quais aprovados para apresentação em pôsteres. Três foram convidados a fazer a sua apresentação na forma oral.

O evento foi aberto com uma apresentação do Grupo Folclórico Flor Ribeirinha que apresentou aos participantes um pouco do cancionero e das danças típicas do Mato Grosso. Após, com os participantes já no clima do serrado e imbuídos do espírito pantaneiro, foi formada a mesa diretora, que contou com a presença do Reitor do IFMT - Instituto Federal de Educação do Estado de Mato Grosso, Degmar dos Anjos, do Pró-Reitor da UFMT, João Carlos de Souza Maia, do Diretor da SECITEC – Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado, Aloisio Leite Paredes, do Diretor do SindBio – Sindicato dos Produtores de Biocombustíveis do Estado, José Alexandre Golemo, e do Presidente do Conselho Regional de Química da 16ª Região, Ali Veggi Atala, além do Presidente do evento, Evandro José Silva e do Vice-presidente da ABQ, Roberio Oliveira.

Em seguida foi ministrada a palestra de abertura sob o tema “Biocombustíveis: Tecnologias, Sociedade e Ambiente”. O palestrante foi Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar do Centro de Pesquisas da Petrobras e da Rede Brasileira de Química Verde.

Nos dois dias seguintes a programação científica contou com as apresentações de Luiz Eduardo Dutra, da Agencia Nacional do Petróleo, Donato Alexandre Gomes Aranda, da Escola de Química da UFRJ, Giancarlo Richard Salazar Banda, da Universidade Tiradentes, Fabio Bellot

Noronha do Instituto Nacional de Tecnologia, e Rafael da Silva Menezes, do Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação, todos ministrando palestras.

Nas mesas redondas fizeram apresentações: João Ricardo Almeida, da Embrapa Agroenergia, José Roberto Tavares, da UFMT, Adriano Luis Soriano, da Libra Etanol, Eduardo Alberto da Silva, da Novozymes, Jorge dos Santos do SINDALCOOL, Nelson Antoniosi Filho, da UFG, Danilo Fulmignan, do IFSP-Matão e Rodrigo Sequinel, da UFPR. Os temas abordados nas palestras e mesas redondas podem ser vistos acessando www.abq.org.br/biocom.

Como pré-evento, foi ministrado um mini-curso sob o tema Produção de Biodiesel: um experimento. Seu ministrante foi José Renato de Oliveira Lima, da UFMA.

O resultado dos eventos realizados no Mato Grosso foi amplamente produtivo. Tanto em numero de participantes como em numero de trabalhos. O destaque desta segunda versão em Cuiabá foi o altíssimo nível da programação científica, atestada pelos testemunhos dos próprios participantes e palestrantes. Quem teve a oportunidade de ouvir os nomes citados acima, pôde receber o que existe de mais atual e vislumbrou os caminhos para o futuro do setor de biocombustíveis.





NOVO EVENTO DA ÁREA DA QUÍMICA

Por que fazer?

Maria de Fátima Vitoria de Moura é professora e pesquisadora do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Responde pela Presidência da ABQ-RN, e em nível nacional é Diretora Técnico-Científica da ABQ. Sob sua diretoria existe o Comitê de Avaliação Técnico-Científico – CATC, cujos membros avaliam os trabalhos dos eventos promovidos e/ou organizados pela ABQ.

De posse das informações que essas funções lhe permitem ter conhecimento, e tendo sido a presidente do 54º Congresso Brasileiro de Química (CBQ), realizado em Natal em novembro de 2014, chamou atenção um dado que já era observado mais de perto pela Diretoria da ABQ. Os pesquisadores, professores e estudantes oriundos de estados do Nordeste participam em massa dos eventos realizados nos estados da Região, mas tem uma grande queda quando esses eventos são realizados em outras regiões. Essa realidade também aparece com participantes oriundos de outras regiões, mas com os nordestinos a queda percentual é muito mais sensível.

Diante dessa realidade, Fátima Moura, apresentou à Diretoria da ABQ um Projeto de criação de um evento nordestino de Química, com o objetivo de dar espaço e criar condições de que esse público de, principalmente estudantes, mas também professores e pesquisadores, possam anualmente apresentar suas contribuições à

pesquisa e ao estudo da Química.

Dessa forma foi criado, lançado e realizado o *1º Simpósio Nordestino de Química – SINEQUI*. O simpósio foi realizado nas dependências da UFRN entre os dias 27 e 29 de abril de 2015. Diferentemente dos eventos da ABQ que são organizados e preparados com antecedência de mais de um ano, o 1º SINEQUI foi definido no início de 2015 e realizado 4 meses depois. Fátima Moura optou por bancar o risco do pouco tempo de divulgação e não aguardar para o ano de 2016, ainda bastante distante. Seus argumentos convenceram aos demais membros da Diretoria da ABQ e, assim sendo, recebeu o aval e contou com a estrutura de todo o *staff* de organização dos eventos da ABQ. *“Nesse contexto, o SINEQUI se propõe a reunir e congrega os profissionais da química interessados nos rumos da química no nordeste, já que hoje contamos com dezenove universidades federais. O Simpósio se propõe a percorrer os nove estados, começando pelo Rio Grande do Norte”* enfatizou Fátima Moura.

O simpósio será realizado anualmente, em princípio, no mês de maio, circulando por cidades e estados da Região Nordeste. O 2º SINEQUI deverá ser na cidade de Teresina, em 2016. . A responsabilidade pela execução da 2ª edição do SINEQUI será da Regional da ABQ do estado realizador, a ABQ-PI.

O tema específico do evento levará em conta as regionalidades e especialidades da pesquisa local na área de química.

Como foi o 1º SINEQUI

A primeira edição do novo evento da ABQ foi estruturada em três dias, sendo o primeiro para retirada de material, realização de novas inscrições e abertura, já no início da noite. Nos outros dois dias se desenrolaram a programação científica com palestras, mesas redondas, minicursos, apresentação de trabalhos em formato de pôsteres e comunicações orais.

A abertura, que ocorreu no dia 27 no Auditório da Reitoria, contou com a presença do Vice-Presidente nacional da ABQ, Prof. Roberio Fernandes Alves de Oliveira, e do Diretor do Instituto de Química da UFRN, Prof. Otom Anselmo de Oliveira, que representou a Reitora. A palestra de abertura coube ao Prof. Dr. Nildo da Silva Dias, da UFERSA - Universidade Federal Rural do Semi-Árido, que falou sobre Meio ambiente e sustentabilidade. Após, foi servido um coquetel de boas vindas.

Foram oferecidos seis minicursos: 1 - Propriedades ácido-base de catalisadores e adsorventes: Principais técnicas de caracterização, ministrado por Tiago Pinheiro Braga, da UFRN; 2 - Especificação Química: Conceitos básicos, tratamento de amostras e aplicações, conduzido por Daniela Santos Anunciação, da UFAL; 3 - Fundamentos de Análise Térmica, ministrado por Amanda Duarte Godim, do DQ-UFRN; 4 - Fitorremediação – Tecnologia a



Mesa de abertura: Otom, Fatima e Roberio

serviço do meio-ambiente, a cargo de Daniel Freitas Freire Martins, da UFERSA; 5 - Espectropolarimetria: Fundamentos, instrumentação e aplicações, ministrado por Livia Paulia Dias Ribeiro da UNILAB; 6 - Fluidos de perfuração de poços, sob a responsabilidade de Júlio César de Oliveira Freitas, da UFRN.

As palestras ministradas foram: “Produtos naturais marinhos do Nordeste do Brasil”, com Renata Mendonça Araújo, do IQ-UFRN; “Síntese de materiais cerâmicos nanoestruturados aplicados em dispositivos eletro-eletrônicos”, com João Bosco Lucena de Oliveira, do IQ-UFRN; “Potencial produtivo de macroalgas marinhas como fonte de biomoléculas e biopolímeros”, tendo à frente Dárlcio Inácio Alves Teixeira, da Escola de Agricultura Jundiá; “Conversão de biomassa para produção de bioquerosene de aviação”, com Nataly Albuquerque dos Santos, da UFPB; “Química ambiental aplicada a áreas industriais”, com Francisco Laerte de Castro, do CTGAS; Empreendedorismo em dois tempos”, a cargo de Henderson Cesar, do Sebrae.

Foram apresentadas duas mesas redondas:

1 - Meio ambiente e ensino de Química:



FOTO: Ozeas Queiroz

Palestra de abertura: Nildo em sua fala.



FOTOS: Ozeas Queiroz

Sessão de pôsteres.

Debatedores - Albino Oliveira Nunes, do IFRN, Jussara Aparecida de Melo Gondim, da UFRN e Magnólia Fernandes Florêncio de Araújo da UFRN. Como moderadora atuou Sibebe Berenice Castellã Pergher, do IQ-UFRN.

2 - A problemática da água. Debatedores: João Abner Guimarães Júnior, da UFRN; Mariana Gomes Philomeno, da ANA-DF; e Silvana Carvalho de Souza Calado, da UFPE. Atuou como moderador Otom Anselmo de Oliveira, do IQ-UFRN.

O 1º SINEQUI teve 115 participantes e recebeu 92 trabalhos, sendo aprovados 75. 14 desses trabalhos foram selecionados para comunicações orais. Estiveram presentes participantes de todos os estados nordestinos excetuando-se Sergipe. Por outro lado, estiveram em Natal participantes de estados vizinhos à Região Nordeste: Tocantins e Pará, e ainda representante do estado de Rondônia.

Ocorreu ainda a I JORNEQUIM – JORNADA NORDESTINA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA EM QUÍMICA, sob a coordenação da Profa. Nedja Suely Fernandes, evento voltado para estudantes de graduação em Química e áreas afins. A JORNEQUIM teve 14 trabalhos aprovados para apresentação em formato de pôsteres. Após nova avaliação da Comissão, 3 foram selecionados para

fazerem a defesa oral de seus trabalhos. Em seguida, foram classificados e receberam premiação e Certificados da classificação. O 1º colocado foi Douglas Gomes da Silva da UFPE, em 2º lugar ficou Kamila Kelly dos Santos do IFRN, e em 3º lugar ficou Naila Gleycy Collins Rosa do IFMA.

Fátima Moura deu o pontapé inicial de uma nova oportunidade para aqueles que ficam muitas vezes à margem de uma maior integração da ciência no país. Diz ela: *“Sabia que em um determinado período de nossa história o nordeste brasileiro já foi a Região mais desenvolvida do país? Infelizmente a história também conta que já fomos a mais atrasada.*



Celso Fernandes anuncia os vencedores da JORNEQUIM: Douglas, Naila Gleycy e Kamila Kelly



Mesa redonda “A problemática da água”: João Guimarães Júnior (UFRN), Mariana Philomeno (ANA), Silvana Calado (UFPE)

Estes fatos fazem do Nordeste um lugar ímpar e nós hoje é que somos responsáveis pelo seu desenvolvimento e pelo que será no futuro”.

E complementa: *“Obviamente, que são inúmeros os obstáculos a vencer, e o que se vê no litoral não se assemelha ao que se vê no sertão, ambos tem seus desafios e potencialidades e só seremos grandes quando soubermos promover o desenvolvimento com sustentabilidade, seja no litoral, no agreste ou no sertão. Os profissionais da química têm muito a contribuir já que estão em todos os setores, seja na indústria, no extrativismo, na agricultura, no meio-ambiente, na saúde ou no ensino”.*

Após o evento, a RQI consultou o Gerente de Eventos da ABQ, Adm. Celso Augusto Fernandes, sobre sua expectativa sobre o mesmo.

Em sua resposta, ele ressaltou dois pontos

que em sua opinião foram excelentes. Disse ele: *“antes mesmo da avaliação geral do evento e da observação das pesquisas respondidas pelos participantes, podemos destacar dois aspectos. O primeiro é que não existe dúvida que a Região é carente de eventos científicos de Química. O segundo é que o site da ABQ atinge a um público enorme. Se lembrarmos de que o evento entrou on line em início de fevereiro com deadline de trabalhos para final de março e realização em abril, praticamente sem um outro trabalho ativo de divulgação, os números foram ótimos”.*

“Com o período de um ano até o 2º SINEQUI em Teresina em 2016, haverá o tempo necessário de divulgação e organização com que a ABQ costuma trabalhar seus eventos. Com isso, a resposta, com certeza, será muito melhor” – completou ele.



Comissão e palestrantes: Mariana, da ANA; Helo, da ABQ-RN; Silvana, da UFPE; Fatima, da UFRN; Larissa, da ABQ-RN; Rodrigo, da ABQ-RN; e Otom, da UFRN. Na fila de trás, Celso, Jean Carlo e Roberio, todos da ABQ.

Aconteceu

Há 75 anos atrás (ano 9, número 98, junho de 1940)

Função de Revistas Técnicas

(por Jayme da Nóbrega Santa Rosa, editor)



“Num país novo como o Brasil cabe às revistas técnicas desempenhar importante missão. Agitam problemas, estimulam iniciativas e concorrem para a criação de riquezas. É necessário, porém, que as publicações deste gênero, para atingir objetivos tão meritórios, se adaptem às condições peculiares da vida nacional. Uma revista que não souber compreender as aspirações

e os sentimentos dos grupos a que se propõe servir estará condenada a insucesso. (...) Na história da imprensa técnica no Brasil contam-se às dezenas os casos de publicações que ruíram em consequência da inobservância dessas normas sutis. (...) A função das revistas técnicas é prestar serviço aos técnicos. Informar, esclarecer, instruir, são obrigações, entretanto, que devem ser realizadas com probidade e absoluto espírito de isenção. (...)

A Química no divertimento

A fotografia ao lado, reproduzida de *Chem. and Chem. Eng. News* (edição de 10/03/1940) mostra que está em uso o substituto do gelo para áreas de patinação, tendo sido



“The Iceolite Corporation”, de Detroit, a indústria que o introduziu. Agora, é possível ter uma superfície de patinação semelhante à de gelo, dentro ou fora de casa, em qualquer estação do ano e em qualquer lugar. O produto “iceolite” aplica-se não só a fins de patinação, e hockey, mas a esportes como tennis, basketball, curling etc. E, ao que dizem, inofensivo a roupas e pessoas,

durável, pode ser apresentado em qualquer côr, e dá facilidade para o deslizamento.



Há 25 anos atrás (ano 58, número 679, março a junho de 1990)

Editorial



Absorvidos os primeiros impactos do “Plano Brasil Novo”, é o que todos querem saber: e agora?

A área de química, fortemente golpeada pelas medidas iniciais do programa de estabilização econômica, vai procurando seu caminho. Alguns empresários já detectaram um nível de atividade que vai se aproximando, aos

poucos, daquele que antecedia a posse do novo governo. Há uma tendência à normalização?

Nem tanto. Embora se conheça o teor das principais medidas de combate à inflação, o setor químico, em particular, vai ter de conviver com algumas incógnitas por mais tempo. (...) A nossa química fina já está em condições de enfrentar seus concorrentes? A química fina é um elo indispensável entre produtos básicos e aplicações cada vez mais sofisticadas de seus derivados.

O país só terá uma indústria química moderna e competitiva se puder contar com esse segmento gerador, por excelência, de moléculas e conhecimentos. (...)

GLP: nova meta da BR

Após ingressar com sucesso no mercado de distribuição de derivados, onde só atuavam multinacionais e o grupo nacional Ipiranga, a Petrobras Distribuidora S.A. (BR), quer agora participar também do mercado de distribuição de GLP (gás liquefeito de petróleo). (...) A BR planeja também expandir o consumo de gás natural comprimido, que hoje está limitado a uma frota de aproximadamente 300 veículos antes movidos a óleo diesel. Este plano, contudo, depende de uma definição do governo sobre as prioridades de uso do gás natural no Brasil. (...) A definição é difícil porque, entre outras coisas, mexerá com interesses dos produtores de álcool carburante e da própria Petrobras. (...) O efeito de despoluição pelo uso deste gás é excepcional (...) não há cheiro, nem fumaça, nem tampouco barulho do motor de ciclo Otto (o mesmo que move veículos a gasolina ou álcool). (...)

Há 50 anos atrás (ano 34, número 398, junho de 1965)

Curso de Química Tecnológica

(por Archimedes Pereira Guimarães,
da Escola Politécnica da Universidade da
Balia)

O comportamento físico do SO_3 sólido é complexo. A ação da água é violenta, desprendendo-se grande quantidade de calor, e produzindo-se H_2SO_4 . Os vapores de SO_3 , ao contacto do vapor d'água do ar, produzem espessas fumaças de H_2SO_4 . Certos detergentes domésticos e industriais, agentes humedecedores e emulsificadores, lubrificantes,

são produzidos com SO_3 comercial estabilizado. (...) Na reação entre SO_2 e oxigênio para obtenção de SO_3 é extremamente variável e complexa a ação das temperaturas, das pressões, das concentrações e dos catalisadores. (...)

Selênio e Telúrio

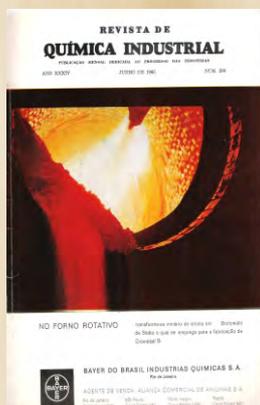
O selênio e o telúrio estão sendo empregados em quantidades crescentes nas indústrias químicas, elétricas, metalúrgicas e cerâmicas.

O selênio entra no fabrico de pigmentos, nos compostos de borracha, na descoloração dos vidros, em inseticidas e fungicidas. (...) Pela sua alta condutividade fotoelétrica, isto é, pela capacidade de alterar a resistência elétrica em face da luz, é o selênio de utilidade na construção de aparelhos elétricos para a luz automática, para explodir torpedos, para telefonar ao longo de um raio de luz, para a transmissão de sons e fotografias à distância pelo fio telegráfico ou telefônico. Com o selênio constroem-se células fotoelétricas. (...)

O telúrio é usado para melhorar certas propriedades físicas do chumbo, do cobre, do ferro fundido e da borracha. Com o telúrio fabricam-se ligas de alta resistência e lâmpadas a vapor. SeO_4 e TeO_4 são agentes oxidantes quando dissolvidos em água, álcool, ou ácido acético glacial. Selenietos e telurietos podem ser agentes de hidrogenação e catalisadores no craqueamento do petróleo, e anti-oxidantes em tintas de escrever, em óleos secativos e nos óleos dos transformadores. Utilizam-se, também, na fabricação de corantes.

O que representa o império da Cia. de Cigarros Souza Cruz, que tem mais de 60 anos

Em 25 de abril de 1903 o senhor Albino Souza Cruz, hoje Comendador, com 94 anos de idade, iniciava na Rua Gonçalves dias, n. 16, nesta cidade, pequeno negócio de fabrico de cigarros, utilizando máquinas manuais e o trabalho de seis operários. A firma responsável pela pequena indústria era Souza Cruz e Cia. A 14 de março de 1914, aquela sociedade era sucedida pela Companhia de Cigarros Souza Cruz. (...) Muitas marcas de cigarros da Souza Cruz tornaram-se famosas, entre elas: "Yolanda", "333", de gosto popular, e "Odalisca", de acondicionamento fino para a época, lançadas em 1915; "Jockey Club", marca que desfrutou de grande prestígio nas classes de relevo social, lançado em 1922. Ultimamente, acompanhando a moda nesse domínio, Souza Cruz passou a produzir cigarros de grande aceitação, de nomes "Hollywood", em 1931; "Continental", em 1935; e "Minister", o primeiro tipo king size da empresa, com filtro, em 1960. (...)



Há 1 ano atrás (ano 82, número 743, 2º trimestre de 2014)

O ensino de química verde no Nordeste

(por Peter Rudolf Seidl)

A questão ambiental tomou uma dimensão global nos anos 1990 como consequência de uma série de acidentes químicos, como o desastre de Bhopal na Índia, assim como problemas de contaminação por produtos usados como medicamentos ou defensivos químicos. A questão do aquecimento global também teve um impacto direto nas estratégias de grandes empresas, que têm sido pressionadas a mudarem seus hábitos convencionais de produção e de desenvolvimento de produtos. Hoje, as organizações não podem mais ignorar a questão ambiental que, associada com diminuição progressiva das fontes fósseis de energia e matéria-prima, leva à inclusão da sustentabilidade entre seus principais objetivos.

A resposta da indústria química foi o movimento relacionado à Química Verde. Ela começou no início dos anos noventa, principalmente nos Estados Unidos, Inglaterra e Itália, com a introdução de novos conceitos e valores para as diversas atividades fundamentais da química, bem como, para os diversos setores correlatos da atividade industrial e econômica. Esta proposta logo se ampliou resultando no estabelecimento de diretrizes para o desenvolvimento da Química Verde em nível mundial. Os compromissos da indústria química com a questão da sustentabilidade foram reafirmados na Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável (mais conhecida como Rio + 20), realizada na cidade do Rio de Janeiro em junho de 2012.

Diz o Prof. Seidl: "No mundo inteiro a aplicação dos princípios da sustentabilidade a processos químicos faz parte da Química Verde e vem sendo largamente adotados em segmentos avançados de ensino e inovação tecnológica". (...) "Em nosso país algumas das grandes universidades já oferecem cursos sobre Química Verde e procuram adaptar seus conceitos e aplicações a seus respectivos contextos locais".

Editorial

(por Júlio Carlos Afonso,
editor da RQI)

Dando mais um passo na modernização e na diversificação da Revista de Química Industrial como veículo de referência nas áreas da Química, o Editor tem a satisfação de comunicar a toda comunidade que está entrando no ar a nova versão

eletrônica da revista, disponível no portal www.abq.org.br/rqi. Com ISSN próprio, diferenciando-a da versão impressa, a nossa RQI se alinha à tendência de edição das revistas científicas na forma *online*. (...) A diferença em relação à versão eletrônica é que apenas esta conterà os artigos científicos, técnicos e técnico-científicos, e doravante esta é a versão que será avaliada pelo webqualis da CAPES. Enquanto a versão impressa tem um limite físico de páginas por razões de custo, a versão impressa não possuirá tamanho limite. Isso significa um extraordinário encurtamento entre a submissão dos artigos e a aceitação dos mesmos para publicação. Portanto, eis aqui uma porta de entrada que pode ser uma ótima oportunidade de publicar seu trabalho em uma revista indexada de circulação nacional e mesmo além de nossas fronteiras.



14TH IUPAC

International Congress on Crop Protection
Chemistry for Life: Innovation
Driving the Health and Environmental
Challenges of the 21st Century

October, 2018

Rio de Janeiro - Brasil



Associação Brasileira
de Química



IUPAC
International Union of Pure
and Applied Chemistry

The next International Congress on Crop Protection, to be held in Brazil, brings a great opportunity to the country, and to the world, since Brazil occupies prominent places regarding the production of agricultural products. However these products are most of the time supported by adverse agricultural techniques, such as excessive use of pesticides, the use of fertilizers and irrigation, which are not only resources consumer as can be costly and can cause substantial damage to the environment. So the challenges to the participants of the Congress will be enormous as the proposed themes already announce.

Moreover, the specific location of the Congress, Rio de Janeiro, will provide to the organizers an opportunity to highlight interesting places and the beauty of this town, worldwide named as “the wonderful city”.

Organizers

Chair: Regina C. A. Lago, regina.lago@embrapa.br

Co-chair: Estevão Freire, estevao@eq.ufrj.br

- Pest Management and Crop Protection;
- Toxicology and Environmental Risk Management;
- Health and Environment International Joint reviews;
- Harmonization;
- Regulation and risk assessment;
- Biotechnology and Innovation;
- Education;
- Food: Rules for Global trade;
- Formulations/Co-formulants/inerts and their impacts on products characteristics;
- Crop protection for small farmers;
- Sustainable land use.

www.abq.org.br/iupac2018

Agenda

Eventos Nacionais

XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica – COBEQ-IC
Campinas, SP, 19 a 22 de julho de 2015
Trabalhos: até 27 de março
Info: abeq@abeq.org.br

13º Simpósio Brasileiro de Educação Química – SIMPEQUI
Fortaleza, CE, 5 a 7 de agosto de 2015
Trabalhos: até 8 de junho
Info: www.abq.org.br/simpequi

XX Simpósio Nacional de Bioprocessos
XI Simpósio de Hidrólise Enzimática de Biomassa
Fortaleza, CE, 1 a 4 de setembro de 2015
Info: www.2015.sinafermsheb.com.br

8º Encontro Nacional de Tecnologia Química – ENTEQUI
Vitória, ES, 9 a 11 de setembro de 2015
Trabalhos: até 13 de julho
Info: www.abq.org.br/entequi

13º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol
Natal, 18 a 22 de outubro de 2015
Trabalhos: 3 de abril
Info: abpol@abpol.org.br

XI Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas
São Carlos, SP, 19 a 23 de outubro de 2015
Trabalhos: até 17 de agosto
Info: www.xiebsh.iqsc.usp.br

55º Congresso Brasileiro de Química – CBQ
Goiânia, GO, 2 a 6 de novembro de 2015
Trabalhos: até 20 de julho
Info: www.abq.org.br/cbq

Eventos Internacionais

22nd International Symposium on Ionic Polymerization
Bordeaux, França, 5 a 10 de julho de 2015
Info: www.ip15.sciencesconf.org

13th IHPST Biennial Conference
Rio de Janeiro, RJ, 22 a 25 de julho de 2015
Trabalhos: até 14 de março
Info: www.abq.org.br/ihpst2015

4º Congresso Ibero-Americano em Investigação Qualitativa
Aracajú, SE, 5 a 7 de agosto de 2015
Trabalhos: até 15 de março
Info: www.ciaiq.org

45th IUPAC World Chemistry Congress
Seoul, Coreia do Sul, 9 a 14 de agosto de 2015
Info: www.iupac2015.org

13th Annual UNESCO/IUPAC Workshop and Conference on Macromolecules and Materials
Port Elizabeth, África do Sul, 7 a 10 de setembro de 2015
Info: www.academic.sun.ac.za/unesco

Challenges in Chemical Renewable Energy
Rio de Janeiro, RJ, 8 a 11 de setembro de 2015
Info: www.rsc.org/conferencesandevents

10th European Congress of Chemical Engineering
Nice, França, 27 de setembro a 1 de outubro de 2015
Info: www.ecce2015.eu



Associação Brasileira de Química

Utilidade Pública Federal: Decreto nº 33.254 de 08/07/1953

Tel/fax: 21 2224-4480 - e-mail: secretaria@abq.org.br

www.abq.org.br

Otimização de tratamento de efluente industrial de caramelo por eletrofloculação utilizando-se planejamento composto central

Optimization of caramel industrial wastewater treatment by electrofloulation using central composite design

Claudiane Beatriz Alencar Pires, João Mário A. da Silva, Kerollaine Cavalcante de A. P. Vieira, Philipi Cavalcante Ricardo, Renato Augusto V. Ferreira, Ricardo Lima Serudo

*Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do Amazonas
serudo@msn.com*

Resumo

Este estudo investiga a viabilidade da aplicação de um tratamento de efluente de caramelo utilizando-se um reator eletroquímico em batelada de bancada com eletrodos de alumínio. O Tratamento de água por meio da eletrofloculação (EF) pode produzir água de alta qualidade, quer para uso potável ou industrial. Aplicaram-se ferramentas estatísticas multivariadas em uma abordagem eficaz para a triagem e simulação da influência das variáveis de resposta de superfície via experimentos. Os resultados da análise do Diagrama de Pareto mostram que as variáveis, tensão aplicada, pH e massa de cloreto de sódio são relevantes para o processo. Esta abordagem também levou à otimização do tratamento eletrolítico, onde foi obtido um modelo matemático que melhor descreve o comportamento da variável resposta obtendo-se taxa de remoção máxima de turbidez (99,57%) e cor (97,66%).

Palavras Chaves: Cor, sólidos totais, turbidez

Abstract

This study investigates the feasibility of applying a treatment to caramel industry effluent, which is performed using an electrochemical reactor in bench batch using aluminum electrodes. Water Treatment by electroflocculation (EF) may produce high quality water for drinking or industrial use. Multivariate statistical tools were applied in an effective approach to screening and simulation of the influence of surface response variables via experiments. The Pareto Chart analysis results show that the variables applied voltage, pH, and mass of sodium chloride are relevant to the process. This approach also led to the optimization of electrolytic treatment, where obtained a mathematical model that best describes the behavior of the response variable, which refers to the maximum removal rate of turbidity (99.57%) and color (97.66%).

Key Words: Color, total solids, turbidity

INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial e formação das primeiras cidades o meio ambiente tem sofrido com a produção de resíduos. A formação das grandes massas urbanas impactou diretamente a vidas das pessoas, incrementada a necessidade por tratamento de efluentes, sejam eles domésticos ou industriais (ARCHELA et al, 2003). Segundo a Resolução Nº 430 da CONAMA (2011), os efluentes são definidos como despejos líquidos advindos das mais diversas atividades

ou processos. Todos os dias o setor industrial produz enormes quantidades de rejeitos líquidos advindos de processos físico-químicos ou mesmo lavagem de equipamentos. Estima-se que a produção mundial de corantes e pigmentos sejam em torno de 780.000 t/ano, sendo consumidos cerca de 30.000 t/ano no Brasil (MARMITT; FREIBERGER; STULP, 2009). Diante disso, a Legislação Ambiental obriga que as empresas tratem o resíduo final antes do descarte no meio ambiente de forma a minimizar os efeitos ecológicos e toxicológicos

em corpos receptores (BANAT, 1996, FORNARI e ARAÚJO, 2002; CARNEIRO et al., 2004 apud PASCHOAL e TREMILIOSI FILHO, 2005).

Dentre as indústrias que mais produzem efluentes se destacam as indústrias alimentícias responsáveis pela produção de alimentos de consumo humano e animal. A maioria dos alimentos produzidos industrialmente possui aditivos em sua composição os quais proporcionam cor, sabor, cheiro e textura aos alimentos. Um dos aditivos mais utilizados é o caramelo, empregado na padronização de cor de alimentos e bebidas, tais como: cervejas, refrigerantes, sucos, molhos, sopas, biscoitos, pães, bolos, dentre outros (GUARALDO, 2010).

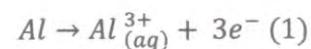
Os processos de tratamento de despejos líquidos mais utilizados incluem tratamentos biológicos auxiliados por micro-organismos, tratamentos físicos que utilizam decantação e filtração e, tratamentos químicos que fazem uso de processos de oxidação avançada e processos eletroquímicos (CHAKRABORTY, CHOWDHURY e das SAHA, 2011 apud FERREIRA). Os processos eletroquímicos são relativamente novos no tratamento de efluentes, baratos e eficazes na purificação de águas residuais industriais antes da descarga em sistemas de água ou a circulação de volta para os processos (MOLLAH et al, 2001, 2004; HOLT et al, 2005 apud SILLANPÄÄ; SÄRKKÄ; VEPSÄLÄINEN, 2015).

Entre várias técnicas de tratamentos eletroquímicos para efluentes industriais, a técnica de eletrofloculação tem atraído um interesse renovado na busca ou adições químicas de baixo custo e investimento de capital a um nível industrial. De acordo com Silva (2005 apud TETERICZ, 2011) a eletrofloculação (EF) é um tratamento eletroquímico estabelecido por meio da aplicação de corrente elétrica cedida por uma fonte externa. A corrente elétrica é transportada pelo conjunto eletrodo – eletrólito que podem estar dispostos paralelamente ou em série no reator cujo interior ocorrem reações de oxi-redução. (MOLLAH et al., 2004 apud FORNARI, 2007).

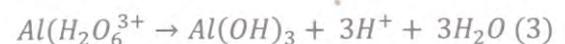
Diversos fatores são levados em consideração, como a condutividade do efluente, a resistividade do material e do meio, a diferença de potencial a ser aplicada

entre os eletrodos e a corrente gerada (CRESPILHO e REZENDE, 2004 apud FORNARI, 2007). Os fenômenos que envolvem o processo de EF são bastante complexos, há a formação de um agente coagulante por meio da dissolução do eletrodo de sacrifício (Fe ou Al), dessa forma as cargas superficiais são neutralizadas, ocorrendo a desestabilização dos colóides presentes na solução e consequente quebra de partículas (SILVA, 2002 apud CERQUEIRA et al., 2009).

Após, a aplicação do potencial elétrico entre os eletrodos alumínio do reator eletroquímico, ocorre a oxidação do metal no ânodo, e o cátion gerado na etapa anódica reage com moléculas de água, conforme as equações 1 e 2, respectivamente.

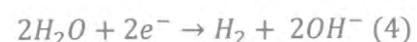


Na etapa de eletrofloculação, as partículas hidrolisadas se desestabilizam, favorecendo a formação dos hidróxidos de alumínio (eq. 3), responsáveis pela formação dos coagulantes e o crescimento dos flocos (RODRIGUES, 2008).

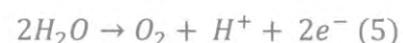


Na última etapa do processo ocorre a formação de microbolhas de oxigênio (O₂) no ânodo e hidrogênio (H₂) no cátodo. Os gases gerados aderem à superfície dos flocos e diminuem sua densidade levando-os até a superfície e, assim no fundo do reator, o efluente se encontra clarificado (TETERICZ, 2011).

Geração de hidrogênio em reações catódicas:



Geração de oxigênio no processo anódico:



MATERIAIS E MÉTODOS

Seguiu-se a Metodologia de Crespilho e Rezende (2004), onde o procedimento experimental consistiu em ensaios de eletrofloculação, composto por um reator eletroquímico em batelada de bancada, para tal foi utilizado uma caixa de vidro (1) com dimensões de 290 x 165 x 140 mm (comprimento, altura e largura).

Na montagem do sistema de eletrodos fixou-se 10 placas de alumínio (2), sendo 5 placas para o ânodo e as restantes para o cátodo, em uma barra rosqueada (3). A fixação das placas foi feita por porcas e fios de alumínio (4). O contato elétrico entre as placas e a fonte de tensão (5) é estabelecido por dois conectores sindal (6) (um para o ânodo e outro para o cátodo) colocados nas extremidades dos fios de alumínio envoltos nas placas. Os eletrodos de alumínio tinham dimensões de comprimento, largura e espessura: 110 x 110 x 3 mm respectivamente.

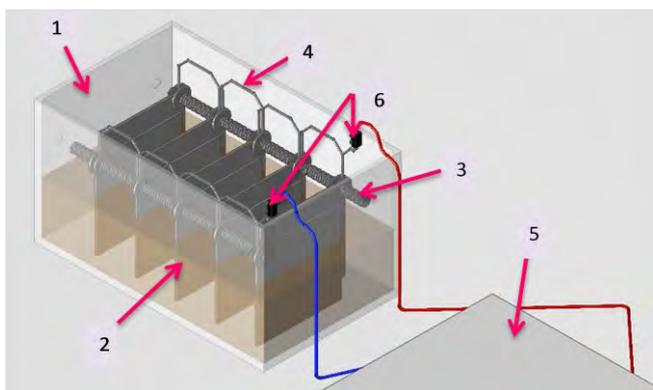


Figura 1. Reator eletroquímico em batelada de bancada

Para a configuração dos experimentos, realizou-se um planejamento fatorial fracionário do tipo 2^{5-1} , utilizando-se o software Statistica 6.0. Como variáveis dependentes (fatores) foram consideradas a tensão cujos níveis avaliados foram de 1 e 2 (V); a massa de NaCl (0,5 e 2,0 g); concentração de efluentes (5 e 7 %); distância entre os eletrodos (1 e 3 cm) e pH (4 e 7). Os efeitos dos fatores e suas interações sobre os resultados são melhor visualizados através do diagrama de Pareto. Este diagrama mostra os efeitos padronizados (valores absolutos calculados por meio da distribuição t de Student) de cada parâmetro. Os fatores são considerados relevantes se forem estatisticamente significativos; isso

ocorre quando o efeito padronizado de cada variável estiver abaixo do p-valor (probabilidade de significância) de 0,05, para 95% de confiança (RODRIGUES e IEMMA, 2005 apud RIBEIRO, COELHO, BARRETO, 2012).

Os experimentos foram realizados num reator em batelada, onde foram adicionados 2250mL da mistura água-efluente juntamente à quantidade de NaCl (Cloreto de Sódio) prevista para cada ensaio. Logo após a inserção foi realizada a homogeneização, e, posteriormente a medição do pH. Os ensaios de EF, na primeira parte do trabalho, tiveram duração de 2 horas. A tabela 1 mostra os valores das variáveis correspondentes para cada ensaio. As variáveis de resposta avaliadas foram os teores de cor (%) e sólidos totais (%).

Tabela 1
Matriz de Experimentos do planejamento fatorial fracionário

Ensaio	Potencial Elétrico (V)	Massa NaCl (g)	pH	Distância dos eletrodos (cm)	Concentração do efluente (%)
1	1,0	0,5	4,0	1,0	7,0
2	2,0	0,5	4,0	1,0	5,0
3	1,0	2,0	4,0	1,0	5,0
4	2,0	2,0	4,0	1,0	7,0
5	1,0	0,5	7,0	1,0	5,0
6	2,0	0,50	7,0	1,0	7,0
7	1,0	2,0	7,0	1,0	7,0
8	2,0	2,0	7,0	1,0	5,0
9	1,0	0,5	4,0	3,0	5,0
10	2,0	0,5	4,0	3,0	7,0
11	1,0	2,0	4,0	3,0	7,0
12	2,0	2,0	4,0	3,0	5,0
13	1,0	0,5	7,0	3,0	7,0
14	2,0	0,5	7,0	3,0	5,0
15	1,0	2,0	7,0	3,0	5,0
16	2,0	2,0	7,0	3,0	7,0

Na segunda etapa, foi realizado planejamento composto central para três fatores, de forma a buscar condições experimentais ótimas que maximizassem a redução de turbidez e cor (CALADO e MONTGOMERY, 2003 apud RIBEIRO, COELHO, BARRETO, 2012). Para esta última etapa, foi utilizado 1400mL de efluente bruto para cada ensaio.

MÉTODOS ANALÍTICOS

Na determinação de cor e turbidez foi utilizado o Espectrometro Hach, modelo 3900. O método adotado foi o Método 9000 com o uso de solução padrão de 1000 NTU (fabricantes Quims) e comprimento de onda de 580nm. Para a determinação da cor foi adotado o Método 120 na faixa de 15 a 255 Pt-Co. O teor de sólidos totais foi determinado por gravimetria de acordo com o método da ABNT/NBR 10664 (1989).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geralmente quando se emprega o planejamento fatorial fracionário é necessário se focar apenas nos efeitos principais e nas interações de primeira ordem a fim de delinear os fatores e seus níveis. Foi realizada a análise fatorial 2^{5-1} através do planejamento fatorial fracionário para obtenção dos melhores intervalos de valores para as variáveis referentes ao processo. No primeiro momento, realizou-se uma estimativa dos efeitos das variáveis independentes através do programa *Statistica 6.0*, o qual gerou um screen qualitativo e como resultado foi obtido o diagrama de Pareto para o teor de sólidos (%) e de cor (%).

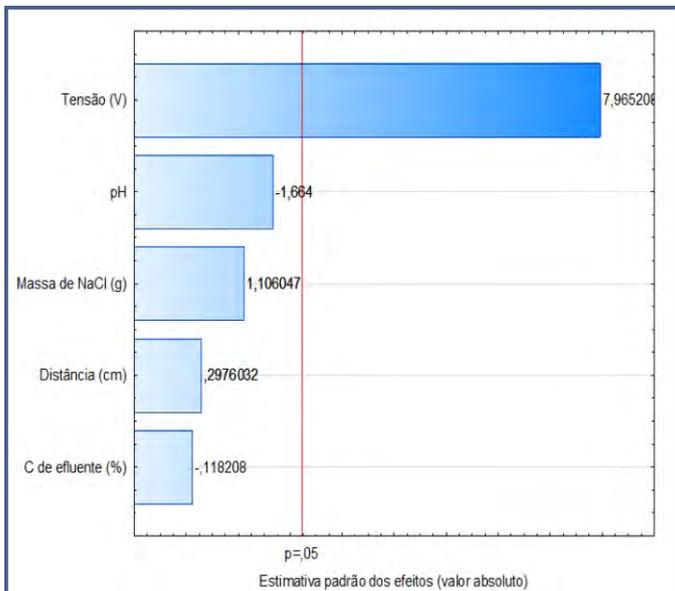


Figura 2. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados dos fatores em remoção de Sólidos Totais (%)

O diagrama de Pareto obtido para a remoção de Sólidos Totais (%) mostra que dentre os cinco parâmetros escolhidos para os ensaios, a mais significativa é a tensão (V), indicando o p – valor (probabilidade de significância)

em um intervalo de 95% de confiança. Logo abaixo da variável tensão, têm-se a concentração do efluente (%), seguido do pH, embora estas variáveis não estejam após a faixa de p – valor, elas indicam que dentro da faixa escolhida não houve significância para o processo. Porém, no caso de Sólidos Totais, quanto maior a concentração do efluente, maior vai ser a quantidade de sólidos para a remoção, conseqüentemente, pior para o processo. Quanto ao pH, pelos estudos realizados, o pH ideal para que ocorra a formação do agente coagulante fica em torno de 6,5 a 7, conforme Crespilho e Rezende (2004).

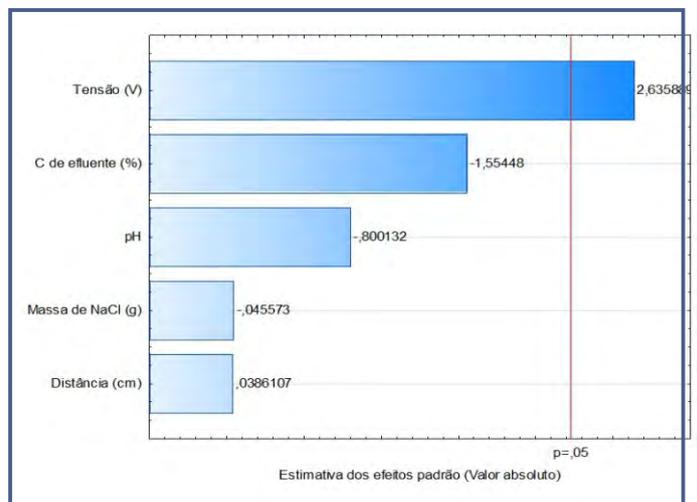


Figura 3. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados dos fatores em remoção de Cor (%)

Como resultado da remoção de cor (%), foi gerado o diagrama de Pareto, onde é possível a visualização dos parâmetros mais significativos para o processo de EF. A variável mais relevante para o tratamento é a tensão(V), pois a mesma ultrapassa a linha vermelha na vertical. Na ordem decrescente, os parâmetros pH e massa de NaCl, indicam que dentro do intervalo de valor escolhido para cada um, não houve significância para o processo. No entanto, no que se refere a cor do efluente, quanto maior seu pH, menor é a formação de bolhas, o que implica em menor remoção. Em relação a condutividade da solução, o NaCl é responsável por tornar o meio mais condutivo diminuindo o tempo de reação e aumentando a velocidade com que se forma os agentes coagulantes (hidróxidos de alumínio).

Dentre os 5 fatores selecionados para serem otimizados, foram escolhidos os 3 mais importantes para

o tratamento via eletrofloculação. Dessa forma, foi empregado como ferramenta para montagem das combinações dos experimentos, o programa *Statistica 6.0*, com o uso do planejamento composto central para 3 fatores ($k=3$). A tabela 2 mostra a matriz de experimento obtido para a segunda parte do trabalho.

Tabela 2
Matriz de Experimentos do planejamento composto central

Ensaio	Potencial Elétrico (V)	Massa NaCl (g)	pH
1	1,0000	1,0000	6,0000
2	0,5000	1,5000	4,0000
3	0,5000	1,5000	4,0000
4	1,5000	1,5000	4,0000
5	0,5000	0,5000	8,0000
6	1,5000	0,5000	8,0000
7	0,5000	1,5000	8,0000
8	1,5000	1,5000	8,0000
9	1,0000	1,5000	2,6364
10	1,0000	1,0000	9,3635
11	1,0000	0,1591	6,0000
12	1,0000	1,8408	6,0000
13	0,1591	1,0000	6,0000
14	1,8408	1,0000	6,0000
15 (C)	1,0000	1,0000	6,0000
16 (C)	1,0000	1,0000	6,0000
17 (C)	1,0000	1,0000	6,0000

Conhecidas as condições, dentre todos os fatores considerados, que minimizam ou maximizam a eficiência, um segundo tipo de informação pode ser extraída do

conjunto de dados experimentais coletados: a influência individual de cada um dos parâmetros envolvidos no processo, assim como a influência de dois ou mais tomados conjuntamente, levando em conta as interações existentes entre eles.

Estimaram-se os efeitos dos parâmetros que permitem quantificar a influência exercida por cada um destes sobre a variável dependente porcentagem de remoção de cor e de turbidez. A partir desta análise são determinados os coeficientes do modelo matemático que melhor descreve a resposta do sistema à variação dos parâmetros no intervalo dos níveis analisados.

Os efeitos das interações existentes de cada variável podem ser melhor visualizados por meio do Diagrama de Pareto. Um diagrama deste tipo, referente à remoção de turbidez e cor é apresentado na Figura 4 e Figura 5, respectivamente. Em cada diagrama obtido, observa-se que os fatores que mais afetam a eficiência do tratamento, em ordem decrescente de intensidade do efeito é o pH seguido da tensão (V) aplicada apresentam valores significativos, pois ambos ficaram com os valores abaixo do limite tolerado ($p \geq 0,05$). A interação entre dois fatores, tensão e pH, - 1Lby2L – bem como a tensão linear, -(1) Tensão (V)(L) – e a massa de sal quadrática - mNaCl (Q) -, ficaram abaixo do limite tolerado do intervalo de confiança, razão pela qual não são atribuídas significância estatística. Com isso, podemos observar que se trata de fatores independentes, sem interação entre eles, onde se aumentar ou diminuir a tensão não obrigatoriamente, deve-se aumentar ou diminuir o pH e vice-versa.

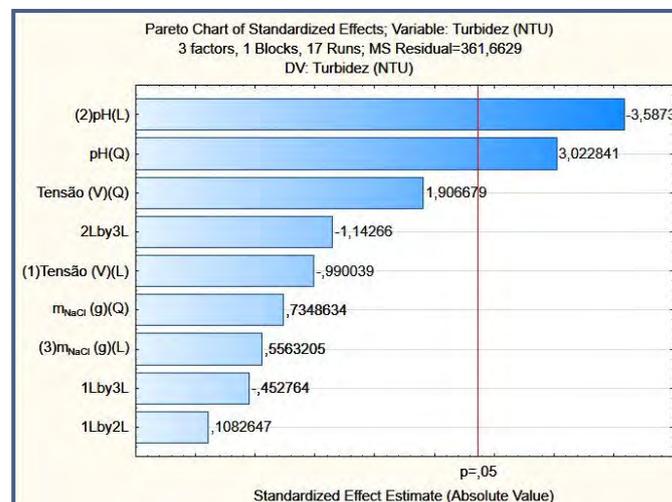


Figura 4. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados dos fatores em remoção de turbidez

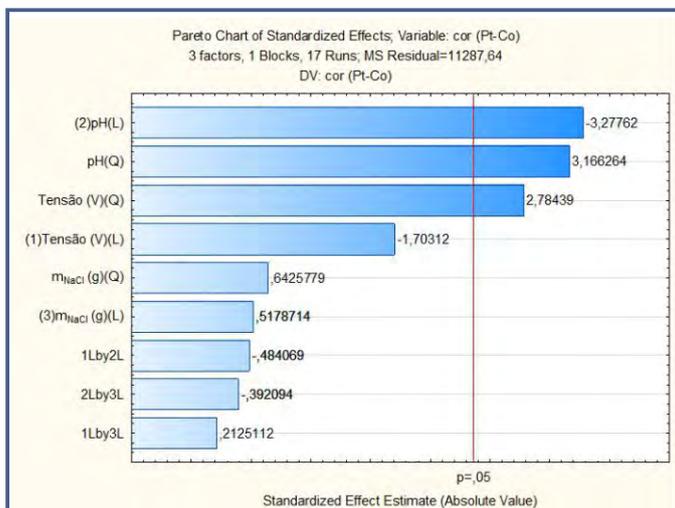


Figura 5. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados dos fatores em remoção de cor

A metodologia da superfície de resposta (RSM) é uma ferramenta estatística que permite reproduzir um modelo matemático otimizado e robusto (BARROS NETO 2007; RODRIGUES e IEMMA, 2005). Através da análise das superfícies é possível investigar a influência de determinadas variáveis sobre um processo, as interações entre elas, bem como obter o valor das variáveis que maximizem as respostas do processo. As superfícies de resposta constituem representações gráficas do modelo matemático deduzido, e facilitam tanto a interpretação dos resultados quanto a determinação das condições ótimas do tratamento. A projeção da superfície de resposta correspondente aos experimentos para remoção de turbidez é representada na figura 6 e para remoção de cor, na figura 7.

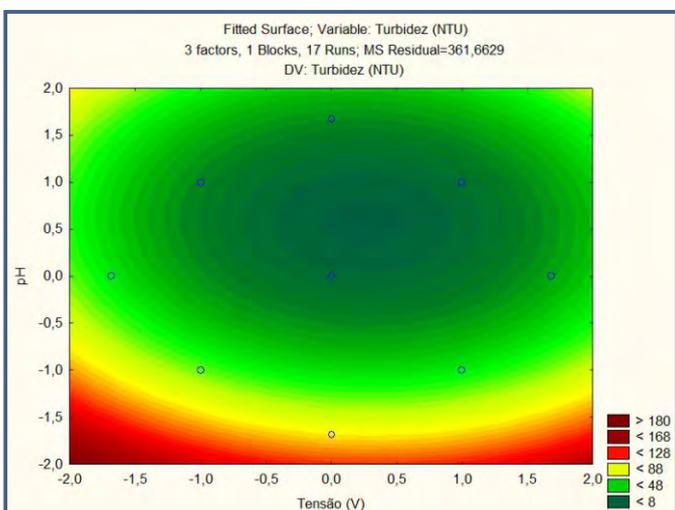


Figura 6. Projeção da superfície de resposta para os experimentos com remoção de turbidez (NTU)

Os melhores resultados para Turbidez estão na região em verde (figura 6), na faixa de 48 a 8 NTU valor de turbidez, ou seja, quanto menor o valor desta, maior a eficiência do processo, pois permite uma maior remoção.

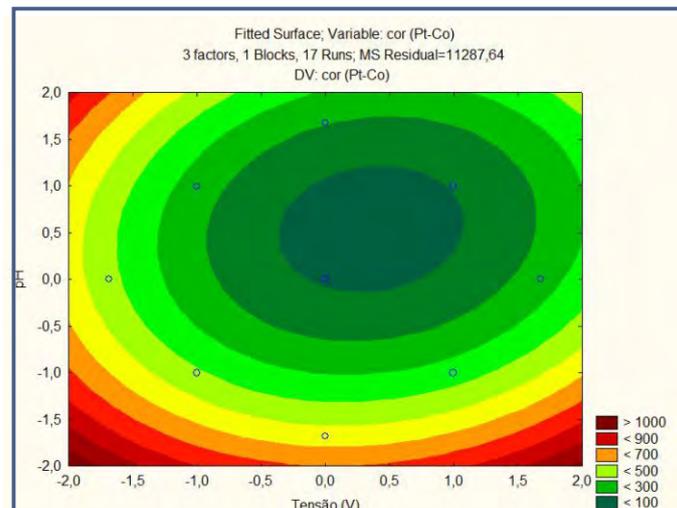


Figura 7. Projeção da superfície de resposta para os experimentos com remoção de cor (Pt-Co)

Para cor, a região em verde escuro que corresponde a valores menores que 100 Pt-Co, representam uma maior remoção de cor (figura 7) do efluente final. Os gráficos da figura 6 e 7, estão com valores codificados para pH e tensão, é necessário utilizar a seguinte equação para que as variáveis sejam decodificadas para os valores experimentais dos níveis.

$$x_i = \frac{(z_i - \bar{z})}{\frac{\Delta z}{2}} \quad (7)$$

Onde:

x_i é o valor codificado do planejamento composto central,

z_i o valor experimental do nível, \bar{z} o valor médio entre os níveis superior (+) e inferior (-),

e Δz é a diferença entre os níveis (+) e (-)

A partir desta análise são determinados os coeficientes do modelo matemático que melhor descreve a resposta do sistema à variação dos parâmetros no intervalo dos níveis analisados, levando em conta apenas os parâmetros significativos. Olhando a figura 5, pode-se visualizar as regiões ótimas para remoção e o valor

codificado correspondente para tensão de 0,3 e para o pH (0,5). Tais pontos correspondem aos três pontos centrais que se constituem parte do planejamento. No gráfico, o valor da variável massa de NaCl não aparece, mas se tem o valor decodificado para essa região que é de 0,5 g. Através da equação 7, pode-se obter o valor codificado para a variável, correspondendo a (-1,0). Os valores codificados das variáveis são extraídos diretamente das Figuras (5) e Figura (6) e substituídos nas equações (8) para remoção de turbidez e (9), para remoção de cor, respectivamente. Em relação a remoção de cor, os valores codificados para a tensão é de 0,4, pH 0,5 e massa de NaCl é igual a -1,0. Nas equações (8) e (9), as variáveis são T (tensão), pH (potencial hidrogeniônico) e m (massa de NaCl).

$$Turbidez = 13,0860 - 11,0945T + 21,8494T^2 - 39,9868pH + 43,6399 pH^2 + 6,2010m + 1,4211m^2 + 1,6692T.pH - 6,9808T.m - 17,4735pH = 13,70 NTU \quad (8)$$

$$Cor = 90,019 - 106,622T + 78,255T^2 - 204,102pH + 202,702^2 + 32,249m - 41,695T.pH + 18,305T.m = 33,497pH.m = 74,9138 \quad (Pt - Co) \quad (9)$$

Em seguida, foi possível obter a porcentagem de remoção de turbidez na região ótima para o sistema, em relação ao efluente bruto, por meio da equação a seguir, oriunda de uma regra de três simples:

$$\%Remoção de Turbidez = 100 - \frac{Turbidez_x * 100}{Turbidez_{E.B.}} \quad (10)$$

$$\%Remoção de Turbidez = 99,57\%$$

Onde $Turbidez_x$ é o valor de turbidez da amostra tratada de cada experimento (NTU) e $Turbidez_{E.B.}$ é a turbidez do efluente bruto (NTU). O valor da turbidez no efluente bruto é de 68,8 NTU.

Para saber a porcentagem de remoção de cor, utiliza-se a mesma equação, substituindo a $Turbidez_{E.B.}$ e $Turbidez_x$ por $Cor_{E.B.}$ e Cor_x , respectivamente. O valor obtido para Cor do efluente bruto é de 3215 Pt-Co.

$$\%Remoção de Cor = 100 - \frac{Cor_x * 100}{Cor_{E.B.}} \quad (11)$$

$$\%Remoção de Cor = 97,66\%$$

A partir da Tabela 3, podem-se extrair dados para a obtenção da porcentagem de variação explicada e da porcentagem máxima de explicação, em ambas as equações. Substituindo os valores da tabela acima, nas equações 12 e 13, têm-se que o coeficiente de correlação R^2 , ou a porcentagem de variação explicada, correspondente à equação (8) vale 0,81, o valor ajustado deste coeficiente é de 0,764 e a máxima porcentagem de explicação é 81,55%; para a equação (9), o coeficiente de correlação vale 0,82, sendo o ajuste do mesmo de 0,8145 e a máxima porcentagem de explicação 82,45%.

$$\% de variação explicada = \frac{regressão}{total} \quad (12)$$

$$\% de variação explicável = \frac{total - erro puro}{total} \quad (13)$$

Tabela 3
Tabela de análise da variância para o ajuste das equações (8) e (9).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	
	% Remoção de turbidez	% Remoção de Cor
Regressão	10486,17	367251,8
Resíduos	3233,39	82931,3
Falta de ajuste	702,35	3917,8
Erro puro	2531,64	79013,5
Total	13719,56	450183,1
% de variação explicada	76,4	81,45
%variação explicável	81,55	82,45
R^2	0,81	0,82

Isto significa que o modelo deduzido para remoção de turbidez é capaz de explicar 81% do comportamento da variável de resposta dentro do intervalo de variação dos fatores adotados. Enquanto o modelo deduzido para remoção de cor é capaz de explicar 82% o comportamento da variável resposta. Apesar destes valores estarem não tão perto de 1, possuem uma alta porcentagem máxima de explicação, diante dessas análises, desta forma vê-se que se trata de dois modelos satisfatórios.

CONCLUSÕES

Desenvolveu-se um reator eletroquímico acoplado a um sistema em paralelo com eletrodos de alumínio para execução dos ensaios de eletrofloculação. A primeira parte consistiu na elaboração de combinações de experimentos através do planejamento fatorial fracionário, objetivando a diminuição do número total de ensaios e dessa forma, verificar as variáveis mais relevantes. Na execução dos ensaios, percebeu-se a geração do agente coagulante e a formação dos flocos do material particulado e posterior flotação dos contaminantes. Além disso, é importante ressaltar que na EF não são gerados subprodutos o que poderia ocasionar danos ao meio ambiente e nos corpos receptores.

Inicialmente, avaliaram-se a tensão (V), massa (g) de NaCl, concentração do efluente (%), pH e distância dos eletrodos (cm) para a remoção de cor (%) e sólidos totais (%). Com o resultado das análises foram selecionadas a tensão, pH e massa de NaCl para a otimização do tratamento.

Utilizando-se as três variáveis selecionadas buscou-se maximizar a eficiência da eletrofloculação do efluente, correspondentes a maior taxa de remoção de turbidez foi de 99,57% com os valores de 3,97 V, 0,5 g de NaCl e pH 7,0. E a maior taxa de remoção para cor foi de 97,64% com os valores de 4,05 V para tensão, massa de NaCl e pH constantes. Diante dos modelos deduzidos para explicar a remoção de cor e turbidez, a análise de variância permite dizer que o modelo matemático obtido é capaz de explicar 82% do comportamento da variável resposta dentro do intervalo de variação dos fatores adotados frente à remoção de cor e 81%, para a turbidez.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à FAPEAM pela bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

ARCHELA, E. et al. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos e urbano. s.l, v.12, nº 1, p. 517 - 525, jun, 2003.
BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, da CONAMA.

MARMITT, S.; FREIBERGER, G.; STULP, S. Avaliação da degradação de corantes por processos oxidativos avançados. Rev. Destaques Acadêmicos, v.1, nº 4, p. 33–41 Univates, 2009.
PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação de corante índigo Blue a partir de efluentes industriais. Química Nova, v. 28, nº5, p. 766-772, 2005.

FERREIRA, F. T. Adsorção de corante amarelo Tartrazina utilizando Carvão Ativado e Casca de Arroz. 43 f. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química – Universidade do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2013.

GUARALDO, T. T. Avaliação da performance de eletrodos de filmes de Ti/TiO₂ com diferentes tamanhos de nanopartículas na oxidação fotoeletrocatalítica de Índigo Carmim. 104 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química de Araraquara, Araraquara, 2010.

TETERICZ, A. M. Tratamento de Efluente do Herbicida Atrazina pelo Processo de Eletrofloculação. 2011, 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental).- Faculdade Dinâmica de Cataratas – Universidade Dinâmica de Cataratas, Foz do Iguaçu, 2011.

FORNARI, M. M. T. Aplicação da Técnica de Eletrofloculação no Tratamento de Efluentes de Curtume, 2007, 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Desenvolvimento de Processos). – Centro de Engenharias e Ciências Exatas – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007.

CERQUEIRA, A. A. et al. Gestão de Águas de Produção: Histórico, Políticas Ambientais e Alternativa Tecnológica. Revista UNIARA, v 12, n 2, p. 21-36, dez. 2009.

RODRIGUEZ, B. M. Utilização da eletrofloculação para tratamento de água de produção, 2008, 108 f. Dissertação (Mestrado em Química Ambiental). Centro de Tecnologias e Ciências – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

RIBEIRO, B.D., COELHO, M. A. Z., BARRETO, D. W. Obtenção de extratos de guaraná ricos em cafeína por processo enzimático e adsorção de taninos. Braz. J. Food Technol., v 15, n, 3, p. 261 – 270, set. 2012.

ABNT –ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS,NBR 10664: Águas – Determinação de resíduos (sólidos) – Método gravimétrico. 1989

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. Eletroflotação: Princípios e Aplicações. 1. ed. São Carlos: Rima, 2004.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência ena indústria. 3.ed. Campinas: Unicamp, 2007.

SILLANPÄÄ, M.; SÄRKKÄ, H.; VERSÄLÄINEN. NOM Removal by Electrochemical Methods. In. SILLANPÄÄ, M. Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods. Butterworth-Heinemann, 2015. 81–111.

Degradação de rutina em sistemas-modelo de caldo de cana-de-açúcar pela ação de peróxido de hidrogênio

Rutin degradation in sugarcane juice model systems by hydrogen peroxide

Juliana Lorenz Mandro, Natasha Linhares de Lima Braga, Michelle Gimenes Catelan, Antonio Sampaio Baptista, Juliana Aparecida de Souza-Sartori, Nathália Torres Corrêa, Ana Laura Bodoni da Rocha, Roberta Bergamin Lima, Claudio Lima de Aguiar*

*Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo
* claguiar@usp.br*

Submetido em 19/01/2015; Versão revisada em 03/03/2015; Aceito em 05/04/2015

Resumo

O cenário industrial atual impõe barreiras quanto à aceitação internacional do açúcar cristal, devido ao uso da sulfitação como método de clarificação. Assim, tendo em vista a problemática e a representatividade do açúcar na economia, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi aplicado como reagente alternativo ao dióxido de enxofre para obter açúcar com menor cor ICUMSA e verificar a degradação do composto pigmentoso, rutina (pigmento semelhante aos do caldo), com a utilização do H_2O_2 em diferente concentração. Houve redução significativa de cor ICUMSA (16,1%) na concentração de 0,15% (v/v) de H_2O_2 . A absorção máxima (de 200 a 800 nm) da rutina aumentou com o tempo de reação, e notou-se maior intensidade na peroxidação no tempo de 0 à 30 minutos, visto que o valor de absorção foram divergentes. Conclui-se que a peroxidação é eficiente na redução de cor, mas com a dose adequada.

Palavras-chave: açúcar, rutina, peróxido de hidrogênio

Abstract

The current industrial scenario imposes barriers on international acceptance of crystal sugar, due to the use of sulfiting as clarification method. Thus, in view of the problems and representability of sugar on the economy, hydrogen peroxide (H_2O_2) was applied as an alternative reagent to sulfur dioxide for lower ICUMSA sugar color and check the degradation of the pigmentous compound, rutin (similar pigment as the broth) with the use of H_2O_2 in different amounts. There was a significant reduction of ICUMSA color (16.1%) at the concentration of 0.15% (v / v) of H_2O_2 . The maximum absorption (from 200 800 nm) of rutin increased with the reaction time and higher intensity peroxidation was noted in time from 0 to 30 minutes since the absorption value was different. It follows that the peroxidation is effective in color reduction, but with the appropriate dose.

Key words: sugar, rutin, hydrogen peroxide.

Introdução

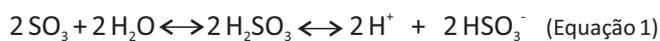
O mercado de cana-de-açúcar, principalmente no setor alimentício é muito promissor, devido à grande demanda de açúcar no mercado mundial. Dentre os açúcares advindos da cana, o açúcar cristal branco que é produzido a partir da clarificação do caldo de cana é o mais almejado pelo mercado doméstico.

No Brasil, os métodos de clarificação, atualmente,

empregados são: sulfitação, calagem, fosfatação e carbonatação, sendo destes a sulfitação o principal método de clarificação do caldo usado pelas usinas brasileiras, isto se deve a sua maior eficiência e ao baixo custo do insumo enxofre, que é queimado nos fornos para obtenção do dióxido de enxofre. Consiste, basicamente, na adição de dióxido de enxofre gasoso (SO_2) ao caldo misto, pré-aquecido a temperatura de

60°C, até atingir o valor de pH entre 3,8 e 4,2 (aproximadamente 150 a 300 g de enxofre por tonelada de cana) e posterior alcalinização com leite de cal até pH 7,0 - 7,2 (HONIG, 1953). Sendo os principais efeitos: 1º Eliminar as matérias corantes (propriedade comum a todos os ácidos); 2º Transformar em compostos ferrosos incolores os sais férricos que o contato com as moendas, gamelões e tubos possa ter formado. (HUGOT, 1977).

As reações que ocorrem durante o processo de sulfitação quando o gás é passado em contra-corrente pelo caldo, está detalhado abaixo na equação 1 segundo Delgado e César (1990).



Depois que o caldo sulfitado é neutralizado, há a formação de sulfito de cálcio, composto pouco solúvel que adsorve compostos coloridos e outras impurezas. O caldo é aquecido à temperatura de 100 - 105°C e conduzido aos sedimentadores para que os compostos precipitados sejam removidos (DELGADO e CESAR, 1990).

Entretanto quando a queima do enxofre não é conduzida de maneira correta e apropriada, pode causar problemas de natureza ambiental, além de problemas de processo e de manutenção, tais como: emissão de gases tóxicos para a atmosfera, chuva ácida, etc.; produção de gás sulfúrico e posteriormente ácido sulfúrico, responsável por severa corrosão em equipamentos e tubulação; deposição do material não queimado nas tubulações e equipamentos, causando entupimentos. A dispersão ineficiente do gás no caldo pode originar outros problemas, como: inversão da sacarose, devido a existência de zonas com pH muito baixo onde o gás não foi misturado ao caldo de maneira eficiente; risco de adição excessiva de sulfito, visando compensar as deficiências de processo e obtenção do mesmo efeito descolorante, favorecendo assim a inversão e o aumento do teor de cinzas e sulfitos no açúcar, além do aumento de depósitos em aquecedores, evaporadores e vácuos (ENGENHO NOVO, 2008).

Frente a isso, o competitivo mercado mundial de

açúcar (COSTA e BURNQUIST, 2006), e enfatizado-se também a presente preocupação existente de países com a quantidade de sulfito inserida em alimentos, uma vez que Segundo a USDA (1998) 1 em cada 100 pessoas é sensível aos sulfitos e 5% das pessoas que tem asma, também podem sofrer reações após a sua ingestão, podendo essas pessoas asmáticas serem induzidas a terem episódios de asma ou broncoespasmos após a ingestão de alimentos com sulfito. Assim como em quaisquer negócios, é necessário que haja investimentos e investigações em novas tecnologias e técnicas a fim de produzir um produto de melhor qualidade a um custo menor (TOFIK et al., 1985), conseqüentemente melhorando a eficiência industrial do setor. O processo de clarificação do açúcar tem o intuito de melhorar a qualidade do açúcar obtido em refinarias (OLIVEIRA et al., 2002; KOBELITZ, 1998). Segundo MORENO et al. (2005) e ARAÚJO (2007), nesse sentido, novas tecnologias vem sendo desenvolvidas com o objetivo de melhorar a eficiência industrial, bem como, melhorar a qualidade tanto da matéria-prima e suas propriedades físico-químicas durante o processo de clarificação quanto dos produtos derivados da cana-de-açúcar.

Dentre as opções tecnológicas, o uso de agentes oxidantes é uma das propostas de pesquisas científicas feitas no país (OKUNO e TAMAKI, 2002), e dentre os mesmo anteriormente citados o peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Através de catálise, H_2O_2 pode ser convertido em radical hidroxila (OH) com reatividade inferior apenas ao flúor (SCHUMB et al., 1955; EVERSE et al., 1991). Os radicais hidroxilas destacam-se por possuir a capacidade de degradar diversos compostos orgânicos e reagir de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido (HUANG et al., 1993). O estudo das velocidades das reações permite tanto o aproveitamento das reações como se apresentam na natureza, como também buscam alterações em suas velocidades para um melhor aproveitamento. Tais reações apresentam uma ordem, que é igual ao valor do expoente ao qual os reagentes estão elevados e expressos na equação da lei da velocidade (FONSECA, 2001).

No tratamento do caldo com H_2O_2 , há reduções significativas nos teores de aminoácidos, açúcares redutores, amido e polifenóis, quando comparado com os tratamentos convencionais. Ocorre ainda diminuição nos teores de cinza e de viscosidade, e aumento na pureza do xarope pela remoção dos não-açúcares (MADSEN et al., 1978; MANE et al., 2000).

O peróxido de hidrogênio atua nos compostos coloridos, tais quais, as melanoidinas, as melaninas, os caramelos, o amido, os aminoácidos e os polifenóis, os quais são formados durante o processo de obtenção do açúcar, transmitindo cor ao caldo e ao xarope, o que reflete na tonalidade da cor do açúcar final. A cor do açúcar tratado por peroxidação permanece sem sofrer alterações por muito tempo de armazenamento, isto se deve as reações irreversíveis na destruição das substâncias corantes pelo peróxido. Há uma diminuição da quantidade de água doce e de efluentes gerados durante a fabricação do açúcar (MANE et al., 2000).

Segundo a ANVISA (2012) apud JECFA (2004), quando o H_2O_2 é utilizado na tecnologia de alimentos, é assegurado uma dosagem tal, que garanta a segurança e qualidade dos produtos:

“Pequenos resíduos de peróxido de hidrogênio em alimentos (os quais foram tratados com soluções de lavagem antimicrobianas), prontos para consumo, não apresentam preocupação quanto à segurança”.

Em contraste com o método da sulfitação em que são gerados produtos tóxicos em sua decomposição, com o peróxido de hidrogênio isso não ocorre, já que o produto gerado é a água, o que se torna um atrativo, visto as crescentes preocupações com o meio-ambiente, porém os estudos do H_2O_2 em caldo de cana ainda são esparsos, objetivando a criação de novos trabalhos na busca por respostas.

Diante deste cenário foi avaliada a eficiência na clarificação do caldo de cana por meio de processos oxidativos, utilizando o peróxido de hidrogênio para a

redução da cor ICUMSA presente no caldo, em adjunto com um sistema-modelo analisando-se a cinética de degradação da rutina (pigmento presente no caldo) que é um flavonóide da classe dos flavonóis, assim como a quercetina e a miricetina, com coloração amarelo claro (ACKER et al., 1996), onde segundo GENG et al. (2008) tem a estrutura molecular formada por quercetina ligada a um dissacarídeo (Figura 1), que na presença de H_2O_2 é modificada.

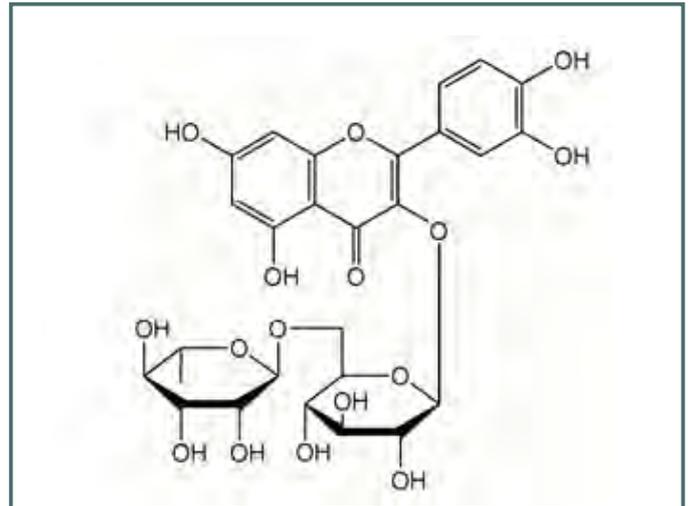


Figura 1: Fórmula estrutural da rutina

MATERIAL E MÉTODOS Excell

Caldo de cana-de-açúcar

O caldo foi obtido pela moagem da cana-de-açúcar em moenda em escala piloto da ESALQ/USP e passado em peneiras com algodão. O produto foi acondicionado em recipientes plásticos de 10 L, sendo em seguida mantido em freezer a $-18 \pm 2^\circ C$.

Foram realizadas análises tecnológicas do caldo como turbidez, leitura direta em turbidímetro Tecpon, Mod. TB1000, e pH, leitura direta em potenciômetro digital. Para os ensaios da decomposição catalítica de compostos pigmentosos do caldo por peroxidação em diferentes condições reacionais, foi utilizado sistema de coleta de dados através de software específico UV DATA MANAGER (SHIMADZU) e KINETICS PROGRAM PACK FOR UVMINI 1240 (SHIMADZU), acoplado a microcomputador. Os dados foram coletados ao longo de períodos pré-determinados de tempo reacional e analisados em excel.

O caldo de cana-de-açúcar bruto a ser utilizado nos ensaios foi colocado em centrífuga adicionado de mistura clarificante à base de alumínio, aproximadamente 0,3 g para 40 mL de caldo, a uma rotação de 3000 rpm por vinte minutos. Posteriormente passou-se o caldo por papel filtro, para que a leitura em espectrofotômetro fosse possibilitada. Foram utilizadas três diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio (0,05; 0,10 e 0,15%) em 40 mL de caldo de cana-de-açúcar, ou seja, 0,02 mL, 0,04 mL e 0,06 mL de peróxido de hidrogênio em 40 mL de caldo. Para leitura em espectrofotômetro, foram utilizados 15 mL da mistura de caldo com peróxido, sendo programado para um tempo de 20 minutos. O restante foi utilizado para as análises de pH e turbidez, sendo analisadas no tempo inicial da reação, após 10 minutos e no final da reação (20 minutos).

Perfil e cinética de degradação da rutina

Foram realizados ensaios com rutina e H_2O_2 a fim de verificar a cinética da degradação da rutina pelo H_2O_2 com o tempo. Sendo realizados 3 ensaios com diferentes quantidades de H_2O_2 em solução de rutina 0,01%: ensaio 1 – 5 mM de H_2O_2 ; ensaio 2 – 10 mM de H_2O_2 ; e ensaio 3 – 20 mM de H_2O_2 .

Para cada um dos ensaios, foram realizadas 3 repetições e os dados trabalhados foram de acordo com a média da triplicata. Foi realizada uma diluição de 0,025g de rutina com água Milli-Q em frasco de Erlenmeyer de 250mL para cada ensaio, sendo que a solução foi de 0,01%. O pH da solução de rutina 0,01% foi ajustado para pH 3,5 ($\pm 0,05$). Utilizou-se solução de HCl 1,3N. A média do pH original era de 5,72.

Utilizou-se o espectrofotômetro para fazer a leitura em varredura, de 200 à 600 nm, da solução. Utilizou-se o modo scanning no equipamento. A leitura foi realizada antes da adição do peróxido de hidrogênio, para fins de controle, e logo em seguida, adicionou-se o peróxido de hidrogênio nas quantidades respectivas para cada ensaio e fez-se a leitura novamente. Em seguida, o balão de Erlenmeyer foi encaminhado para banho maria à 50°C com agitação de 100 rpm. Retirou-se amostras da

solução e fez-se a leitura em varredura no espectrofotômetro nos tempos de: 10-30-60-120-180-240 min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No caldo de Cana para a concentração de 0,05% de peróxido de hidrogênio, nota-se uma redução nos valores de pH durante o tempo reacional (de 9,75 para 9,24). Para os valores de turbidez houve pequena oscilação, apresentando uma pequena redução no tempo de 10 minutos (de 28,67 NTU do valor inicial para 22,67 NTU), e depois um discreto aumento (24 NTU) no final da reação. A turbidez de uma solução tem como definição geral a redução da sua transparência devido à presença de material em suspensão (CALDAS, 2005). A medida da turbidez fornece uma idéia da eficiência da separação do material insolúvel e coloidal presente no caldo de cana-de-açúcar. Para a concentração de 0,10% de peróxido de hidrogênio, os valores de pH também apresentaram diminuição (de 9,72 para 9,27). Os valores de turbidez mantiveram-se dentro de uma mesma faixa (22,0 a 23,0 NTU), não apresentando alterações significativas. Para a concentração de 0,15% de peróxido, os valores de pH também apresentaram redução (de 9,47 para 8,91). Os valores de turbidez apresentaram discreto aumento (de 20,77 NTU para 22,27 NTU).

Os valores de absorvância obtidos em leitura através do espectrofotômetro demonstraram que a concentração de 0,15% apresentou maior redução nos valores de absorvância (16,1%), ou seja, uma redução mais significativa de cor quando comparada às outras concentrações (14,6% para a concentração de 0,05% de H_2O_2 e 11,9% para a concentração de 0,10%), como se observa na Figura 1.

Quanto à cinética de degradação da rutina, levando em consideração que a mesma estuda a velocidade que ocorre às reações químicas, observou-se na Figura 2 que os picos de intensidade de absorvância ocorreram nos comprimentos de onda de 250 e 350nm, sendo o de 250 nm o de maior intensidade. A partir dos resultados obtidos, os dados foram trabalhados a fim de demonstrar a variação na taxa de absorvância da rutina

nos comprimentos de onda específicos de 250 e 350nm com o passar do tempo e nas diferente concentração de peróxido de hidrogênio.

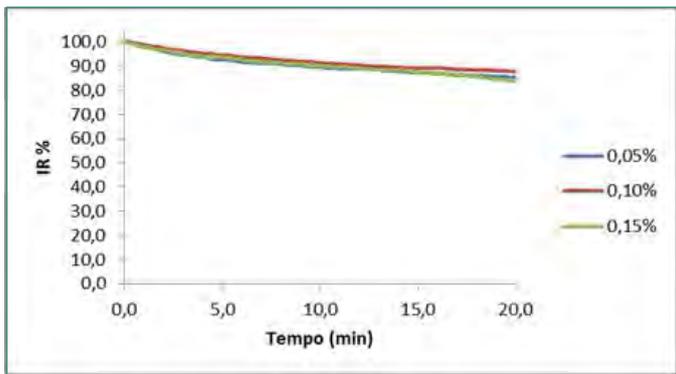


Figura 2: Índice relativo (%) dos valores de absorvância durante os tempos reacionais do H₂O₂ com o caldo de cana-de-açúcar

Pode ser observado que nas 3 diferente concentração de H₂O₂ (Figura 3), a taxa de absorvância da rutina tendeu à aumentar no decorrer do tempo, denotando que a rutina não é degradada devido o tempo de peroxidação, já que sua taxa de absorvância não diminuiu durante a reação no tempo.

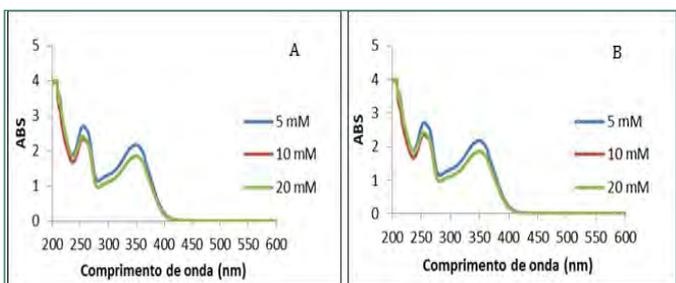


Figura 3: Taxa de absorvância durante *scanning* das soluções no tempo de 0 min (A) e em 240 min (B).

Entretanto, ao comparar-se a intensidade na taxa de absorvância (Figura 4) da rutina entre as 3 diferentes quantidades de H₂O₂, constata-se que essa taxa de absorvância é menor conforme aumenta-se a quantidade de H₂O₂ na solução, sendo observado maior divergência entre a concentração de 5mM das demais 10mM e 20mM que tiveram uma menor diferença entre si, não seguindo a proporção de mudança do primeiro para os demais, indicando em geral que o H₂O₂ foi eficiente na degradação da rutina devido sua quantidade na solução, e não devido o tempo de reação do H₂O₂ com a rutina. Portanto, foi possível observar que a degradação da rutina esta interligada com a quantidade de H₂O₂ aplicada na solução, quanto mais H₂O₂ presente, maior a degradação e consequentemente menor a taxa de absorvância.

Segundo Rein (2007) cor é termo genérico usado para uma vasta gama de componentes que contribuem para a cor do material. A maioria destes compostos são complexos e não são fáceis de quantificar e então a cor é mensurada como efeito total de todos os corantes na absorção de luz. Ou seja, quanto menor a absorvância apresenta menor será a cor presente no material.

A partir dos resultados obtidos acima, determinou-se a cinética de degradação da rutina através da absorvância somente para a dosagem de 20 mM de H₂O₂, pois foi à dose em que ocorreu o maior efeito sobre o valor da absorvância.

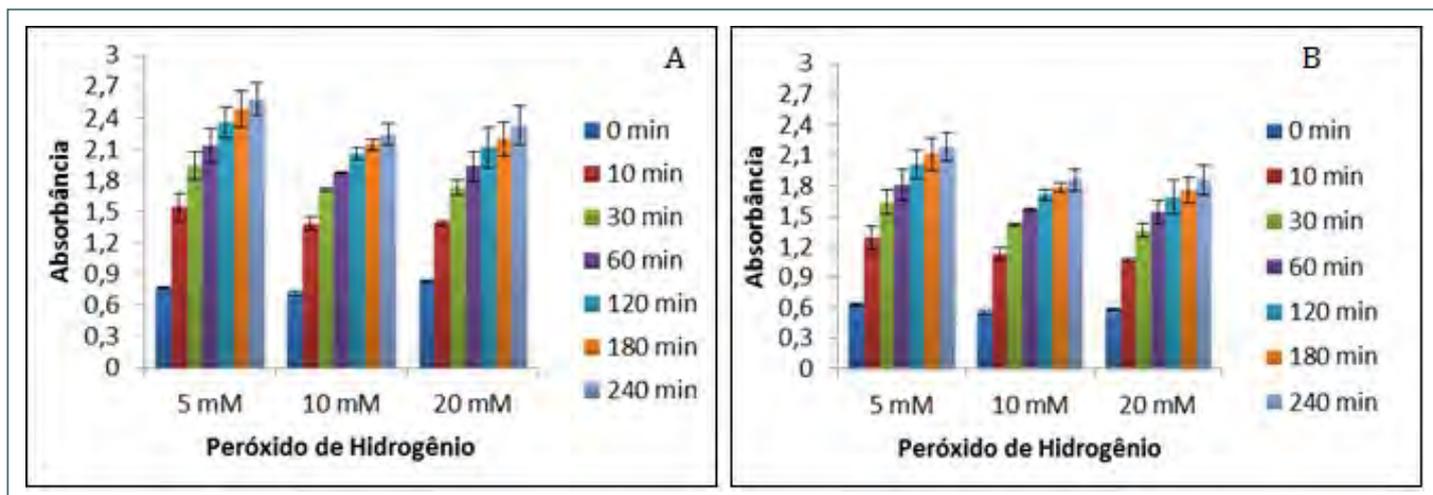


Figura 4: valores de absorvância de soluções de rutina à 250 nm (A) e 350 nm (B) como função do tempo para as diferentes concentrações de H₂O₂.

Observa-se no gráfico (Figura 5), que a cinética da degradação da rutina não apresentou grandes divergências entre as diferentes concentrações de H₂O₂, apresentando comportamentos similares de cinética de degradação nas quantidades de 5, 10 e 20 mM. Nota-se que o comportamento da cinética de degradação nos comprimentos de onda de 250 e 350 nm também apresentou mínima diferença. Denotando que a cinética da degradação manteve-se constante, ou seja, sem diferenças significativas no seu comportamento entre as diferentes quantidades de H₂O₂ e de comprimento de onda.

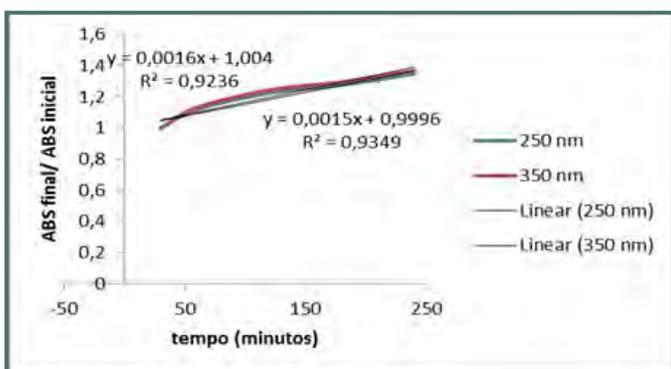


Figura 5: Cinética da degradação da rutina com peróxido de hidrogênio a 20 mM.

CONCLUSÃO

Diante dos resultados, conclui-se que a utilização do peróxido de hidrogênio na degradação de compostos pigmentos, é uma alternativa viável, visto que de maneira geral provoca redução nos valores de absorvância, como fora demonstrado nesse trabalho, isso desde que se tenha a dose adequada de H₂O₂ a ser utilizada, uma vez que foi comprovado no sistema-modelo que os resultados favoreceram o fator volume de H₂O₂ aplicado e não mostraram valores muito significativos com relação ao tempo reacional, mostrando que as maiores doses de H₂O₂ utilizadas, provocaram menores taxas de absorvância, conseqüentemente diminuindo a cor, uma vez que essa é inversamente proporcional a cor presente no material. Tais resultados concluem que a peroxidação é eficiente na redução de cor sendo uma alternativa para a sulfitação na produção do açúcar branco na indústria sucroenergética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANVISA. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/34_311007.htm>. Acesso em: 03 de Janeiro de 2015.
- ARAÚJO, F.A.D. Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação. Revista Ciências e Tecnologia, v. 1, n. 1, p. 1-6, 2007.
- COSTA, C.C.; BURNQUIST, H.L. O subsídio cruzado às exportações de açúcar da União Européia: impacto sobre as exportações brasileiras de açúcar. Economia Aplicada, v.10, n. 1, p. 91-109, 2006.
- DELGADO, A.A.; CESAR, M.A. Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana. ESALQ: Piracicaba, 1990. 1001p.
- EVERSE, J.; EVERSE, K. E.; GRISHAM, M. B.; Peroxidases in Chemistry and Biology, CRC Press: New York, 1991.
- ENGENHO NOVO. Sulfitação de cana por ejetor de mistura líquido-gás. TecEn Comercial: Rio de Janeiro, 2008b. 4p.
- FONSECA, M. R. M. da. Completamente química. Coleção completamente química, ciências, tecnologia e sociedade. Vol. 2 (Físicoquímica). Editora FTD. SP: 2001. 592p. P. 243, 252 – 255, 268.
- HONIG, P. Principles of sugar technology. New York: Elsevier Publishing Company, v. 1, 1953.
- HUANG, C.P.; DONG, C.; TANZ, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potencial future in hazardous waste treatment. Waste management, 13: 361-377.
- HUGOT, E. Manual da engenharia açucareira. São Paulo: Mestre Jou, 1977. v.1, 459p.
- KOBLITZ, M.G.B. Estudo de método para remoção de polissacarídeos que precipitam em cachaça. Campinas, 1998. 85 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.
- MADSEN, R.F. et. al. Sugar Technology Reviews, 6(1): 49-115, 1978.
- MANE, J. D.; JAMBHALE, D. B.; YEWALE A.V.; PHADNIS, S. P. (2000) Mill Scale Evaluation of Hydrogen Peroxide as a Processing Aid : Improvement in the quality of plantation white sugar. International sugar journal (October 2000) Vol. 102, No. 1222, 530-553 p.
- MORENO, T.; STABILE, D.D.M.; CORSO, L.C.; BARROS, S.T.D.; MENDES, E.S. Clarificação do caldo de cana-de-açúcar por microfiltração utilizando membranas cerâmicas. In: Congresso Brasileiro.
- OKUNO, M.; TAMAKI, H. Journal of Food Science, 67(1): 236-238, 2002.
- OLIVEIRA, A.S.; RINALDI, D.A.; TAMANINI, C.; VOLL, C.E.; HAULY, M.C.O. Fatores que interferem na produção de dextrana por microrganismos contaminantes da cana-de-açúcar. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 23, n. 1, p. 99-104, 2002.
- REIN, P.W. **Cane sugar engineering**. Berlin: Bartens, 2007. 768 p.
- SCHUMB, W. C.; SATTERFIELD, C. N.; WENTWORTH, R. L.; Hydrogen Peroxide, Reinhold: New York, 1955.
- TOFIK, C.S.; MOREIRA, E.F.P.; SAAD, E.N.K.; LUIS, M.F.F. Novas empresas de tecnologia avançada: uma proposta de incentivo. Revista de Administração, v. 20, n. 1, p. 65-70, 1985.
- USDA. United States Department of Agriculture. Food safety technology: a potential role for ozone? Washington: Economic Research Service/USDA, 1998. p. 13-15.

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE BIO-HIDROGÉIS À BASE DE POLISSACARÍDEOS E ARGILA

Evaluation of de properties of biohydrogels based on polysaccharides and clay

Marcia M.P.Costa; Ivana L.M.Ferreira*

Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

**ivanamello@uerj.br*

Submetido em 12/11/2014; Versão revisada em 09/03/2015; Aceito em 05/04/2015

Resumo

Bio-hidrogéis foram produzidos a partir da combinação de dois polímeros naturais (alginato de sódio-ALG e quitosana-QUI) com e sem adição de argila (Cloisite 10A). A concentração das soluções foi de 3 e 1% m/m, respectivamente, e da argila foi de 2%. O tempo de reticulação foi mantido constante em 24 h. As amostras foram caracterizadas por FTIR, TGA, SEM, DRX e grau de intumescimento em água. Foi observada influência significativa na absorção de água, havendo um maior inchamento do hidrogel na presença de argila. Além disso, a argila também provocou alteração na morfologia dos bio-hidrogéis e um aumento na resistência térmica do material. Os difratogramas de raios-X mostraram que os bio-hidrogéis apresentaram comportamento amorfo. Os espectros de FTIR mostraram a presença das principais bandas características dos polissacarídeos e da argila. **Palavras-chave:** Alginato de sódio, quitosana, argila.

Abstract

Bio-hydrogels were produced from the combination of two natural polymer (sodium alginate and chitosan (ALG-QUI) with and without added clay (Cloisite 10A). The concentration was from 3 to 1% w/w, respectively, and clay was 2%. The crosslinking time was kept constant at 24 h. The samples were characterized by FTIR, TGA, SEM, XRD, and degree of swelling in water. Significant influence was observed in the absorption of water, having a higher swelling of hydrogel in the presence of clay. Furthermore, the clay also caused changes in the morphology of bio-hydrogels and an increase in thermal resistance of the material. The X-ray diffraction showed that the bio-hydrogels had amorphous behavior. The FTIR spectra showed the presence of the main characteristic bands of clay and polysaccharides.

Keywords: Sodium alginate, chitosan, clay.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da ciência de polímeros avança rapidamente para materiais provenientes de fontes renováveis, como forma de alcançar o desenvolvimento sustentável, o qual representa um compromisso entre o desenvolvimento econômico e a conservação ambiental. No Brasil, o uso de matérias-primas renováveis pode representar uma grande oportunidade para o país se inserir em diversos segmentos industriais em nível mundial (SEIDL, 2014).

Bio-hidrogéis são constituídos por uma ou mais redes poliméricas tridimensionais, formadas por cadeias macromoleculares interligadas. Caracterizam-se por apresentar forte afinidade pela água, devido à presença de grupos hidrofílicos. Podem ser formados tanto por polímeros naturais como por polímeros sintéticos. São classificados como neutro ou iônico, dependendo da natureza dos grupos lateralmente ligados às cadeias poliméricas (AOUADA, 2008 e MOURA, RUBIRA e MUNIZ, 2008).

Estes complexos apresentam propriedades físicas e químicas únicas, como as interações eletrostáticas, que são consideravelmente mais fortes do que a maioria das interações de ligação secundárias. A capacidade de reter grandes quantidades de água dentro de sua estrutura é, sem dúvida, a característica que faz com que muitas aplicações diferentes tenham sido sugeridas para os hidrogéis (HOARA, KOHANE, 2008).

Os polímeros naturais, além de serem atóxicos e hidrofílicos, não necessitando assim de solventes orgânicos para sua solubilização, são bastante atrativos em virtude de apresentarem biodegradabilidade e biocompatibilidade (ASSIS, 2003). Os polissacarídeos podem ser classificados como não-polieletrólitos e polieletrólitos, os quais se dividem em positivamente e negativamente carregados. A conformação das cadeias de polissacarídeos não é só dependente do pH e da força iônica do meio, mas também da temperatura e da concentração de determinadas moléculas (ALVAREZ-LORENZO *et al*, 2013).

Quitosana é um biopolímero de cadeia linear obtida, a partir da N-desacetilação da quitina. A estrutura química da quitosana parcialmente desacetilada é constituída por unidades β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose e β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranosose. Se totalmente desacetilada, a quitosana é constituída somente por unidades β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose (HONORIO, *et al* 2014). Em soluções ácidas, a quitosana forma um polícatión por protonação dos grupos amins livre na cadeia polimérica (Figura 1a). Os alginatos são extraídos de algas marrons de espécies como *Macrocystis*, *Ascophyllum*, *Laminaria*, *Ecklonia* e *Sargassum* e possuem uma estrutura linear constituída por unidades de ácido -D-manurônico (M) e de ácido -L-gulurônico (G) ligadas por ligações glicosídicas. Longos blocos GG (6 a 10 unidades) fazem com que esse polissacarídeo seja rígido, forme géis mais fortes e tenha maior capacidade de formar complexo com íons divalentes (Figura 1b) (CUNHA, PAULA e FEITOSA, 2009).

Neste trabalho, bio-hidrogéis foram produzidos a partir da mistura de alginato de sódio (ALG) e quitosana

(QUI), com e sem a incorporação de argila (Cloisite 10A). A argila tem despertado grande interesse por apresentar vantagens como o baixo custo e a melhoria das propriedades dos hidrogéis compósitos como, por exemplo, aumento da estabilidade térmica, da capacidade de absorção e da velocidade de absorção de água (ZHANG, CHENG, YING, 2006; HARAGUCHI, TAKEHISA 2002; LEE, MOONEY, 2012). O presente trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades dos bio-hidrogéis preparados pela mistura de diferentes polissacarídeos (ALG/QUI) e argila.

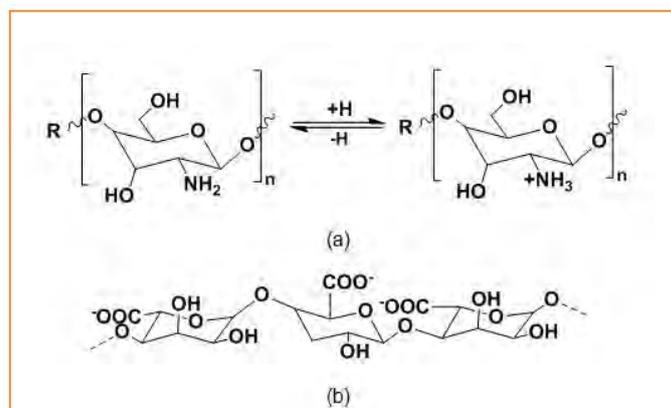


Figura 1. Estrutura química dos polissacarídeos: (a) quitosana e (b) alginato de sódio

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação dos bio-hidrogéis

Primeiramente foram preparadas soluções aquosas de alginato de sódio a 3% m/v (VETEC) e de quitosana 1% m/v (POLYMAR). As soluções foram misturadas de forma a obter hidrogéis constituídos por diferentes razões em massa dos polissacarídeos (ALG/QUI = 1/1; 1/2 e 2/1). Em seguida, adicionou-se a argila (Cloisite 10A). A mistura final foi deixada sob agitação por 5 minutos, e depois deixada em repouso por 24 hs a temperatura ambiente. As amostras foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 40°C por 24 h. A Tabela 1 mostra as condições reacionais que foram variadas.

Grau de Intumescimento

Para a determinação do grau de intumescimento, os hidrogéis secos foram pesados e colocados em béckers de 50 mL. Em seguida, foi adicionado um volume de água destilada suficiente para cobrir toda a amostra. As amostras foram submetidas a 24 h de intumescimento.

O grau de intumescimento (GI) foi calculado conforme Equação 1.

Onde “M_f” é a massa da amostra inchada no tempo t, e M_o é a massa inicial da amostra antes do inchamento.

$$GI = \frac{M_f - M_o}{M_o} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Tabela 1
Variáveis reacionais

Amostras*	Concentração das soluções (% m/v)		Composição dos hidrogéis ALG:QUI (% m/m)	Argila (%)	Tempo de reticulação (horas)
	[ALG]	[QUI]			
A:Q1	3,0	1,0	1:1	-	24
A:Q1	3,0	1,0	1:2	-	24
A:Q1	3,0	1,0	2:1	-	24
A:Q2 + 2% arg	3,0	1,0	1:1	2	24
A:Q2 + 2% arg	3,0	1,0	1:2	2	24
A:Q2 + 2% arg	3,0	1,0	2:1	2	24

* A – Alginato; Q – Quitosana; arg – Argila

Estabilidade térmica

O comportamento de degradação térmica dos hidrogéis foi analisado em equipamento de termogravimetria - TGA Q500 V20. Build39, na faixa de temperatura de 20 a 900°C, com razão de aquecimento de 20°Cmin⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio.

Composição química

A caracterização dos bio-hidrogéis foi realizada num espectrômetro FTIR Perkin Elmer spectrum 1000, sendo analisada na faixa espectral de 4000 – 400 cm⁻¹. Nesta frequência a radiação do infravermelho, quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular, sendo possível a identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura do material.

Caracterização morfológica

A morfologia dos bio-hidrogéis foi analisada por microscopia ótica em equipamento Olympus SZX10, com câmera Infinity1 e sistema de iluminação Olympus LG-PS2, e microscopia eletrônica de varredura (SEM), em equipamento Jeol JSM

6460LV, com voltagem de operação de 15 Kv.

Difratometria de raios-X

As estruturas cristalina/amorfa dos bio-hidrogéis foram analisadas em um difratômetro de raios-X (DRX), com fonte de radiação de CuK_α, a 40kV operando no comprimento de onda de 1,542Å.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de intumescimento de um hidrogel é governado por forças físicas e químicas que induzem a entrada de líquido na matriz, sendo que o equilíbrio de intumescimento é atingido quando estas forças são balanceadas pela resposta elástica das cadeias constituintes de sua matriz, que é uma força que se opõe ao intumescimento (BRITO, *et al* 2013). A Figura 2 apresenta fotografia digital e micrografia de microscopia ótica de uma amostra de bio-hidrogel antes e após o intumescimento.

Os bio-hidrogéis preparados com uma maior concentração de alginato de sódio apresentaram maior grau de intumescimento (GI), na maioria das

composições (Figura 3). Isso pode ter ocorrido pela possível presença de cadeias poliméricas não reticuladas, ocasionando assim, a formação de uma rede semi-interpenetrante e, por consequência, hidrogéis com maior capacidade de absorção.

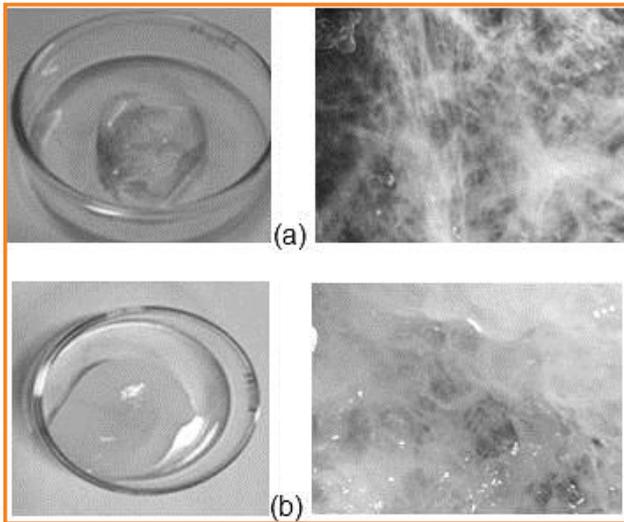


Figura 2: Amostra de hidrogel: (a) seca e (b) intumescida

Na presença de argila, as composições (ALG:QUI=1:2 e 2:1) apresentaram tendência ao aumento no GI na maioria das amostras. Provavelmente, isso aconteceu em virtude do caráter hidrofílico da argila, o que corrobora com a absorção de água pelos hidrogéis (LIU *et al*, 2008) (Figura 3).

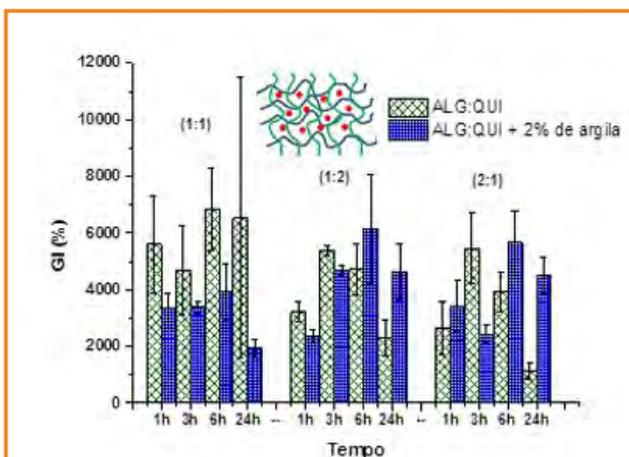


Figura 3: Grau de intumescimento (GI) dos biohidrogéis

A Tabela 2 mostra os parâmetros de perda de massa, temperatura inicial de degradação (T_{onset}) e a temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima (T_{max}) referente ao estágio de decomposição das cadeias dos polissacarídeos puros, da argila e dos biohidrogéis.

Tabela 2
Valores das temperaturas de degradação

Amostras	Temperatura de decomposição	
	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)
Alginato de sódio	262	717
Quitosana	275	652
Argila	187	672
A:Q1	216	790
A:Q2 + 2%de argila	279	841

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostraram que a temperatura de degradação aumentou, ao adicionar a argila às amostras, proporcionando assim, uma maior estabilidade térmica aos hidrogéis.

A fim de verificar alguma interação química entre as composições, espectros de infravermelho da quitosana, alginato de sódio, argila e dos biohidrogéis são mostrados na Figura 4.

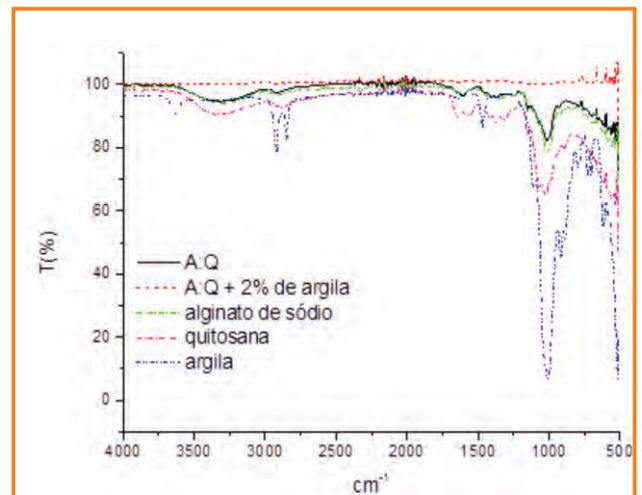


Figura 4. Espectros de FT-IR dos polissacarídeos puros, da argila e dos biohidrogéis.

Os espectros mostrados na Figura 4 apresentaram mudanças significativas nas amostras de bio-hidrogéis com a incorporação da argila. A banda de baixa intensidade a 3628 cm^{-1} , existente no espectro da argila, é atribuída ao Si-O (ILIESCU *et al*, 2014). Na composição (A:Q2 + 2% de argila), pode-se observar um deslocamento com significativa diminuição de intensidade desta banda. Em torno de $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ uma larga banda pode ser observada nas amostras dos polissacarídeos puros, correspondente ao estiramento vibracional da OH e ao estiramento simétrico e assimétrico referente à ligação N-H do grupo amino.

A banda entre 1600-1620 cm^{-1} , no espectro do alginato de sódio, é devido ao grupo carbonila (C=O), e a banda em 1650 cm^{-1} , no espectro da quitosana, é devido ao deslocamento angular do N-H. Na composição com argila, ocorreu um desaparecimento dessa banda. Essas mudanças mostram a formação do bio-hidrogel à base de alginato de sódio e quitosana como resultado da interação química entre as cargas negativas do alginato e as cargas positivas da quitosana.

Os bio-hidrogéis obtidos apresentaram morfologia diferenciada (Figura 5). A composição sem argila apresentou uma morfologia porosa com distribuição e tamanhos variados. A argila forneceu ao hidrogel uma morfologia mais espessa (Figura 5). A Figura 5 apresenta o difratograma dos polissacarídeos puros, da argila e das composições. Foi observado que os bio-hidrogéis tiveram o mesmo perfil, onde se observa o comportamento amorfo desses materiais. Fica evidente o desaparecimento dos picos referentes à argila e à quitosana. Provavelmente, isso ocorreu em virtude das interações ocorridas entre os polissacarídeos, bem como, da boa dispersão da argila no bio-hidrogel.

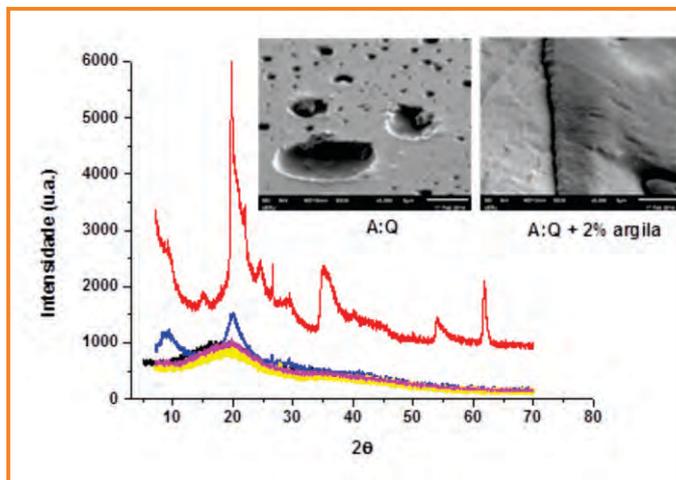


Figura 5. Difratogramas de raios-X e micrografias de SEM: argila; quitosana; alginato de sódio; ALG: QUI1; ALG: QUI2 + 2,0% de argila.

CONCLUSÕES

Bio-hidrogéis à base de alginato de sódio e quitosana foram preparados. Os hidrogéis preparados com a adição de argila apresentaram tendência ao aumento no grau de intumescimento na maioria das amostras. Uma maior estabilidade térmica e uma morfologia diferenciada foram observadas nos materiais quando a argila foi incorporada. Os difratogramas mostraram que os bio-hidrogéis apresentaram

um comportamento amorfo, bem como, uma possível dispersão da argila. Os espectros de FT-IR comprovaram a interação química entre as composições.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao CNPq e a Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ-LORENZO, C. et al. Crosslinked ionic polysaccharides for stimuli-sensitive drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.65, n.9, p.1148-1171, Abr. 2013.
- AOUADA, F. A. et al. Síntese de Hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v.32, n.4, p.1643-1649, Jul/Ago 2008.
- ASSIS, O.B.G.; SILVA, V.L. Caracterização Estrutural e da Capacidade de Absorção de Água em Filmes Finos de Quitosana Processados em Diversas Concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.4, p.223-228, Ago. 2003.
- BRITO, C. W. Q. et al. Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: efeito da constituição de diferentes caulins do nordeste brasileiro. **Quim. Nova**, v.36, n.1, p.40-45, Nov.2013.
- CUNHA, P.L.R. et al. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico - **Quim. Nova**, v.32, n.3, p. 649-660, Mar.2009.
- HARAGUCHI, K.; TAKEHISA, T. Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic-Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/De-swelling Properties. **Adv. Mater.**, v.14, n.16, p.1120-1124, Ago. 2002.
- HOARE, T.R.; KOHANE, D.S. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. **Polymer**, v.49, n.8, p.1993-2007, Abr. 2008.
- HONORIO, L.M.C. et al. Avaliação da adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e vermelho congo (VC) pela quitosana reticulada com glutaraldeído. **Revista de Química Industrial**, v.744, n.2, p.35-40, Jun. 2014.
- ILIESCU, R.I. et al. Montmorillonite-alginate nanocomposite as a drug delivery system – incorporation and in vitro release of irinotecan. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 463, n. 2, p.184–192, Mar. 2014.
- LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: properties and biomedical applications. **Prog. in Polym. Sci.** v.37, n.1, p.106-126, Jan. 2012.
- LIU, K. H. et al. Drug release behavior of chitosan-montmorillonite nanocomposite hydrogels following electrostimulation. **Acta Biomater**, v.4, n.4, p.1038-1045, Jul. 2008.
- MOURA, M.R. et al. Hidrogéis semi-IPN baseados em rede de alginato- Ca^{2+} com PNIPAAm entrelaçado: propriedades hidrofílicas, morfológicas e mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, n.2, p.32-137, Jun. 2008.
- SEIDL, P. R. Sustentabilidade. **Revista de Química Industrial**, v.736, n.3, p.7-9, 2012.
- ZHANG, F.J. Emulsion and macromolecules templated alginate based polymer microspheres. **Reactive and Functional Polymers**, v.66, n.7, p. 712-719, Jul. 2006.

Mudanças conformacionais no ácido carbônico induzidas por fluoreto

Conformational changes in carbonic acid induced by fluorid

Matheus P. Freitas

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras
matheus@dqi.ufla.br

Submetido em 17/11/2014; Versão revisada em 12/02/2015; Aceito em 27/03/2015

Resumo

Receptores de ânions são importantes, por exemplo, como catalisadores em processos de transferência de fase. O ácido carbônico é um modelo interessante para avaliar o papel de ligações de hidrogênio na formação de complexos com ânions. O fluoreto, por sua vez, é um ânion que pode participar como acceptor de prótons em ligações de hidrogênio e é magneticamente ativo. Cálculos teóricos em nível B3LYP/6-31g(d,p) mostraram que o ânion fluoreto induz uma conformação no ácido carbônico que maximize a formação de ligações de hidrogênio F...HO; essa conformação não é a preferencial para o ácido carbônico livre. A formação de ligação de hidrogênio foi confirmada por análise NBO (*Natural Bond Orbital*), enquanto o elevado valor calculado para a constante de acoplamento $^1J_{F,H}$ no complexo ácido carbônico:fluoreto indica que esse parâmetro espectroscópico pode servir de sonda para avaliar se, experimentalmente, ocorre ou não a formação de sistemas supramoleculares similares ao complexo acima.

Palavras-chave: análise conformacional; ácido carbônico; fluoreto

Abstract

Anion receptors are useful *e.g.* as catalysts in transfer phase processes. Carbonic acid is an interesting model to evaluate the role of hydrogen bonds in the formation of complexes with anions. Fluoride is an anion that participates as proton acceptor in hydrogen bonding and is magnetically active in NMR spectroscopy. Theoretical calculation at the B3LYP/6-31g(d,p) level showed that fluoride induces a conformation in carbonic acid that maximizes the formation of F...HO hydrogen bond; this conformation is not the preferential one for the free carbonic acid. The establishment of hydrogen bond in the carbonic acid:fluoride complex was confirmed using natural bond orbital analysis, while the high calculated value for the $^1J_{F,H}$ coupling constant in the complex indicates that this parameter can experimentally probe the formation of supramolecular systems in similar complexes.

Keywords: conformational analysis; carbonic acid; fluoride

INTRODUÇÃO

Nas duas últimas décadas, muitos esforços têm sido feitos na área de desenvolvimento de receptores sintéticos de ânions, em razão de suas aplicações em reconhecimento molecular, separação, complexos de inclusão e catálise (BIANCHI et al., 1997; SCHMIDTCHEN e BERGER, 1997; BEER, 1998; KAVALLIERATOS et al., 1999; BEER e GALE, 2001; WISKUR et al., 2001; VILAR, 2003; BOWMAN-JAMES, 2005; GALE, 2006; SESSLER et al., RQI - 2º trimestre 2015

2006; ALBRECHT, 2007; LANKSHEAR e BEER, 2007; VILAR, 2008). O papel fundamental de ânions em processos químicos e biológicos é extenso; por exemplo, dentro do próprio corpo humano, o carreador de nossa informação genética - o DNA - é aniônico, assim como a maioria dos substratos de enzimas e cofatores (como o ATP) (EVANS e BEER, 2014). Ligações de hidrogênio são amplamente empregadas em receptores sintéticos de ânions, que compreendem grupos como amidas, pirróis, indóis,

ureias e triazóis, bem como fragmentos de sais de amônio, guanidínio e imidazolínio como doadores de ligação de hidrogênio (BONDY e LOEB, 2003; GÓMEZ et al., 2005; KANG et al., 2006; GALE et al., 2008; CALTAGIRONE e GALE, 2009; GALE, 2005; GALE, 2010; GALE, 2011). Índois contém um único grupo doador de ligação de hidrogênio, o qual é empregado em sistemas biológicos para se ligar a ânions como cloreto (VERSCHUEREN, 1993) e sulfato (PFLUGRATH e QUIOCHO, 1985).

De fato, o uso de receptores sintéticos de ânions e de outras substâncias tem tido papel relevante para a indústria química e farmacêutica, em razão, principalmente, de catalisadores para transferência de fases, tais como os éteres coroa e as ciclodextrinas. Os éteres coroa, por exemplo, foram descobertos por um químico da DuPont ao tentar sintetizar um agente complexante de cátions divalentes (PEDERSEN, 1967). As ciclodextrinas (oligossacarídeos cíclicos), por sua vez, são amplamente empregadas na indústria farmacêutica (mas também em outras áreas) para aumentar a solubilidade e biodisponibilidade de fármacos, uma vez que sua estrutura química possui um interior hidrofóbico, onde o ligante se complexa, e um exterior hidrofílico (STÉPHANE et al., 2007). Nesses casos, os modos de interação entre ligante e receptor se dão por meio de forças de dispersão e eletrostáticas. Ligações de hidrogênio, por sua vez, são interações que permitem a complexação do receptor com seu ligante fortemente.

Recentemente, mudanças conformacionais na di-indolilureia e di-indoliltiureia mostraram ser induzidas pela presença de ânions, em decorrência da formação de ligações de hidrogênio nos complexos ânion-doadores de ligação de hidrogênio (grupos N-H) (MAKUC et al., 2011). Os ânions que têm sido testados nesses experimentos são o cloreto e alguns oxiânions (acetato, benzoato e fosfato). De fato, dentre os haletos, o ânion cloreto é extensivamente encontrado em fluido extracelular, enquanto o iodeto é necessário para a biossíntese de hormônio pela glândula tireóide e o fluoreto é considerado essencial para a saúde dos ossos e crescimento dos dentes (EVANS e BEER, 2014). Além

disso, estudos teóricos e modelagem cinética têm sido desenvolvidos para avaliar se transportadores de ânions fluoreto facilitam sua permeação ou não através de membranas biológicas (BEREZIN, 2014). Nesse contexto, o ânion fluoreto pode atuar como o acceptor de prótons na ligação de hidrogênio. O fluoreto é útil como sonda para avaliar o estabelecimento de ligações de hidrogênio, pois o ^{19}F é um núcleo magneticamente ativo, adequado para análise por RMN ($\text{spin} = 1/2$) e acopla-se com hidrogênios via a referida interação (FONSECA et al., 2012). Dessa forma, um comportamento experimental similar é esperado para o ácido carbônico (H_2CO_3) na presença de ânions, reforçado pelo fato de que ligação de hidrogênio intramolecular $\text{F}\dots\text{HOOC}$ foi recentemente detectada por RMN para o ácido 6-flúor-salicílico (SILLA et al., 2013).

Portanto, o objetivo do presente trabalho é estudar computacionalmente o efeito da introdução do ânion fluoreto sobre o equilíbrio conformacional do ácido carbônico, bem como investigar o papel da ligação de hidrogênio sobre a estabilidade do complexo formado e avaliar o potencial da constante de acoplamento $^1h_{\text{FH}}$ como sonda da formação desse complexo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os confôrmers *sin-sin*, *sin-anti* e *anti-anti* foram otimizados em nível B3LYP/6-31g(d,p) para o ácido carbônico livre e complexado com um ânion fluoreto. O método B3LYP (funcional de troca de Becke e de correlação de Lee, Yang e Parr) é popular entre os métodos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), pois é menos dispendioso do que alguns métodos *ab initio* sofisticados (como MP2), mas alcança resultados similares, pois considera a correlação eletrônica usando funcionais de densidade eletrônica (BECKE, 1988; LEE, YANG e PARR, 1988). A função de base 6-31g(d,p) é uma descrição matemática dos orbitais no sistema e inclui funções de polarização (funções *d* para átomos pesados e *p* para hidrogênio). O complexo foi submetido a cálculos NBO (*Natural Bond Orbital*) para avaliar a presença de ligações de hidrogênio $\text{F}\dots\text{HO}$, por

meio da interação $n_F \rightarrow \sigma^*_{OH}$ usando o mesmo nível decálculo teórico.

Cálculos de constante de acoplamento $^1hJ_{F,H}$ e deslocamentos químicos de 1H foram realizados para o confôrmero mais estável do complexo ácido carbônico:fluoreto. Os *inputs* (geometrias iniciais) foram construídos usando o programa GaussView e os cálculos realizados usando o programa Gaussian 09W (FRISCH et al., 2009), por meio de um notebook Dell XPS L502X com processador Intel Core i7 2,50 GHz, 8 GB de memória RAM e 500 GB de HD. Os procedimentos para construção dos *inputs* e realização dos cálculos podem ser encontrados na literatura (FORESMAN e FRISCH, 2000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ácido carbônico (H_2CO_3) apresenta 3 confôrmeros possíveis: *sin-sin* (*ss*), *sin-anti* (*sa*) e *anti-anti* (*aa*). As estruturas desses confôrmeros foram otimizadas em nível B3LYP/6-31g(d,p) na fase gasosa, sendo que a conformação *ss* foi calculada ser a mais abundante (Tabela 1 e Figura 1), possivelmente em razão de efeitos clássicos (estéricos e eletrostáticos). Contudo, na presença de ânion fluoreto, a estrutura *aa* que, na forma livre, é a menos estável (12,2 kcal mol⁻¹ menos estável que a *ss*), torna-se praticamente a única conformação existente no complexo ácido carbônico:fluoreto, uma vez que é mais de 7 kcal mol⁻¹ mais estável do que os demais confôrmeros (*ss* e *sa*).

Tabela 1.

Dados calculados de energia (kcal mol⁻¹), ligação de hidrogênio (interação $n_F \rightarrow \sigma^*_{OH}$, em kcal mol⁻¹), deslocamento químico de 1H (ppm, relativo ao TMS) e constante de acoplamento (Hz), obtidos em nível B3LYP/6-31g(d,p)

	E_{rel} livre	E_{rel} complexo	δ_{H-1} livre/complexo	δ_{H-2} livre/complexo	$^1hJ_{F,H1}$	$^1hJ_{F,H2}$	$n_F \rightarrow \sigma^*_{OH1}$	$n_F \rightarrow \sigma^*_{OH2}$
<i>ss</i>	0,0	7,5	4,91/12,18	4,91/2,70	■	■	■	■
<i>sa</i>	2,0	7,8	4,84/2,77	5,12/12,07	■	■	■	■
<i>aa</i>	12,2	0,0	3,98/15,48	3,98/14,95	-57,6	-57,4	73,4 ^a	76,5 ^a

^a Soma das interações envolvendo os 3 pares de elétrons livres do flúor.

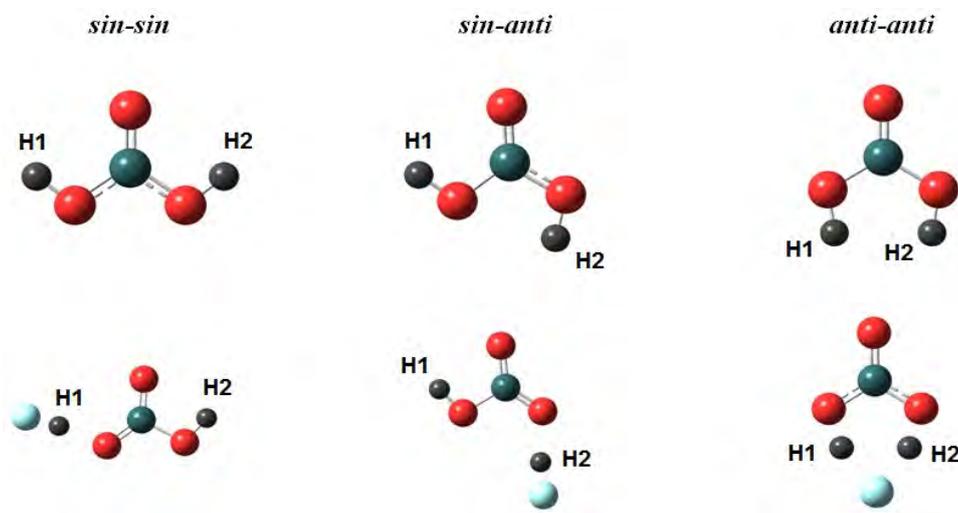


Figura 1. Estruturas otimizadas para os confôrmeros do ácido carbônico livre e do complexo coordenado ácido carbônico:fluoreto

Evidentemente, as duas ligações de hidrogênio F...HO no complexo favorecem fortemente a conformação *aa*, tornando-a não somente predominante no equilíbrio, mas a forma exclusiva. O estabelecimento da ligação de hidrogênio pode ser confirmada por cálculos NBO, que quantificam a estabilização decorrente de transferências eletrônicas de orbitais preenchidos para orbitais praticamente vazios. A ligação de hidrogênio é uma interação conhecida como sendo de natureza eletrostática, que envolve um hidrogênio prótico (ligado a um átomo eletronegativo) e um elemento eletronegativo; no entanto, a ligação de hidrogênio pode ser compreendida como uma interação quântica, hiperconjugativa, isto é, que envolve a transferência de elétrons de um orbital preenchido (não-ligante) para um orbital anti-ligante adequado. A interação correspondente à ligação de hidrogênio para o complexo ácido carbônico:fluoreto é a $n_F \rightarrow \sigma^*_{OH}$ cujo valor energético é mais do que 70 kcal mol⁻¹ estabilizante (Tabela 1).

A formação do complexo por meio de ligação de hidrogênio pode ser investigada espectroscopicamente, por exemplo, por meio de ressonância magnética nuclear. O deslocamento químico de ¹H na diindolilureia e na diindoliltiureia mostrou ser dependente da sua complexação com diferentes ânions (MAKUC et al., 2011). O mesmo é previsto para o ácido carbônico, uma vez que, segundo os cálculos de deslocamento químico (Tabela 1), sua forma livre possui hidrogênios mais protegidos do que a forma complexada com fluoreto. Isto é esperado, uma vez que a ligação de hidrogênio com o fluoreto tende a dissociar o hidrogênio da molécula de ácido carbônico. Contudo, a constante de acoplamento ^{1h}J_{F,H} (o *h* sobrescrito denota que o caminho de *J* ocorre via ligação de hidrogênio) pode servir como sonda da complexação via ligação de hidrogênio. Fato similar tem sido observado para o ácido 6-flúor-salicílico (SILLA et al., 2013), bem como para alguns álcoois fluorados (CORMANICH et al., 2014), apesar de que o efeito entrópico e do solvente atenuam a magnitude da constante de acoplamento ^{1h}J_{F,H}. De fato, a constante de acoplamento ^{1h}J_{F,H} calculada para o confômero *anti-anti*

do complexo ácido carbônico:fluoreto é de aproximadamente (-)57 Hz, sugerindo que, experimentalmente, esse parâmetro seja mensurável e possa ser utilizado como sonda da coordenação do ânion fluoreto com o ácido carbônico via ligação de hidrogênio.

CONCLUSÕES

A presença do ânion fluoreto estabiliza uma conformação para o ácido carbônico que não é a preferencial na forma livre (não coordenada). Essa estabilização é decorrente de ligações de hidrogênio intermoleculares FHO, que pode ser sondada por meio da constante de acoplamento ^{1h}J_{F,H}. Esses resultados podem ser importantes para o estudo de receptores de ânions (particularmente fluoreto) sintéticos, cuja estrutura assemelhe-se à do ácido carbônico, como, por exemplo, resíduos de aminoácidos ácidos (como os ácidos aspártico e glutâmico) em enzimas.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG, PPM CEX-00033/13) pelo suporte financeiro, bem como ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pela bolsa de produtividade em pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ALBRECHT, M. Supramolecular chemistry - general principles and selected examples from anion recognition and metallosupramolecular chemistry. *Naturwissenschaften*, Berlin, v. 94, n. 12, p.951-966, 2007.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, Washington, v. 38, n. 12, p.3098-3100, 1988.
- BEER, P. D. Transition-metal receptor systems for the selective recognition and sensing of anionic guest species. *Accounts of Chemical Research*, Washington, v. 31, n. 2, p.71-80, 1998.
- BEER, P. D.; GALE, P. A. Anion recognition and sensing: The state of the art and future perspectives. *Angewandte Chemie International Edition*, Weinheim, v. 40, n. 3, p.486-516, 2001.
- BEREZIN, S. K. Synthetic Anionophores for basic anions as "presumably, OH⁻/Cl⁻ antiporters": From the synthetic ion channels to multi-ion hopping, anti-hofmeister selectivity, and strong positive AMFE. *Journal of Membrane Biology*,

- Berlin, v. 247, n. 8, p.651-665, 2014.
- BIANCHI, A.; BOWMAN-JAMES, K.; GARCÍA-ESPAÑA, E. (Eds). *Supramolecular Chemistry of Anions*. New York: Wiley-VCH, 1997.
- BONDY, C. R.; LOEB, S. J. Amide based receptor for anions. *Coordination Chemistry Reviews*, Amsterdam, v. 240, n. 1-2, p.77-99, 2003.
- BOWMAN-JAMES, K. Alfred Werner revisited: The coordination chemistry of anions. *Accounts of Chemical Research*, Washington, v. 38, n. 8, p.671-678, 2005.
- CALTAGIRONE, C.; GALE, P. A. Anion receptor chemistry: Highlights from 2007. *Chemical Society Reviews*, Cambridge, v. 38, n. 2, p.520-563, 2009.
- CORMANICH, R. A. et al. The seeming lack of CFHO intramolecular hydrogen bonds in linear aliphatic fluoroalcohols in solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Cambridge, v. 16, n. 36, p.19212-19217, 2014.
- EVANS, N. H.; BEER, P. D. *Advances in anion supramolecular chemistry: From recognition to chemical applications*. *Angewandte Chemie International Edition*, Weinheim, v. 53, n. 44, p.11716-11754, 2014.
- FONSECA, T. A. O. et al. Computational evidence for intramolecular hydrogen bonding and nonbonding X...O interactions in 2'-haloflavonols. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, Frankfurt, v. 8, p.112-117, 2012.
- FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2nd Ed. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 2000.
- FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 09, Revision D.01*. Wallingford:Gaussian, Inc., 2009.
- GALE, P. A. *Amidopyrroles: From anion receptors to membrane transport agents*. *Chemical Communications*, Cambridge, n. 30, p.3761-3772, 2005.
- GALE, P. A. Structural and molecular recognition studies with acyclic anion receptors. *Accounts of Chemical Research*, Washington, v. 39, n. 7, p.465-475, 2006.
- GALE, P. A. Anion receptor chemistry: Highlights from 2008 and 2009. *Chemical Society Reviews*, Cambridge, v. 39, n. 10, p.3746-3771, 2010.
- GALE, P. A. Anion receptor chemistry. *Chemical Communications*, Cambridge, v. 47, n. 1, p.82-86, 2011.
- GALE, P. A.; GARCÍA-GARRIDO, S. E.; GARRIC, J. Anion receptors based on organic frameworks: Highlights from 2005 and 2006. *Chemical Society Reviews*, Cambridge, v. 37, n. 1, p.151-190, 2008.
- GÓMEZ, D. E. et al. Urea vs. thiourea in anion recognition. *Organic & Biomolecular Chemistry*, Cambridge, v. 3, n. 8, p.1495-1500, 2005.
- KANG, S. O.; BEGUM, R. A.; BOWMAN-JAMES, K. Amide-based ligands for anion coordination. *Angewandte Chemie International Edition*, Weinheim, v. 45, n. 47, p.7882-7894, 2006.
- KAVALLIERATOS, K.; BERTAO, C. M.; CRABTREE, R. H. Hydrogen bonding in anion recognition. A family of versatile, non-preorganized, neutral and acyclic receptors. *Journal of Organic Chemistry*, Washington, v. 64, n. 5, p.1675-1683, 1999.
- LANKSHEAR, M. D.; BEER, P. D. Interweaving anion templation. *Accounts of Chemical Research*, Washington, v. 40, n. 8, p.657-668, 2007.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, Washington, v. 37, n. 2, p.785-789, 1988.
- MAKUC, D. et al. NMR studies of anion-induced conformational changes in diindolylureas and diindolylthioureas. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, Frankfurt, v. 7, p.1205-1214, 2011.
- PEDERSEN, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 89, n. 26, p.7017-7036, 1967.
- PFLUGRATH, J. W.; QUIOCHO, F. A. Sulphate sequestered in the sulphate-binding protein of *Salmonella typhimurium* is bound solely by hydrogen bonds. *Nature*, London, v. 314, n. 6008, p.257-260, 1985.
- SCHMIDTCHEN, F. P.; BERGER, M. Artificial organic host molecules for anions. *Chemical Reviews*, Washington, v. 97, n. 5, p.1609-1646, 1997.
- SILLA, J. M. et al. Conformational analysis of 6-fluorosalicilic acid. *RSC Advances*, Cambridge, v. 3, n. 48, p.25765-25768, 2013.
- SESSLER, J. L.; GALE, P. A.; CHO, W. S. *Anion Receptor Chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2006.
- STÉPHANE, M. et al. Synthesis and inclusion ability of a bis- β -cyclodextrin pseudo-cryptand towards Busulfan anticancer agent. *Tetrahedron*, Amsterdam, v. 63, n. 7, p.1706-1714, 2007.
- VERSCHUEREN, K. H. G. et al. Crystallographic analysis of the catalytic mechanism of haloalkane dehalogenase. *Nature*, London, v. 363, n. 6431, p.693-698, 1993.
- VILAR, R. Anion recognition and templation in coordination chemistry. *European Journal of Inorganic Chemistry*, Weinheim, n. 3, p.357-367, 2008.
- VILAR, R. Anion-templated synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, Weinheim, v. 42, n. 13, p.1460-1477, 2003.
- WISKUR, S. L. et al. Teaching old indicators new tricks. *Accounts of Chemical Research*, Washington, v. 34, n. 12, p.963-972, 2001.

Avaliação da atividade antioxidante, do fator de proteção solar e da fotoestabilidade de extratos orgânicos de *Plectranthus barbatus*

Evaluation of antioxidant activity sun protection factor and photostability of organic extracts from *Plectranthus barbatus*

Vania Regina Gabbi Polli*¹, Marcos Antonio Villetti¹,
Zilda Baratto Vendrame², Gabriel Dortzbacher³ e Ana Zanatta⁴

¹Departamento de Física – CCNE - UFSM

²Universidade Federal do Pampa

³Curso de Engenharia Química – CT - UFSM

⁴Curso de Química Bacharelado – CCNE - UFSM

*vania@smiç.ufsm.br

Submetido em 12/01/2015; Versão revisada em 10/03/2015; Aceito em 05/04/2015

Resumo

Extratos de *Plectranthus barbatus* em etanol, clorofórmio, acetato de etila e hexano foram submetidos a avaliação espectrofométrica para a determinação da atividade antioxidante (%AA) frente ao radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) e do fator de proteção solar (FPS); como parte importante do estudo também foi verificada a fotoestabilidade dos extratos obtidos frente a radiação ultravioleta (UV). Tendo-se verificado que os extratos, independente do solvente usado, apresentam elevada propriedade antioxidante, absorvem radiação UV, sendo redutores desta radiação e apresentam fotoestabilidade a qual é função do solvente extrator.

Palavras-chave: *Plectranthus barbatus*, atividade antioxidante, fator de proteção solar.

Abstract

Plectranthus barbatus extracts in ethanol, chloroform, ethyl acetate and hexane were submitted to spectrophotometric evaluation to the determination of antioxidant activity (%AA) against the radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) and the sun protection factor (FPS); as an important part of the study was also verified the photostability of the extracts obtained against ultraviolet (UV) radiation. It was found that the extracts, regardless of the solvent used, have high antioxidant properties, absorb ultraviolet (UV) radiation, being a reducing this radiation, have photostability which is a function of the extractor solvent.

Keywords: *Plectranthus barbatus*, antioxidant activity, sun protection factor.

INTRODUÇÃO

Plectranthus barbatus Andrews (boldo ou falso boldo) previamente conhecido como *Coleus barbatus*, é uma espécie nativa da Índia e da África Tropical, está bem adaptada no Brasil, principalmente nas regiões Nordeste e Sudoeste. Extratos orgânicos de diferentes partes do *Plectranthus barbatus*, apresentam atividade anti-inflamatória, antifúngica, bactericida e antioxidante (ALASBAHI e MELZIG, 2010). A ação antioxidante do

Plectranthus barbatus está provavelmente associada à presença de compostos fenólicos em sua constituição, a qual depende da estrutura química destes compostos (HIDALGO, et al., 2010; ALMEIDA et al., 2010). As espécies intermediárias formadas pela ação de compostos antioxidantes são relativamente estáveis devido a ressonância do anel aromático em sua estrutura (SOUSA et al., 2007). Os antioxidantes são capazes de estabilizar ou desativar os radicais livres antes que ataquem os alvos

Ibiológicos nas células. A extração de compostos fenólicos de plantas é influenciada pela sua natureza química, pelo método de extração empregado, tamanho das partículas nas amostras, tempo e condições de estocagem. Os solventes metanol, etanol, acetona, água, acetato de etila e em menor extensão, propanol, dimetilformamida e suas combinações são freqüentemente usados para extração de compostos fenólicos (NACZK e SHAHIDI, 2004)

A radiação solar, principalmente UV, tem sido ligada a ocorrência de câncer, provavelmente devido ao dano celular que começa com proteínas e DNA como o alvo primário. Com o propósito de reduzir o efeito da radiação UV, diversas moléculas tem sido sintetizadas para atuarem como filtro, diminuindo a dose de radiação recebida pela pele em aplicações tópicas (HIDALGO, et al., 2010). Algumas substâncias usadas como filtro solar em cosméticos tem provocado efeitos colaterais, como alergias e fototoxicidade (BILOTI et al., 1999). Estas limitações têm encorajado a pesquisa de novas moléculas que tem algumas características básicas, como alto coeficiente de extinção molar na faixa UV, fotoestabilidade e inocuidade no uso tópico. Neste contexto, produtos naturais tem sido uma importante fonte de pesquisa de novos compostos ativos (MUNHOZ et al., 2012). Outro fator importante está relacionado à fotoestabilidade que leva a fotooxidação do produto na superfície da pele, onde a incidência da radiação e a quantidade de oxigênio disponível são muito maiores (BILOTI et al., 1999; CITERNESI, 2001 apud MILESI, 2002, p.85),

Tendo em vista as considerações acima, os objetivos do presente estudo foram obter extratos de *Plectranthus barbatus* em acetato de etila, etanol, clorofórmio e hexano, separadamente, verificar a atividade antioxidante usando o radical DPPH, determinar o fator de proteção solar dos extratos e estudar a estabilidade fotoquímica destes extratos submetidos a radiação UV.

MATERIAIS E MÉTODOS

- Todos os solventes (metanol, etanol, hexano, clorofórmio e acetato de etila) e reagentes (DPPH) RQI - 2º trimestre 2015

usados, foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada.

- Preparação dos extratos: as folhas de boldo, sempre obtidas da mesma origem (Dona Francisca - RS, 2007) após lavadas e secas em estufa a 50 °C até peso constante, foram trituradas e armazenadas em ambiente seco, ao abrigo de luz. Os extratos foram obtidos com um extrator sohxlet a partir de 5,0 g de folha seca com 130 mL do solvente extrator (acetato de etila, clorofórmio, etanol e hexano), deixados em refluxo por aproximadamente 8 horas. Os extratos foram armazenados em vidro âmbar e em geladeira.

- Determinação da atividade antioxidante dos extratos de boldo frente ao DPPH: a determinação foi feita seguindo descrição da literatura (SOUSA et al., 2007; RUFINO et al. 2007), monitorando o consumo do radical livre DPPH pelas amostras de extrato de boldo, através do decréscimo da absorbância das soluções em 515 nm no tempo total de 15 minutos. Inicialmente foi feita a curva de calibração para o DPPH a partir de uma solução mãe de 58 mg/L (0,147 mM) em metanol com um espectrofotômetro UV-visível Cary 50 Bio da Varian, conforme literatura (SOUSA et al., 2007) com $r = 0,9989$, após foi preparada a solução de DPPH de 20,3 mg/L, em metanol, que foi usada com os extratos de boldo em acetato de etila, etanol, clorofórmio e hexano, na faixa de concentração de 0,5 a 2,5 g/L.

- Determinação do fator de proteção solar: a partir dos extratos brutos que foram diluídos para soluções de 2 mg/mL nos respectivos solventes (acetato de etila, etanol, clorofórmio e hexano). Os espectros Uv-visível foram obtidos em um aparelho espectrofotômetro UV-visível Cary 50 Bio da Varian com cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico, com varredura de 200 a 700 nm com intervalos de 5 nm.

- Degradação fotolítica (determinação da fotoestabilidade): os extratos brutos foram diluído de 1:10 v/v em seus respectivos solventes. Foi feita a fotólise do extrato diluído. As amostras foram submetidas a radiação UV-C (lâmpada Philips com 15 W e 200 – 290 nm), altamente lesiva aos seres vivos (FLOR et al., 2007). A seguir foram feitas medidas do espectro de emissão de

fluorescência, com excitação em 382, 420, 422 e 361 nm para os solventes acetato de etila, clorofórmio, etanol e hexano, respectivamente, das amostras irradiadas em intervalo de tempos pré determinados em um espectrofotômetro de fluorescência Cary Eclipse da Varian.

Todas as medidas foram feitas em triplicata (n=3) na temperatura de 20 °C, como temperatura ambiente, e os valores apresentados correspondem a média dos resultados obtidos, com os respectivos desvios padrão. A análise estatística foi feita empregado One-Way ANOVA em comparação com os dados experimentais para teste de significância com $p \leq 0,05$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Atividade antioxidante dos extratos de *Plectranthus barbatus*

Com o objetivo de avaliar a atividade antioxidante dos extratos de boldo em diferentes solventes, foi usado o radical DPPH (SOUSA et al., 2007), conforme o método descrito na literatura por FALÉ et al. (2009). A atividade antioxidante é avaliada usando testes que permitam determinar a concentração do antioxidante com o tempo de reação. Este método é recomendado como um ensaio fácil e preciso e os resultados são altamente reprodutíveis e comparáveis a outros métodos de captura de radicais livres (SANCHEZ-MORENO, 2002), medindo-se o decréscimo da absorbância em 515 nm, comprimento de onda onde o DPPH absorve. Valores das absorbâncias para os diferentes extratos foram usados para os cálculos da % AA usando a Equação 1 (SOUSA et al., 2007):

$$\%AA = \left[\frac{A_{DPPH} - A_{AMOSTRA}}{A_{DPPH}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Onde: AA = atividade antioxidante,

A_{DPPH} = absorbância da solução de DPPH e

$A_{amostra}$ = absorbância da solução de DPPH mais extrato.

A Figura 1 apresenta os resultados da %AA em função do tempo, para o extrato de boldo em diferentes

concentrações, utilizando etanol como extrator. Pode-se observar que quanto maior a concentração do extrato, mais rápido é o consumo do DPPH e portanto maior sua atividade antioxidante. Para a concentração do extrato de 2,5 g/L a atividade antioxidante atinge o valor de 50% no tempo de 15 minutos (SOUSA et al., 2007).

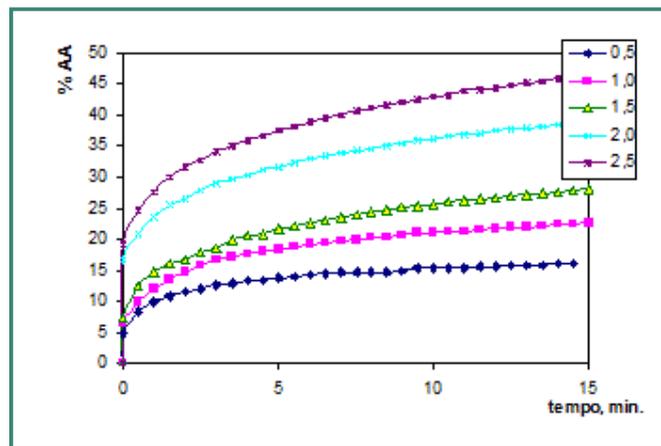


Figura 1: Atividade antioxidante (%AA) versus tempo de degradação do DPPH (minutos) para diferentes concentrações (g/L) de extrato de boldo em etanol.

A atividade antioxidante para os outros extratos estão apresentados na Figura 2. Pode-se observar que a atividade antioxidante (%AA) dos extratos em diferentes concentrações é função do solvente extrator empregado, ou seja, de suas propriedades químicas, que está de acordo com o apresentado por CORRÊA e ZUIN (2012). A figura 2 mostra que todos os extratos apresentam propriedade antioxidante, destacando-se como o de menor atividade, o extrato em hexano e o extrato em etanol como sendo o mais ativo em todas as concentrações estudadas. Estes resultados mostram que solventes mais polares originam extratos com maior concentração de compostos bioativos, levando a uma maior ação antioxidante, ou seja, com maior capacidade de seqüestrar o radical DPPH. Este ordenamento da atividade antioxidante observado para os solventes, segue a ordem de aumento da constante dielétrica (D) do extrator: hexano (D= 1,88), clorofórmio (D= 4,81), acetato de etila (D= 6,02) e etanol (D= 3,0) (MELO et al., 2006).

Além disso, pode-se observar também, pelos dados apresentados na figura 2, que a captura do radical DPPH pelo antioxidante é função da concentração do extrato usado (SOUSA et al., 2007).

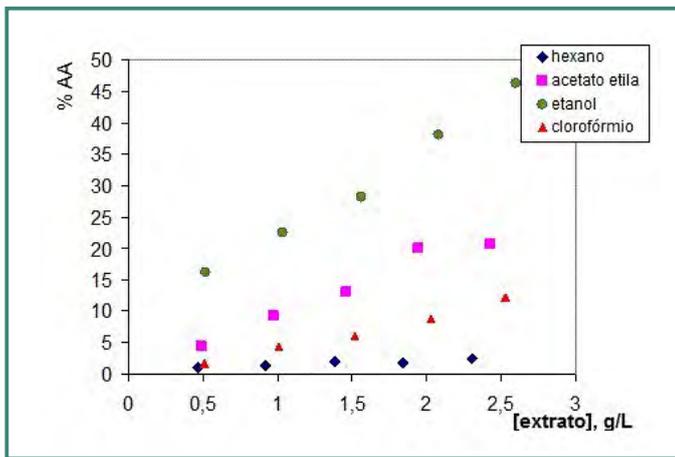


Figura 2: Atividade antioxidante versus concentração (g/L) de extratos de boldo em diferentes solventes orgânicos, a 20 °C.

A maioria dos compostos isolados a partir de extratos polares de plantas apresenta polifenóis, e a atividade antioxidante encontrada em alguns compostos tem sido conectada a capacidade de seqüestrar radicais livres, que são formados durante as inflamações. Os resultados obtidos neste trabalho estão em concordância com os apresentados por FALÉ et al. (2009) para extratos aquosos de *Plectranthus barbatus*, que apresentam atividade antioxidante bastante elevada, podendo ser comparada com a de padrões sintéticos.

Determinação do fator de proteção solar dos extratos de *Plectranthus barbatus*

O FPS é uma indicação de quantas vezes mais o indivíduo pode ficar exposto ao sol em relação ao tempo que levaria para adquirir eritema sem o uso do protetor solar. O fator FPS foi calculado, para os quatro extratos estudados, utilizando-se a Equação 2 proposta por MANSUR et al. (1986) e por BERGOLD et al. (1993).

$$FPS = FC \sum EE(\lambda).I(\lambda).Abs(\lambda) \quad (2)$$

Onde: FPS = fator de proteção solar

FC = fator de correção (10)

EE(λ) = efeito eritrogênio da radiação de comprimento de onda

I(λ) = intensidade da radiação solar no comprimento de onda

Abs(λ) = absorvância do extrato submetido no comprimento de onda

Os valores de EE(λ) e I(λ) utilizados nos cálculos foram os mesmos da literatura e aplicou-se o FC (fator de correção) igual a 10 (MANSUR et al., 1986), sendo obtidos os valores colocados na Tabela 1, abaixo:

Tabela 1
Fator de proteção solar, com os respectivos desvios padrão para extratos de boldo em diferentes solventes.

Solvente extrator	FPS	Desvio padrão
Acetato de etila	10,48	± 0,254
Etanol	7,29	± 0,240
Hexano	6,15	± 0,075
Clorofórmio	5,10	± 0,674

O FPS calculado por espectrofotometria é preciso, além de ser mais simples e menos perigoso que o método que emprega seres humanos (MANSUR' et al., 1986). Este método foi usado e os resultados estão mostrados na tabela 1, onde se constata que os quatro extratos absorvem radiação UV, sendo o extrato obtido com acetato de etila o com maior fator de proteção solar, podendo então agir como um filtro, protegendo os tecidos subjacentes dos danos fotossintéticos (NACZK e SHAHIDO, 2004). Os extratos estudados neste trabalho apresentam FPS entre 5 e 10, devido a presença dos compostos fenólicos, podendo ser usados na composição de protetores solares, pois estão de acordo com os valores publicados por ARAUJO e SOUZA (2008).

Pelos resultados obtidos, os extratos de *Plectranthus barbatus* com os solventes orgânicos podem ser usados como componentes de protetores solares. Os trabalhos publicados nas últimas décadas, envolvendo ações farmacológicas de *Plectranthus barbatus*, evidenciam o potencial medicinal da espécie, o que justifica sua grande utilização na medicina popular. Por outro lado, a constatação de efeitos tóxicos sobre o fígado e rins de animais tratados pelo extrato metanólico das raízes e aquoso das folhas, deixa claro a necessidade de se orientar as comunidades para o uso racional da espécie (COSTA, 2002 apud COSTA, 2006, p.87)

Avaliação do fotoestabilidade dos extratos de *Plectranthus barbatus*

A avaliação da fotoestabilidade dos extratos de boldo frente a radiação UV proveniente de uma

lâmpada UV-C, foi acompanhada com medidas dos espectros de emissão fluorescência, com excitação em 382, 420, 422 e 361 nm para os solventes acetato de etila, clorofórmio, etanol e hexano, respectivamente (pré determinados com os espectros de excitação dos extratos de boldo diluído). A intensidade de emissão em diferentes tempos de exposição à radiação UV, está apresentado na Figura 3, para o extrato diluído em acetato de etila. O perfil de fotodecomposição dos extratos é de uma típica cinética de primeira ordem, mostrado no gráfico interno da figura 3 (ATKINS, 1999). A determinação dos tempos de meia vida foi feita para os quatro extratos, usando tratamento cinético para reação de primeira ordem com os dados dos espectros de emissão no comprimento de onda de 673 nm, para o acetato de etila, pico máximo (figura 3) e 661, 719 e 722 nm para clorofórmio, etanol e hexano, respectivamente.

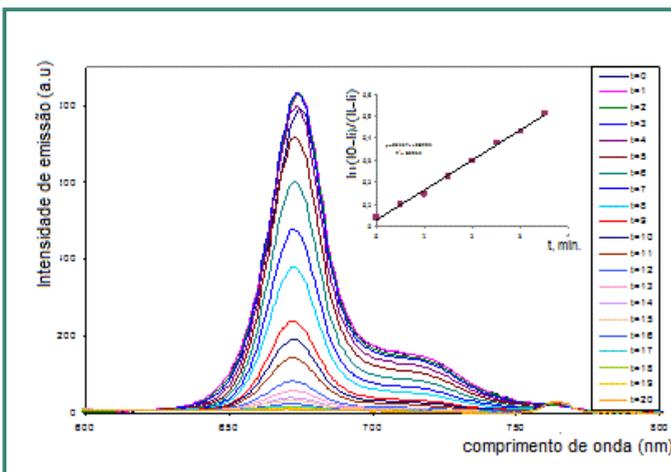


Figura 3: Espectro de emissão (intensidade de emissão, a.u.) do extrato de boldo em acetato de etila versus comprimento de onda (nm), em diferentes tempos de fotólise em minutos. Figura interna: curva cinética de primeira ordem, a 20 °C.

Os valores obtidos para os tempos de meia vida ($t_{1/2}$, minutos) dos extratos submetidos à radiação UV, estão colocados na Tabela 2, com os respectivos desvios padrão. Analisando-se os resultados observa-se que o tempo de meia vida é função do extrato obtido, uma vez que solventes diferentes, de acordo com suas propriedades químicas extraem compostos fenólicos diferentes (CORRÊA E ZUIN, 2012). O extrato obtido com etanol apresenta $t_{1/2} = 33,1$ minutos, sendo maior que os demais extratos, indicando que substâncias extraídas

com este solvente mais polar, agem por mais tempo como absorvente de radiação UV, estando de acordo com os resultados de SOUSA et al. (2007), onde é colocado que os compostos extraídos que absorvem na região UV, são capazes de agir como filtro, protegendo assim os tecidos subjacentes dos danos fotossintéticos, demonstrando claramente o efeito fotoprotetor (HIDALGO et al., 2007).

Tabela 2
Tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para a degradação fotolítica dos extratos de boldo nos solventes em estudo com os respectivos desvios padrão, a 20 °C.

Solvente extrator	$t_{1/2}$, (min.)	Desvio padrão
Acetato de etila	4,84	± 0,58
Clorofórmio	2,87	± 0,65
Etanol	33,1	± 6,84
Hexano	14,2	± 0,69

Observa-se que os extratos obtidos a partir dos solventes com menor polaridade como clorofórmio e o acetato de etila são menos estáveis, apresentando os menores tempos de meia vida, conseqüentemente acelerando o processo de degradação fotolítica frente a radiação UV.

CONCLUSÕES

Considerando que substâncias naturais podem ser responsáveis pelo efeito de proteção contra o risco de muitos processos patológicos, os resultados descritos neste trabalho mostram que os extratos de *Plectranthus barbatus* em acetato de etila, etanol, clorofórmio e hexano, mesmo com diferentes fotoestabilidade, possuem propriedade antioxidante, com intensidades diferenciadas entre elas e que apresentam fator de proteção solar compatíveis com os citados na literatura, podendo ser usados para este fim.

AGRADECIMENTOS

FIPE, UFSM, UNIPAMPA – Caçapava do Sul, CAPES – Pró equipamentos 2007.

REFERÊNCIAS

- ALASBAHI, R. H.; MELZIG, M. F. *Plectranthus barbatus*: A review of phytochemistry, ethnobotanical uses and pharmacology – part 1. **Planta Medica**, Berlin, v. 76, n. 07, p. 653-661, feb. 2010.
- ALMEIDA, J.S. et al. Nanostructured systems containing Rutin: In vitro antioxidant activity and photostability studies. *Nanoscale Research Letters*, s.l., v. 5, p. 1603-1610, July 2010.
- ARAUJO, T. S.; SOUZA, S.O. Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. **Scientia Plena**, Sergipe, v. 4, n. 11, p. 1-7, agos. 2008.
- ATKINS, Peter. **Físico-Química**. 6ª edição, Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., v. 3, 1999.
- BERGOLD, A.M. et al. Variação do fator de proteção solar (F.P.S.) de acordo com a técnica de preparação de fotoprotetores tópicos. **Caderno de Farmácia**, Porto Alegre, v. 9, n. 2, p. 77-80, jun.1993.
- BILLOTI, M.M. et al. Photochemical behavior under UVA radiation of -cyclodextrin included Parsol 1789 with a chemometric approach. **Journal of Molecular Structure**, Coimbra, v. 480-481, p. 557-567, may 1999.
- COSTA, M.C.C.D. Uso popular e ações farmacológicas de *Plectranthus barbatus* Andr. (Lamiaceae): revisão dos trabalhos publicados de 1970 a 2003. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 8, n. 2, p. 81-88, 2006.
- CORRÊA, Arlene G.; Zuin, Vânia G. **Química verde: fundamentos e aplicações**. 1ª reimpressão, São Carlos, EDUFSCar, 2012.
- FALÉ, P.L. et al. Rosmarinic acid, scutellarein 4'-methyl ether 7-O-glucuronide and (16S)-coleon E are the main compounds responsible for the antiacetylcholinesterase and antioxidant activity in herbal tea of *Plectranthus barbatus* ("falso boldo"). **Food Chemistry**, s.l., v. 114, n. 3, p. 798-805, June 2009.
- FLOR, J.; DAVOLOS, M.R.; CORREA, M.A. Protetores solares, **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 153-158, jan./fev. 2007.
- HIDALGO, M.E. et al. Spectroscopic and Photochemical Properties of some Annulated Boldine Derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 21, n. 12, p. 2205-2210, sept., 2010.
- MANSUR, J. S. et al. Determinação do fator de proteção solar por espectrofotometria. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, Rio de Janeiro, v. 61, n. 3, p. 121-124, 1986.
- MANSUR', J. S. et al. Correlação entre a determinação do fator de proteção solar em seres humanos e por espectrofotometria. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, Rio de Janeiro, v. 61, n. 4, p. 167-172, 1986.
- MELO, E. A. et al. Capacidade antioxidante de hortaliças usualmente consumidas. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 26, n.3, p. 639-644, set. 2006.
- MILESI, S.S.; GUTERRES, S.S. Fatores determinantes da eficácia de fotoprotetores. **Caderno de Farmácia**, Porto Alegre, v. 18, n. 2, p. 81-87, dez. 2002.
- MUNHOZ, V.M. et al. Avaliação do fator de proteção solar em fotoprotetores acrescidos com extratos da flora brasileira ricos em substâncias fenólicas. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, Araraquara, v. 33, n. 2, p. 225-232, abr. 2012.
- NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolic in food. **Journal of Chromatography A**, Cambridge, 1054, p. 95-111, oct., 2004.
- RUFINO, M.S.M. et al. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. **Comunicado técnico da Embrapa**, Fortaleza, n. 127, p. 1-4. jul. 2007.
- SANCHEZ-MORENO, C. Review: Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. **Food Science and Technology International**. Valencia, v. 8, n. 3, p. 121-137, June 2002.
- SOUZA, C.M.M. et al.. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 351-355, mar./abr. 2007.

Uso de fotobiorreatores em cultivo de microalgas: uma análise de viabilidade técnica

The use of photobioreactors in growing microalgae: an analysis of technical feasibility

Ingrid Zanella Andrade Campos*¹, Larissa Bassani de Oliveira², Lorena Ávalos González³,
Samuel de Alcântara Silva Júnior¹, Elaine Pagung¹, Aline Zardo Ferreira⁴, Eduardo Canha¹

¹Centro de Pesquisa e Projetos Tecnológicos (CPPT), UFPE

²Programa de Pós Graduação em Biologia Vegetal, UFES

³Programa de Pós-Graduação de Engenharia em Aquicultura, Universidade Andrés Bello, Santiago, Chile

⁴Programa de Pós Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável, UFES

*ingridzanella@yahoo.com.br

Submetido em 06/01/2015; Versão revisada em 25/03/2015; Aceito em 07/04/2015

Resumo

As microalgas apresentam diversas finalidades, dentre elas são excelentes organismos utilizados na biorremediação pela ampla capacidade de remoção de substâncias em águas que precisam ser tratadas. Para os diferentes usos das microalgas se faz necessário o incremento da biomassa algal, que pode ser feito por meio de diversas técnicas, como através de fotobiorreatores. O presente estudo trata da aplicação de inovações tecnológicas na construção de um fotobiorreator tubular fechado sem adição de CO₂, apresentando seus resultados positivos e inovadores em relação ao crescimento e à rápida taxa de duplicação celular para a cultura de *Chlorella vulgaris* Beij.

Palavras-chave: biorremediação; microalga; fotobiorreator; biomonitoramento ambiental; *Chlorella vulgaris*.

Abstract

Microalgae have several purposes, such as they are excellent organisms used in bioremediation because of ample capacity for removing substances in water to be treated. For the different uses of microalgae it is necessary to increase the algal biomass, which can be done by various techniques, such as through photobioreactors. This study deals with the application of technological innovations in the construction of a closed tubular photobioreactor without addition of CO₂. Positive and innovative results were observed regarding the growth and rapid cell replication rate for the culture of *Chlorella vulgaris* Beij.

Keywords: bioremediation; microalgae; photobioreactor; environmental biomonitoring; *Chlorella vulgaris*.

INTRODUÇÃO

O tratamento de águas residuais por meio de tecnologias limpa e altamente eficientes vem sendo um tema bastante debatido academicamente, considerando a necessidade de se evitar atos de poluição ambiental, bem como, possibilitar a reutilização de fontes limpas, mantendo a qualidade ambiental.

A relevância desse tema, que envolve a manutenção da qualidade ambiental por meio da biorremediação de águas residuais, é notória quando direcionada à saúde humana e ao bem estar social, razão pela qual pretende-se analisar a biorremediação somada à inovação tecnológica, envolvendo a utilização

de fotobiorreator, tornando o processo mais eficaz, sustentável e relevante.

O objetivo principal deste estudo é expor tema altamente relevante ao meio ambiente por meio de uma perspectiva multidisciplinar, envolvendo a engenharia da construção de um fotobiorreator para o aumento no crescimento das microalgas utilizadas na biorremediação de águas residuais.

O estudo em comento foi desenvolvido por meio da pesquisa bibliográfica, constituída de livros e artigos científicos, sem, contudo, dissipar a teoria da vertente prática. Destaca-se que a maior fonte pragmática de pesquisa envolve estudo que está sendo desenvolvido atualmente pela *Linhares Geração* em parceria com o *Centro de Pesquisa e Projetos Tecnológicos* (CPPT), em Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL).

O referido projeto de pesquisa foi desenvolvido de forma interdisciplinar com pesquisadores das áreas de: engenharia, química, biologia e direito, envolvendo a biorremediação (somada à utilização de fotobiorreator) de águas residuais, contendo contaminantes como óleos e graxas dentre outros e que não atendem à legislação ambiental.

O uso de fotobiorreatores para incremento de biomassa permite obtenção de densidades superiores a 50 milhões de células por mililitro, acelerando o tratamento por biorremediação e tornando todo o processo mais eficiente.

Por ser tratar de um estudo aplicado e interdisciplinar, o método utilizado foi marcadamente o dedutivo, partindo-se de parte de uma ideia geral para conclusões específicas ao objeto do presente estudo. Entretanto, a metodologia será posteriormente abordada no desenvolvimento do presente artigo

AS MICROALGAS E SEUS BENEFÍCIOS

As microalgas compreendem a um grupo bastante diversificado de organismos, no que diz respeito à morfologia, complexidade celular e tamanho.

Andrade et al. (2008) e Chisti (2007) caracterizam as microalgas como micro-organismos fotossintéticos,

que combinam água e dióxido de carbono atmosférico com luz solar para produzirem várias formas de energia para produzirem biomassa (polissacarídeos, proteínas, lipídios e hidrocarbonetos), vivem na maior parte das vezes, em ambientes aquáticos e apresentam grande capacidade de adaptação.

Da mesma forma, as microalgas apresentam uma variada coloração, dependente das diferentes classes de pigmentos que as compõem, entre eles as clorofilas, xantofilas e carotenos. Filogeneticamente, as microalgas são compostas de espécies procarióticas ou eucarióticas, antigas ou mais recentes, conforme o período em que surgiram no planeta (RAVEN et al., 2005).

A imensa biodiversidade e consequente variabilidade na composição bioquímica das microalgas, aliadas ao emprego de melhoramento genético e ao estabelecimento de tecnologia de cultivo em grande escala, vêm permitindo que as microalgas sejam utilizadas em diversas aplicações (DERNER, 2006) biotecnológicas.

Entre essas aplicações biotecnológicas das algas, por exemplo, pode-se citar a produção de compostos lipídicos, servindo como base para produção de biocombustíveis; de compostos proteicos e vitamínicos, como suplementos alimentares; são sintetizadores de compostos antibacterianos, antifúngicos e antivirais; e, também, podem ser empregadas na captura de dióxido de carbono da atmosfera.

Esses micro-organismos possuem um relevante potencial econômico, uma vez que muitas algas produzem substâncias industrialmente importantes, sendo ainda uma fonte de recursos pouco explorada pela humanidade (LOURENÇO, 2006).

Em virtude de ampla gama de utilidades apresentadas pelas microalgas, existe a necessidade de implantação de sistemas que visem ao cultivo massivo, que geralmente ocorre em sistemas contínuos. Assim, os cultivos são alimentados a uma taxa constante e permanente de uma mesma quantidade de nutrientes, e uma quantidade de microalgas é retirada continuamente do sistema (MOLINA GRIMA et al., 1999).

Existem três principais formas de cultivo de microalgas, a seguir analisadas.

O cultivo em tanques abertos, onde não há um efetivo controle sobre a incidência de luz, a absorção de dióxido de carbono (CO₂) e a temperatura. Sua grande vantagem é o baixo custo de implantação e manutenção. A outra opção é o cultivo em cascata, com a vantagem de maior volume de microalga produzido por área ocupada, porém a colheita da biomassa não é muito prática. E por último, o cultivo em fotobiorreatores. No caso dos fotobiorreatores, o cultivo ocorre em um sistema fechado, assim possibilitando um melhor controle dos parâmetros e, com isso, sendo possível o aumento da velocidade do crescimento celular e da fração de lipídios na célula (SGROTT LINO, 2009).

De acordo com Pérez (2007), os fotobiorreatores consistem em um biorreator que incorpora algum tipo de fonte de luz, que permite a regulação e controle de quase todos os parâmetros bióticos e abióticos importantes para o cultivo de microalgas, tais como quantidade de nutrientes, temperatura, iluminação, pH, etc. Isto implica numa elevada produtividade, viabilizando assim a produção comercial.

Em comparação com as lagoas e os tanques, os fotobiorreatores são mais custosos, pois os gastos associados à construção e operação são maiores (SGROTT LINO, 2009). A viabilidade econômica dos fotobiorreatores resulta do fato de que as espécies cultivadas nesses sistemas predominantemente envolvem a produção de componentes de alto valor agregado (LOURENÇO, 2006). Portanto, essas unidades podem proporcionar elevada produtividade, gerando maior biomassa algal por unidade de tempo e volume.

As características mais importantes das culturas de microalgas em fotobiorreatores são: o maior aproveitamento da luz devido à melhor relação superfície/volume; a obtenção de uma alta taxa de crescimento; a alta eficiência de conversão do CO₂; a facilidade de monitoramento e controle do sistema. As microalgas são excelentes captadoras de CO₂, e apresentam capacidade para fixar o CO₂ de 10 a 50 vezes maior que das plantas terrestres; por isso, elas

consumem a maior quantidade de CO₂ em todo o planeta (WANG et al., 2008). Em geral, para obter um ótimo crescimento das microalgas em escala de cultivos massivos é necessário monitorar luz, ar e o CO₂. Esse último em reatores tubulares controla adequadamente o pH do meio do cultivo, para que assim esse não alcance valores instáveis que em risco a sobrevivência das microalgas.

Esse controle pode ser realizado mediante a injeção de CO₂ nas zonas onde as concentrações já não permitam a capacidade fixadora máxima. (CAMACHO et al., 1999).

Os fotobiorreatores fechados apresentam vantagens em relação ao tradicional, pois ocupam menos espaço, reduzem as perdas de volume por evaporação, mantêm condições axênicas por longos períodos de tempo, mantêm temperatura constante, apresentam maior rendimento por unidade de superfície, otimizam o processo de coleta da biomassa, otimizam o aproveitamento dos nutrientes presentes no meio de cultura, assim como do CO₂, facilitam o controle do pH e produzem uma elevada biomassa de microalgas.

Na indústria já se tem usado múltiplos desenhos de fotobiorreatores. Tais avanços tem permitido incremento da densidade celular, da produtividade e, por isto, da economia dos cultivos para distintos fins. De fato o cultivo intensivo de microalgas tem sido possível, em grande medida, graças aos desenvolvimentos de novos desenhos de fotobiorreatores (FLORES, 2003).

Os fotobiorreatores são classificados, segundo Richmond (2004), com base tanto no *design* quanto no modo de operação. Em termos de design, as principais categorias são: os tubulares e as placas achatadas. Os fotobiorreatores tubulares e o de placas achatadas, podem ser dispostos horizontalmente, inclinados, verticalmente ou em espiral, além disso, podem apresentar tubos de distribuição conectando os sistemas tubulares ou serpentinas.

Esses biorreatores podem trabalhar com um sistema monofásico, onde a mistura é feita por bombeamento mecânico e a trocagásosa é feita em

tanques separados, e com um sistema bifásico, onde a transferência contínua de gás ocorre no próprio biorreator (AZEREDO, 2012). Além disso, os materiais utilizados na construção desses sistemas fornecem variações e subcategorias adicionais, como, por exemplo, vidro ou plásticos, e estruturas rígidas ou flexíveis (RICHMOND, 2004).

A tendência atual é o desenvolvimento de sistemas cada vez mais automatizados de agitação, aeração, coleta e filtração, mediante a instalação de sensores em pontos específicos que permitem avaliação eficiente da produtividade do cultivo. Outras variáveis importantes, como o pH, o oxigênio dissolvido, as concentrações de CO₂ e a temperatura, são também controláveis por sensores específicos (LOURENÇO, 2006).

Essas inovações aos poucos vêm contribuindo para aumentar a produtividade de fotobiorreatores, que hoje alcançam a formação de biomassa seca da ordem de 5 a 10g L (LOURENÇO, 2006).

Os fotobiorreatores normalmente são feitos de materiais transparentes, tais como vidro e de policarbonato, a fim de permitir a passagem da radiação luminosa necessária para os processos fotossintéticos que aí ocorrem. Eles podem ser projetados de modo que a sua iluminação seja por meio de métodos artificiais, luz solar, ou ambos. Um dos fotobiorreatores mais apropriados para a produção controlada é o tubular helicoidal do circuito fechado de Torzillo *et al.* (1996), Richmond *et al.* (1993), Tredici & Chini (1998), que consiste em tubos de polietileno transparente de diâmetro reduzido, em cujo interior circula o cultivo microalgal, deixando exposta uma grande área de superfície na luz artificial, para otimizar a fotossíntese das microalgas cultivadas. A maior parte dos modelos de fotobiorreator apresentam sistemas de adição de CO₂ para facilitar o equilíbrio carbônico da população algal e o ajuste do pH, que favorecem dessa forma um maior rendimento em relação ao incremento de biomassa.

Baseado nisso, a presente pesquisa buscou inovar na construção de um fotobiorreator tubular eficiente que difere de muitos desenhos que até hoje são oferecidos a indústria que vise o cultivo mássico das microalgas,

apresentando particularidades, porque o desenho não incorpora eventualmente a injeção de CO₂, assim como apresenta detalhes que conferem o êxito do crescimento.

METODOLOGIA

Unidade de cultivo massivo para microalgas

O sistema desenhado é recirculado pelas bombas sopradoras ou sistema "airlift" (aeração do cultivo com ar comprimido) no qual o fluxo de ar apoia o movimento da massa de líquido. Esses sistemas tubulares com circulação acionado por *airlift* são menos susceptíveis à contaminação do que os baseados na bombas mecânicas, sendo menos sujeitos a danificar as células. O *airlift* neste sistema tem a dupla função de bomba e trocador de gás, removendo o excesso de oxigênio gerado pela fotossíntese, que acumula o processo de cultivo (ERIKSEN, 2008).

O presente fotobiorreator permite obtenção de alta produtividade e alta probabilidade de aplicação na área industrial, sem necessidade de readequações técnicas. Também permite utilização de forma alternada de cepas de diferentes espécies de microalgas para obtenção de biomassa. Finalmente, a unidade requer baixa manutenção e possui uma estrutura adequada para automatizar, permitindo assim um cultivo com densidades de células por mililitro quantitativamente mais alta em comparação com os cultivos tradicionais de tanques.

Especificações técnicas da unidade de aumento da biomassa: Fotobiorreator.

A unidade Fotobiorreator é dividida em três módulos

Módulo I: Unidade de injeção de nutrientes e de troca de gases.

O módulo de troca de gases e injeção de nutrientes ou Módulo 1 é constituído por um tanque circular de fibra de vidro transparente de 0,63 m de diâmetro e 0,49 m altura, volume total de 100 L e volume útil de 80 L. (Fig.1). As operações da inoculação de microalgas no Fotobiorreator e a entrada da cultura desde o *airlift* são feitos neste tanque.

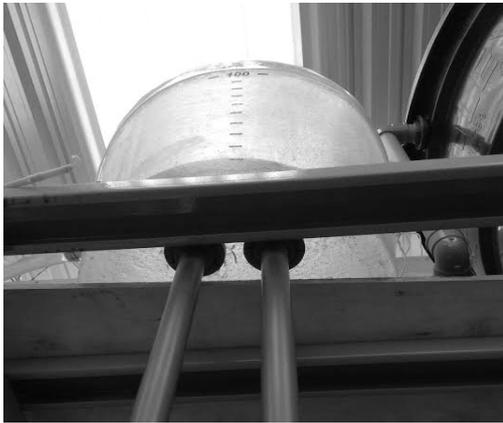


Figura1.
Unidade de injeção
de nutrientes e troca
de gases.

Módulo II:
Recirculação da
unidade.

A Unidade de recirculação do fotobiorreator é composta de dois tipos de mecanismos de propulsão:

- a. Aproveitamento da força de gravidade da estrutura. (Fig.2.A).
- b. Um sistema de propulsão *airlift* de tipo convencional. (Fig.2.B).

Os dois mecanismos tem como finalidade mover e transportar a cultura desde a unidade desgaseificadora, passando pela duas mangueiras fotoativas do reator de 1,5 m cada uma até a unidade desgaseificadora novamente.

150 x 50 x 180 cm, de fio de 2,3 mm. A unidade de fotoativação é composta por 2 mangueiras independentes semi-flexíveis, transparente 1 1/4" de diâmetro e 1 mm de espessura, que estão distribuídas em torno do perímetro da estrutura de 1,85m de altura e 0,8 m diâmetro. A capacidade total da unidade é de 240 L, incluindo a unidade desgaseificadora do Módulo I. A iluminação artificial é realizada por oito lâmpadas fluorescentes de 40 W de luz fria, e 12,60 lx. Na parte superior da estrutura encontra-se o Módulo 1 e um espaço que permite a realização das atividades de inoculação, amostragem e adição de nutrientes.



Figura 2. A.
Sistema de propulsão *airlift*
de tipo convencional



Figura 2. B.
Aproveitamento da força
de gravidade da estrutura.

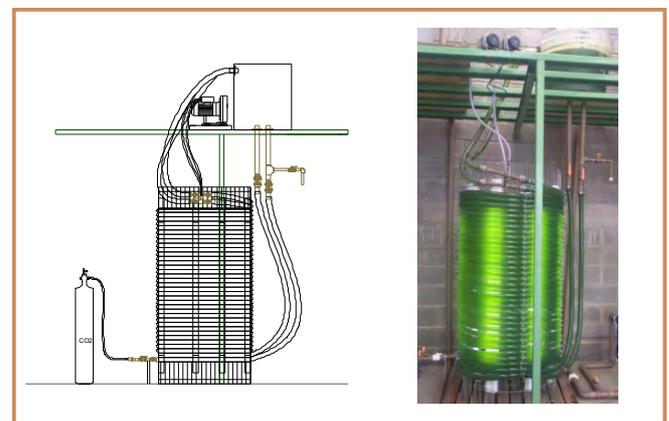


Figura 3. Unidade de Fotoativação da Cultura Microalgal, e unidade modular de cultivo contínuo de microalgas finalizado: Fotobiorreator Tubular.

Módulo III: Unidade de Fotoativação da Cultura Microalgal:

O fotobiorreator é uma estrutura cilíndrica composta por uma unidade de suporte de tela soldada de

O protótipo do fotobiorreator teve sua eficiência testada por meio da inoculação de uma cepa da microalga *Chlorella vulgaris*.

A densidade do inóculo foi determinada diariamente a partir de contagem direta por meio de câmara de Neubauer. A contagem foi feita

diariamente durante todo período de teste do fotobiorreator e os valores comparados com os já registrados em pesquisas anteriores. Como base para os cálculos das taxas de crescimento foram utilizados os valores compreendidos na fase exponencial do crescimento dos tratamentos. As algas foram mantidas em fotobiorreator em meio de cultura ASM1 (GORHAM; MCLACHLAN; HAMMER, 1964) que é um meio de cultura caracterizado por ser preparado a partir de água de elevada pureza (destilada, deionizada ou ultrapura) ao qual são adicionados diferentes elementos químicos, dentre esses macro e micronutrientes importantes para o desenvolvimento das microalgas (LOURENÇO, 2006), utilizada para testes laboratoriais, com a espécie de microalga do teste.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A biomassa inoculada no fotobiorreator foi de $33,4 \times 10^6$ cél/mL, e apresentou crescimento de 100% alcançando valores de $60,7 \times 10^6$ cel/mL em apenas nove dias, sem adição de CO_2 , conforme figura 4.



Figura 4.

Durante o teste no fotobiorreator, a temperatura ambiente esteve em torno de 27°C durante todo experimento. Pôde-se observar uma queda na densidade algal no segundo dia pós-inoculação, devido à adaptação das algas ao sistema; porém a curva se apresentou de forma exponencial alcançando valores pouco registrados em outros trabalhos avaliados, como, por exemplo, os a seguir mencionados: Scragg et al. 2002, que obteve densidade de *Chlorella vulgaris* em fotobiorreator tubular na ordem de $5,7 \times 10^6$ cél/mL, em meio Watanabe, depois RQI - 2º trimestre 2015

de um período superior a 30 dias de inoculação; Bjerck (2012), em seu experimento utilizando o fotobiorreator tubular, alcançou densidade máxima de $25,48 \times 10^6$ cél/mL sem aporte de CO_2 , em meio de cultura elaborado a partir de efluente de ETE; Soares, (2010), alcançou densidade de aproximadamente 4×10^6 cél/mL para *Nannochloropsis oculata* em 10 dias de cultivo utilizando meio de cultura Guillard (2003), em cultivo para incremento de biomassa para produção de biodiesel; o mesmo autor encontrou densidade inferior a 17×10^6 para *Phaeodactylum tricornutum* em meio Guillard (2003); Melo (2014) ao cultivar *Chlorella vulgaris* em fotobiorreator tipo placa, encontrou densidade máxima de $4,5 \times 10^6$ cél./mL, após 5 semanas de experimento, em luz natural, ao testar diferentes intensidades luminosas, destacando melhor resposta para 16000 lux, em que registrou $6,0 \times 10^6$ cél./mL após 5 semanas de tratamento em meio de cultura Micro Algae Grow.

Vale ressaltar que as microalgas podem sobreviver em uma ampla faixa térmica, em elevadas temperaturas, como, por exemplo, acima de 27°C, diversas microalgas diminuem sua taxa fotossintética, perdendo seu valor nutricional e podendo ocorrer elevada mortalidade. Ratkowsky et al. (1983) afirmam que próximo à temperatura ótima há uma aceleração na taxa de crescimento microalgal; no entanto, em temperaturas muito elevadas, pode haver desnaturação ou desativação de proteínas por parte das células, causando o efeito inverso.

Verificou-se que apesar do fotobiorreator ter estado exposto à elevada temperaturas e mesmo não tendo havido injeção de CO_2 , os resultados de crescimento algal se mostraram bastante promissores, em relação à eficiência no aumento da biomassa e rápida duplicação da densidade populacional, destacando o sucesso do modelo inovador de fotobiorreator proposto.

CONCLUSÕES

Ao longo do estudo realizado foi possível constatar que a densidade algal obtida para a cepa de *Chlorella vulgaris*, por meio da utilização do fotobiorreator, esteve acima do que normalmente é encontrado em

literatura especializada, principalmente no que diz respeito ao tempo levado para duplicação celular, considerando que foi obtido em nove dias o aumento de 100% da biomassa algal em fotobiorreator tubular sem adição de CO₂.

Com isso, faz-se necessária a realização de novos testes que corroborem a eficiência do fotobiorreator construído, assim como testes com variações nutricionais e alteração de intensidades luminosas, bem como outras variáveis ambientais determinantes no crescimento algal, a fim de obter o máximo rendimento possível para a curva de crescimento das espécies algais, visto a sua ampla utilização como matéria prima para diversas atividades.

A presente pesquisa continuará sendo desenvolvida, pela *Linhares Geração* em parceria com o *Centro de Pesquisa e Projetos Tecnológicos (CPPT)*, em Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), como forma de levantar dados e se comprovar, ainda mais, a relevância do crescimento da massa da microalga, tipo *Chlorella vulgaris*, por meio da utilização do fotobiorreator.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M. R.; COSTA, J. A. V. **Cultivo da microalga *Spirulina platensis* em fontes alternativas de nutrientes**. Ciência e Agrotecnologia, v. 32, n. 5, p. 1551-1556, 2008.
- AZEREDO, V.B.S. **Produção de biodiesel a partir do cultivo de microalgas: estimativa de custos e perspectivas para o Brasil**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- BJERK, T. 2012. **Cultivo de microalgas em fotobiorreator e reator misto visando a biorremediação e produção de biocombustíveis**. Dissertação apresentada a Universidade de Santa Cruz do Sul. 106p.
- CAMACHO F, Acien FG, Sánchez JA, García F, Molina E (1999). **Prediction of dissolved oxygen and carbon dioxide concentration profiles in tubular photobioreactors for microalgal culture**. *Biotechnol. Bioeng.* 62: 71-85.
- CHISTI, Y. 2007. **Biodiesel from microalgae**. *Biotechnol Adv* 25(3):294-306.
- DERNER, R. B. **Efeito de fontes de carbono no crescimento e na composição bioquímica das microalgas *Chaetoceros muelleri* e *Thalassiosira fluviatilis*, com ênfase no teor de ácidos graxos poli-insaturados**. 2006. 158 f. Tese – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- ERIKSEN, N.. **"The technology of microalgal culturing"**. *Biotechnology Letters* 30(9): 1525-1536. Janeiro: Guanabara Koogan, 830 p. 2007. 2008.
- FLORES, CORAL CONTRERAS; PENA-CASTRO, JULIÁN MARIO; FLORES-COTERA, LUIS BERNARDO Y CANIZARES-VILLANUEVA, ROSA OLIVIA. **Avances en el diseño conceptual de fotobiorreactores para el cultivo de microalgas**. *INCI* [online]. 2003, vol.28, n.8, pp. 450-456. ISSN 0378-1844.
- GORHAM, P. R.; MCLACHLAN, R. W.; HAMMER, U. T. **Isolation and culture of toxic strains of *Anabaena*, flos-aquae Breb**. *Int. Ver. Theor. Angew.Limnol.Verh.*, v. 19, p. 796–804, 1964
- GUILLARD, R.R.L.; MORTON, S.L. **Culture Methods**.In: Manual on Harmful Marine Microalgae. UNESCO, Paris, p. 77-97, 2003.
- LOURENÇO, Sergio de Oliveira. **Cultivo de microalgas marinhas: princípios e aplicações**. [São Carlos, SP]: RiMa. 2006
- MELO; D.J.N . **Feasibility study of the use of liquid waste in the cultivation of microalgae *Chlorella* sp aimed at producing biofuels**. *Revista Monografias Ambientais - REMOA* v.13, n.4, set-dez. 2014, p.3477-3490.
- MOLINA GRIMA E., FERNANDEZ F.G. Acien, F.; CAMACHO; CHISTI Garcia, Yusuf. 1999. **Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scaleup**. *Journal of Biotechnology*, 231- 247.
- PÉREZ, H. E. B. **Biodiesel de Microalgas**. São Paulo. 2007.
- RATKOWSKY DA, LOWRY RK, MCMEEKIN TA, STOKES AN, CHANDLER RE. **Model for bacterial culture growth rate throughout the entire biokinetic temperature range**. *J Bacteriol.* 1983 Jun;**154**(3):1222–1226.
- RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. 7 ed. Rio de Janeiro. 2005.
- RICHMOND, A., S., BOUSSIBA, A, VONSHAK & R. KOPEL, 1993. **A new tubular reactor for mass production of microalgae outdoors**. *J. Appl. Phycol.*, 5, 327.
- RICHMOND, A. **Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology**. A. Richmond, Blackwell Science. 2004.
- SCRAGG A.H., Illman A.M., Carden A., Shales S.W. **Growth of microalgae with increased calorific values in a tubular bioreactor**. *Biomass Bioenerg.* 2002;23:67–7.
- SGROTT, L. **Produção de biomassa a partir de microalgas para a obtenção de lipídios e mitigação de co2**. Trabalho de Conclusão de curso. 104p. Universidade Regional de Blumenau. 2009.
- SOARES, D. **Avaliação do crescimento celular e da produtividade de lipídeos de microalgas marinhas em diferentes regimes de cultivo**. 107 f. Tese – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- TORZILLO, G., B. PUSHPARAJ, F. BOCCI, W. BALLONI, R. MATERRASSI & G. FLORENZANO. 1996. **"Production of *Spirulina* biomass in closed photobioreactors"**. *Biomass*, 11: 61-74.
- TREDICI, M & G. CHINI. **"Efficiency of sunlight utilization: Tubular versus flat photobioreactors"**. *Biotechnology and Bioengineering*, 57: 187-197. 1998.
- WANG, B., LI, Y., WU, N., LAN, C.Q. **CO2 bio-mitigation using microalgae**. *Appl Microbiol Biotechnol* 79(5):707-718. 2008.

Síntese e caracterização de um complexo de cobre(II) para utilização como eletrocatalisador em célula a combustível

Synthesis and characterization of a copper (II) complex as an electrocatalyst in a fuel cell

Annelise Casellato*, Rachel Dias dos Santos, Thaís Dionízio Petizero, Fagner da Silva Moura, Gabriela Souza Rego, Marta Eloisa Medeiros e Francisco Manoel dos Santos Garrido

Instituto de Química (IQ) - Universidade Federal do Rio de Janeiro

** casellato@iq.ufrj.br*

Submetido em 20/01/2015; Versão revisada em 29/03/2015; Aceito em 07/04/2015

Resumo

O presente trabalho visou à síntese de um complexo de cobre contendo ligante com grupos nitrogenados e oxigenados doadores, bases de Schiff. O complexo foi caracterizado pelas técnicas de voltametria cíclica, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia no UV-Vis, teste de condutividade elétrica e ponto de decomposição. Diferentes compostos de coordenação, macrocíclicos ou não, que apresentam ligantes do tipo bases de Schiff vem sendo estudados como substituintes da platina como eletrocatalisadores em pilhas a combustível. As reações que ocorrem nos eletrodos destes dispositivos não são favoráveis energeticamente, necessitando da utilização de eletrocatalisadores para que possam ocorrer. O principal eletrocatalisador utilizado é a platina tanto para reações anódicas quanto catódicas, entretanto devido à baixa disponibilidade e ao custo elevado deste metal, outros compostos vêm sendo testados. A fim de contribuir para as pesquisas nesse âmbito, um complexo de cobre contendo ligantes do tipo base de Schiff foi sintetizado e caracterizado.

Palavras chave: pilha a combustível, complexo de cobre, eletrocatalisador

Abstract

This work aimed at the synthesis of a copper complex containing ligand with nitrogen and oxygen donor groups, Schiff bases. The complex was characterized by cyclic voltammetry, infrared spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, electrical conductivity and decomposition point. Different coordination compounds, macrocyclic or not, which have base Schiff ligands has been studied as platinum substituents as electrocatalysts in fuel cells. The reactions that occur at the electrodes of these devices are not favorable energy, requiring the use of electrocatalysts for may occur. The main electrocatalyst is platinum, used both as anodic and cathodic reactions, however due to limited availability and high cost of this metal, other compounds have been tested. In order to contribute to the research in this field, a copper complex containing base Schiff ligands was synthesized and characterized.

Keywords: fuel cells, copper complex, electrocatalyst

INTRODUÇÃO

A dependência dos combustíveis fósseis como fonte primária de energia têm sido alvo de discussão econômica e ambiental em todo o mundo. Esses combustíveis além de serem fontes de energia não-

renováveis, liberam quantidades consideráveis de poluentes como produto de sua combustão. Desta maneira, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas a fim de desenvolver sistemas de geração de energia que utilizem fontes primárias renováveis e sejam menos

poluentes (AMADO et al., 2007; MA et al., 2014; SPINACÉ et al., 2004).

Neste contexto, as pilhas a combustível aparecem como uma alternativa promissora de geração de energia elétrica limpa e de alta eficiência. Uma pilha ou célula a combustível é um dispositivo que converte eletroquimicamente a energia gerada em uma reação química em energia elétrica (AMADO et al., 2007; SPINACÉ et al., 2004; GEWIRTH, et al., 2010). Os principais compostos utilizados como combustíveis são: o hidrogênio, metanol, etanol e ácido fórmico e como oxidante o gás oxigênio, que pode ser obtido facilmente do ar. (GEWIRTH, et al., 2010)

As reações que ocorrem nos eletrodos das pilhas a combustível são reações típicas de catálise heterogênea onde ocorre transferência de carga entre o reagente e o substrato. A reação catódica de redução do oxigênio molecular (RRO) apresenta uma cinética muito lenta e tem um papel fundamental no desempenho destes dispositivos, visto que não é uma reação energeticamente favorável sendo necessária a utilização de materiais como eletrocatalisadores (GONG, et al., 2009; GONZALEZ, 2000; PALENZUELA et al., 2011).

De acordo com Lee, Jeong e Ocon (2013), Li e Liu (2010) um eletrocatalisador deve apresentar seletividade frente a reações, deve ser estável, apresentar condutividade elétrica, boa atividade catalítica e não apresentar um custo elevado. A platina é o principal material utilizado como eletrocatalisador nestes dispositivos, entretanto o alto custo deste material e sua baixa abundância natural contribuem para um valor elevado no custo de manufatura destes dispositivos (LIN, et al., 2011; SPINACÉ, et al., 2004).

Desta maneira, muitos compostos têm sido estudados como potenciais substituintes da platina, entre eles óxidos mistos, nanopartículas de metais de transição, compostos binários à base de rutênio e paládio, carbonatos, compostos macrociclos e compostos de coordenação contendo ligantes N-doadores, bases de Schiff (BEZERRA, et al, 2008; BRUSHETT, et al. 2010; GAN, et al 2011; GONG, et al. 2009; GOUBERT-RENAUDIN, e WIECKOWSIKI, . 2011; HEO, et al. 2011; KIM, et al. 2011;

LI, e LIU, 2010; LIN, . et al. 2011; OH, et al. 2008; PALENZUELA, et al. 2011; SANETUNTIKUL, e SHANMUGAM, 2014).

Entre estes compostos, dois grupos são considerados os mais importantes: sistemas baseados na platina e no paládio e compostos com cadeias carbônicas que apresentam grupos nitrogenados. Segundo Tarasevich e Korchagin (2013), a platina e suas ligas são os eletrocatalisadores mais ativos na reação de redução do oxigênio (RRO), enquanto a outra classe de compostos é a mais promissora como substituintes da platina tanto em pilhas alcalinas quanto ácidas.

Ligantes utilizados em química de coordenação, sejam eles do tipo bases de Schiff, ligantes macrocíclicos ou não, são geralmente preparados em reações de condensação a partir de precursores de baixo custo (MAO, et al. 2012). Ward, et al (2012) descreve uma série de complexos com o ligante tris(2-piridilmetil)amina, conhecido também por *tpa*, contendo diferentes íons metálicos que se mostraram ativos frente ao oxigênio molecular.

Compostos de coordenação que possuem grupos com elétrons π , como ligantes bases de Schiff, apresentam condutividade elétrica comparada a de metais e uma alta atividade catalítica em reações de oxirredução, de forma que muitos pesquisadores têm voltado seus estudos no desenvolvimento desta classe de compostos. (LI, e LIU, , 2010; LIN, et al., 2011; SPINACÉ, et al., 2004).

Neste escopo, o presente trabalho visou à síntese de um complexo de cobre contendo ligante base de Schiff e a caracterização deste composto pelas técnicas de voltametria cíclica, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia no UV-Vis, teste de condutividade elétrica e ponto de decomposição.

EXPERIMENTAL

Síntese do complexo 2 – hidroxibenzilglicina cobre (II) – complexo 1

Todos os reagentes utilizados apresentavam grau analítico e foram utilizados sem purificação prévia.

O composto complexo 1 foi sintetizado utilizando o procedimento descrito por Zhao(2009) e Kishita (1964) modificado. A síntese foi realizada utilizando 0,014 mol de glicina solubilizado em KOH alcoólico (metanol). seguida da adição lenta de 0,014 mol de salicilaldeído. A reação foi mantida sob agitação magnética constante durante 90 minutos, para obtenção do ligante 2- hidroxibenzilglicina. Após este período, uma solução metanólica contendo 0,014 mol de acetato de cobre(II) monohidratado foi adicionada lentamente, para síntese do complexo *in situ* (sistema *onepot reaction*), de onde foi obtido um pó do composto com coloração verde. Este pó foi recristalizado em metanol espectroscópico, gerando microcristais verdes escuros com rendimento de 67%.

Caracterização físico-química

Condutividade e ponto de decomposição

As medidas de condutividade foram realizadas utilizando um condutímetro microprocessado Analyser, utilizando uma solução metanólica do complexo $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo. O ponto de fusão foi obtido utilizando um determinador de ponto de fusão simples a seco da Fism, modelo 430.

Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos utilizando espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) Nicolet Magna-IR 760, na região de $600\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$ e $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, utilizando pastilhas de CsI.

Espectroscopia no UV-Vis

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro Agilente 8453, na região de 200-1100 nm, utilizando soluções metanólicas do complexo. Os espectros eletrônicos na região do UV-VIS em estado sólido, foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis, Shimadzu, modelo 2450, no modo de reflectância difusa (DRIFTS- *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*), diluindo a amostra em sulfato de bário.

Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica de caracterização foram realizadas empregando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N, utilizando um sistema de três eletrodos: eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e eletrodo auxiliar de platina, sob atmosfera de nitrogênio e utilizando solução metanólica de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio como eletrólito suporte.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Síntese e Caracterização do complexo 1

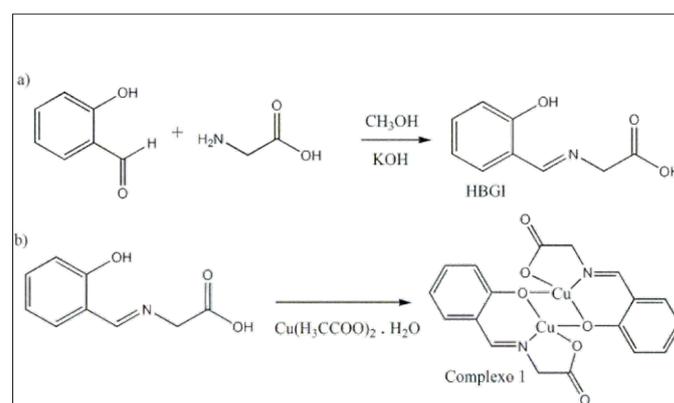


Figura 1. Rota de Síntese e estrutura proposta para o ligante HBGI (a) utilizado na obtenção do complexo 1 (b).

A obtenção do ligante HBGI seguiu uma metodologia padrão na síntese de iminas, onde a reação de condensação entre o aldeído e o grupo amina do aminoácido utilizado se mostrou uma estratégia eficiente na obtenção do ligante com grau de pureza bastante elevado e rendimento quantitativo.

Através das análises realizadas, pode-se fazer uma comparação direta a outros complexos descritos pelo grupo de pesquisa que possuem sua estrutura determinada pela técnica de difração de raios X. Assim, a partir de resultados semelhantes, pode-se sugerir que os complexos sejam isoestruturais e apresentem um arranjo semelhante ao descrito na Figura 1(b).

O material microcristalino foi submetido à análise do ponto de decomposição térmica onde

uma intensa alteração de cor do material, tornando-o marrom, indica uma possível mudança estrutural do complexo em temperaturas próximas a 200°C.

Espectroscopia no infravermelho

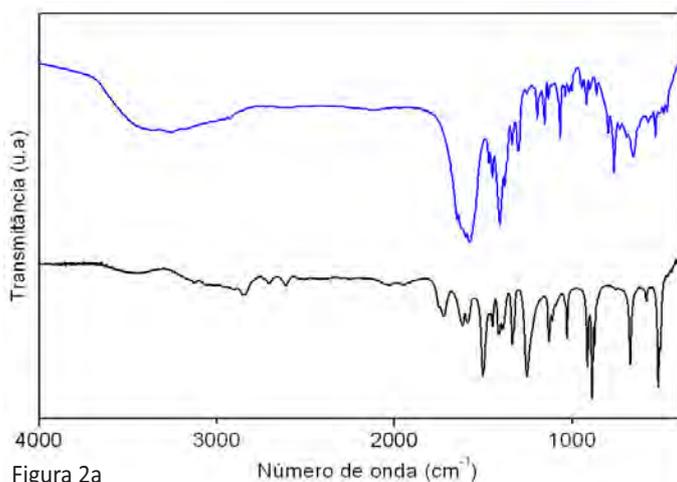


Figura 2a

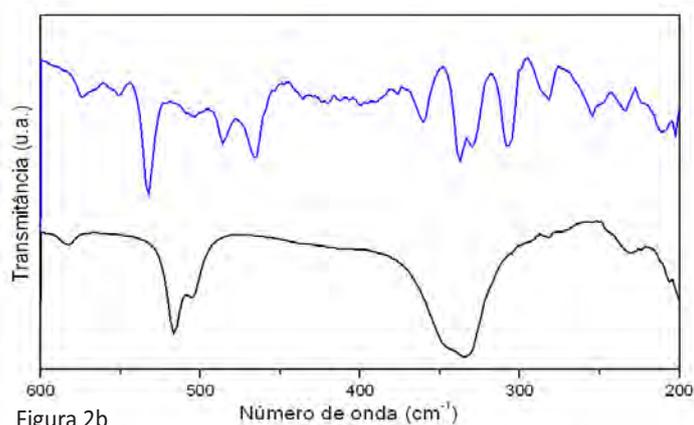


Figura 2b

Figura 2. Espectros no infravermelho na região do infravermelho médio (a) e distante (b) em pastilha de CsI.

O espectro no infravermelho do ligante (curva em preto) apresenta bandas de absorção características dos principais grupos funcionais como carbonila, imina e fenol. Estes dados estão de acordo com a estrutura proposta para o ligante. O espectro no infravermelho do complexo de cobre (curvas em azul) apresenta bandas similares às verificadas no ligante livre, porém deslocadas. Uma vez que as interações com o metal são mais intensas, há um deslocamento das bandas para regiões de mais alta energia. No espectro do ligante a banda da carbonila do ácido está em torno de 1724 cm^{-1} , no espectro do complexo foi deslocada para 1650 cm^{-1} . O

estiramento da ligação C=N está em torno de 1618 cm^{-1} no espectro do ligante, no espectro do complexo esta banda foi deslocada para 1601 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 2005).

As bandas das hidroxilas do ácido e do fenol não podem ser diferenciadas no espectro do complexo, apenas uma banda alargada é observada na região em torno de 3444 cm^{-1} e pode estar relacionada com a presença de água no solvente utilizado para análise (GUZZI, ALAGI, 2013). O número de bandas na região em torno de 3400 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} no espectro do ligante são maiores que as no complexo, uma vez que a estrutura do complexo propõe que o fenol seja desprotonado para que a ligação Cu-O se forme. Sendo assim, o número de interações O-H diminui no complexo, ocasionando a diminuição do número de bandas relacionadas as interações com hidrogênio no espectro do complexo. Na região entre $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ foi possível observar bandas relacionadas às interações Cu-O e Cu-N, sendo mais um indicativo da complexação.

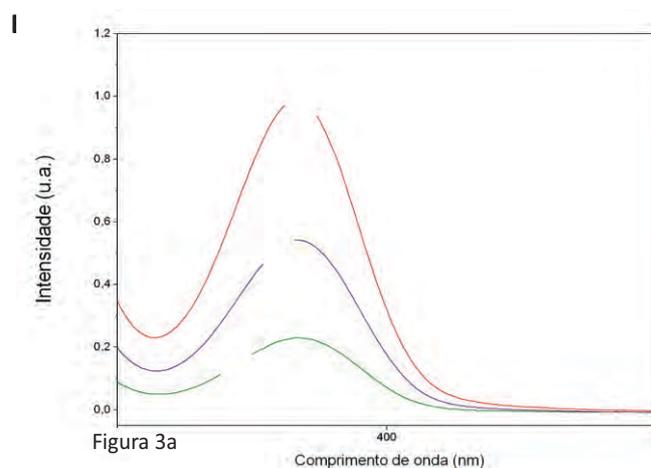


Figura 3a

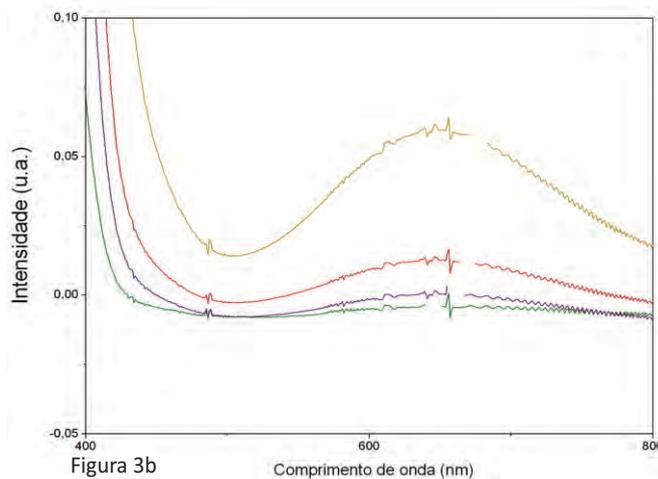


Figura 3b

Figura 3. Espectros eletrônicos do complexo 1 na região entre 250 – 500 nm (a) e 400 – 900 nm (b) utilizando concentrações entre $1,47 \times 10^{-4}$ e $1,75 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$.

O espectro eletrônico do complexo foi uma análise auxiliar na caracterização do cátion metálico uma vez que além das bandas referentes ao ligante, foi observado o surgimento de uma banda característica na região visível do espectro. Assim, o espectro apresentado na Figura 3 mostra bandas em torno 250 nm, 350 nm e 650 nm.

A banda em 276 nm está associada à transição intraligante do tipo $\pi - \pi^*$, presente em compostos insaturados. É possível observar esta banda tanto no espectro do ligante livre quanto no espectro do complexo, sugerindo que esta banda é pouco influenciada pela complexação. A banda em 366 nm pode ser atribuída à transferência de carga do ligante para o metal (íon fenolato – Cu^{2+}) e a banda em 631 nm (AL-SHAALAN, 2011) ($\epsilon=78,5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de baixa intensidade pode ser associada a transição d-d do íon Cu^{2+} .

Condutividade elétrica

A análise da condutividade elétrica de uma solução metanólica do complexo 1 indicou o valor de 85,35 μS , sugerindo um complexo neutro, ou seja, sem a presença de contra-íons. A estrutura proposta do complexo 1 corrobora com a formação de um complexo neutro, onde as cargas negativas do ligante são neutralizadas pela carga do cátion metálico.

Reflectância difusa

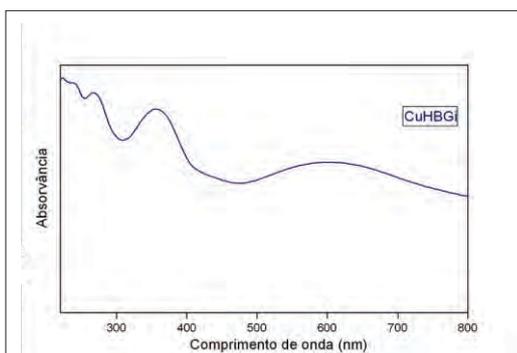


Figura 4. Espectro de reflectância difusa obtido para o complexo 1.

A reflectância difusa é uma técnica importante por permitir a análise de complexos com baixa ou nenhuma solubilidade. Neste tipo de análise podem-se verificar bandas relacionadas à presença de metais coordenados em moléculas, que ao serem comparadas

com a espectroscopia no UV-Vis em solução, pode dar indícios de possíveis interações com o solvente (BUSSI, 2014).

Na Tabela 1 são apresentados os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ obtidos no espectro do complexo 1 no estado sólido (DRIFTS) em comparação com os valores encontrados no UV-Vis em solução.

Tabela 1
Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ nos espectros UV-VIS no modo reflectância difusa e em solução do complexo.

$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) (DRIFTS)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) (UV-VIS solução)	Atribuição
633	631	d-d
367	366	TCLM
261	276	TCIL

A banda de transferência de carga ligante - metal, e a banda referente à transferência d-d sofre deslocamento hipsocrômico, em quanto que a banda de transição intraligante sofre deslocamento batocrômico quando em solução, indicando que o complexo sofre alteração em sua estrutura.

Voltametria Cíclica

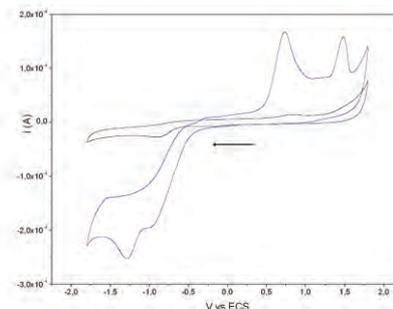


Figura 5: Voltamogramas do complexo 1 em solução metanólica contendo TBAPF_6 como eletrólito suporte e utilizando um sistema de três eletrodos: eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência calomelano saturado (ECS) e eletrodo auxiliar de platina, sob atmosfera de N_2 .

Na figura 5, a curva em preto representa a medida voltamétrica da solução contendo apenas o eletrólito suporte em metanol, enquanto a curva em azul mostra a varredura entre $E = -1,8 \text{ V}$ e $+1,8 \text{ V}$ do complexo 1. A caracterização por voltametria cíclica apresentou um perfil não-reversível (MORENO, 2011) contendo dois picos de oxidação com E_{pa} (V) vs ECS em 0,73 V e 1,57 V e dois picos de redução com E_{pc} (V) vs. ECS, em -0,97 V e -1,28V relacionados aos processos $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$

e $\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+, \text{Cu}^+$. A diferença nos potenciais redox dos íons pode relacionar-se à hidrólise incompleta da ponte acetato proposta na estrutura do complexo (BUSSI, 2014). Os resultados apresentados reforçam a proposta de estrutura sugerida para o complexo sintetizado.

O comportamento eletroquímico do complexo de cobre contendo o ligante HBGi é similar a outros complexos sintetizados pelo grupo utilizando metais como Ni e Co. Estes complexos apresentam atividade para catalisar, eletroquimicamente, a redução de oxigênio em altos valores de pH. Assim, por serem compostos isoestruturais e com uma faixa de potencial redox similar, foi possível propor que o complexo CuHBGi seja um electrocatalisador na redução de oxigênio.

CONCLUSÃO

O complexo de Cu^{+2} contendo um ligante base de Schiff, HBGi, foi sintetizado e caracterizado pelas diversas técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, buscando-se correlacioná-las com a estrutura de outros complexos descritos pelo grupo. Com base nesses resultados, o complexo descrito nesse trabalho é isoestrutural ao descrito por Santos et al. (2013) e apresenta caracterizações físico-químicas semelhantes. A partir desta completa caracterização do complexo, novos estudos vêm sendo realizados para sua aplicação como electrocatalisador em células a combustível, buscando utilizá-lo como substituto para a platina empregada atualmente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e Faperj pelas bolsas de estudos e auxílios concedidos.

REFERÊNCIAS

AMADO, R. S et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: Materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.1, p.189-197, jan./fev. 2007.

BEZERRA, C. W. B. et al. A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4937-4951, 2008.

BRUSHETT, F. R. et al. A carbon-supported copper

complex of 3,5-diamino-1,2,4-triazole as a cathode catalyst for alkaline fuel cell applications. **Journal of American Chemical Society**, v. 132, p. 12185–12187, 2010.

BUSSI, G. G. A. Investigação da promiscuidade catalítica de novos complexos metálicos. 2014. 88f. Dissertação (mestrado em ciências, química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

GAN, T. et al. Study on the membrane electrode assembly fabrication with carbon supported cobalt triethylenetetramine as cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, p 1899–1903, 2011.

GEWIRTH, A. A.; THORUM, M. S. Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges. **Inorganic Chemistry**, V. 49, p. 3557–3566, 2010.

GONG, K. et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. **Science**, v.323, p. 760-764, 2009.

GONZALEZ, E. R. Electrocatálise e poluição ambiental. **Química Nova**, São Paulo, V.23, n.2, p.262-266, 2000.

GOUBERT-RENAUDIN, S. N. S ; WIECKOWSIKI, A.; Ni and/or Co nanoparticles as catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) at room temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v 652, p. 44–51, 2011.

GUZZI, S; ALAGI, H. Synthesis, characterization and antimicrobial studies on nickel(II) and copper(II) complexes of 2N₂O₂ donor Schiff base. Pelagia Research Library, Chemistry Department, Faculty of Science, University of Benghazi, Benghazi, Líbia 2013.

HEO, K. C. et al. Heat-treated 2,2'-bipyridine iron complex supported on polypyrrole-coated carbon for oxygen reduction reaction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, p. 304 - 309, 2011.

KIM, J. R. et al. Application of Co- naphthalocyanine (CoNpc) as alternative cathode catalyst and support structure for microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 342–347, 2011.

LEE, J.; JEONG, B.; OCON, J. D. Oxygen electrocatalysis in chemical energy conversion and storage technologies.

- LI, Z. P.; LIU, B. H. The use of macrocyclic compounds as electrocatalysts in fuel cells. *J Appl Electrochem*, v. 40, p. 475–483, 2010.
- LIN, R, et al. Electrooxidation of hydrogen on ni-organic metal complex catalysts in acidic media for PEMFCs. *Journal of Nanomaterials*, 2011. doi:10.1155/2011/532926.
- MA, Y. et al. Highly active Vulcan carbon composite for oxygen reduction reaction in alkaline medium, *Electrochimica Acta*, v. 133, p. 391–398, 2014.
- MAO, J. et al. Electrocatalytic four-electron reduction of oxygen with Copper (II)-based metal-organic frameworks. *Electrochemistry Communications*, v.19, p.29-31, 2012.
- MEKHILEFA, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, p.981-989, 2012.
- OH, J. et al. Support effect of anode catalysts using an organic metal complex for fuel cells. *Journal of Power Sources*, v.185, p. 886–891, 2008.
- PALENZUELA, A. V. et al. Fe-N_x/C electrocatalysts synthesized by pyrolysis of Fe(II)-2,3,5,6-tetra(2-pyridyl) pyrazine complex for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, v.56 p. 4744–4752, 2011.
- SANETUNTIKUL, J.; SHANMUGAM, S. Prussian Blue-Carbon Hybrid as a Non-Precious Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium. *Electrochimica Acta*, v. 133, p. 92–98, 2014.
- SANTOS, R. D. et al. Síntese, caracterização de um possível eletrocatalisador contendo Ni²⁺. In: 36ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia. Anais 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.
- SHARAF, O.Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Sustainable Energy Reviews*, v.32, p.810-853, 2014.
- SPINACÉ, E. V. et al. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
- TARASEVICH, M. R.; KORCHAGIN, O. V. Electrocatalysis and pH (a Review). *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 49, p. 676-695, 2013.
- WARD, A. L.; ELBAZ, L.; KERR, J. B.; ARNOLD, J. Nonprecious metal catalysts for fuel cell applications: Electrochemical dioxygen activation by a series of first row transition metal Tris(2-pyridylmethyl)amine complexes. *Inorganic Chemistry*, v. 51, p.4694-4706, 2012.
- ZHAO, H.-Y. et al. Synthesis, structure and properties of three new oxidovanadium complexes containing a tridentate salicylaldehydeglycine. *Journal of Molecular Structure*, v. 938, p. 54-64, 2009.

Adsorção de micropoluinte orgânico em carbono ativado

Adsorption of an organic micropollutant on activated carbon

Marcelo Santos Santiago, Nara Poliana Meneses de Oliveira, Karidja Bezerra de Oliveira,
Marcus Luiz dos Santos Menezes, Anna Jacinta Dantas de Medeiros e Diogo Pereira Bezerra*

Instituto Federal de Ciências e Tecnologia do Rio Grande do Norte

**e-mail: diogo.bezerra@ifrn.edu.br*

Submetido em 20/01/2015; Versão revisada em 31/03/2015; Aceito em 08/04/2015

Resumo

O problema da poluição e escassez de água é uma realidade em vários locais do planeta e o Brasil também sofre seus efeitos. Nesse sentido, várias tecnologias buscam uma ação ativa, destacando-se a adsorção com carbono ativado. Este estudo descreve a adsorção de hidróxibenzeno em carbono ativado. A caracterização do adsorvente foi realizada por isotermas de adsorção de N₂ a 77 K para determinação de suas propriedades texturais. Para o estudo da adsorção de hidróxibenzeno realizou-se experimentos cinéticos e de equilíbrio em modulo batelada em temperatura ambiente e com três diferentes tipos de pH. A capacidade de adsorção do hidroxibenzeno em carbono ativado foi de aproximadamente 30 mg/g em pH 5, confirmando sua potencialidade.

Palavras-chave: adsorção; carbono ativado; fenol.

Abstract

The problem of pollution and water scarcity is a reality in many places on the planet, including in the Brazil that also suffers its effects. Accordingly, several technologies seek active action, highlighting the adsorption using activated carbon. This study describes the adsorption of hydroxybenzene (phenol) in activated carbon. The characterization of the adsorbent was performed by N₂ adsorption isotherms at 77 K to determine its textural properties. The studies of hydroxybenzene adsorption were performed by kinetic experiments and batch at room temperature and with different pH. The adsorption capacity of hydroxybenzene in activated carbon was approximately 30 mg/g in pH 5, confirming its potential.

Keywords: adsorption; activated carbon; phenol.

INTRODUÇÃO

O crescente índice populacional, a urbanização não planejada, rápida industrialização e utilização não qualificada dos recursos hídricos naturais levam à contaminação da água em muitas partes do mundo. Em vários países em desenvolvimento, a água subterrânea fornece água potável para a população mais carente, e é fonte alternativa de água potável para muitas comunidades rurais e em algumas grandes cidades. No entanto, devido às atividades agrícolas, industriais e

domésticas, uma variedade de compostos químicos contamina os reservatórios naturais de água (BHATNAGAR *et al.*, 2010; SANTOS, 2007; TIYAWARAKUL *et al.*, 2012).

Essa contaminação de corpos d'águas é hoje um grave problema no mundo em função da escassez desse recurso natural, comprometendo o desenvolvimento econômico e a sobrevivência dos animais e dos seres humanos em algumas regiões do planeta. O problema já é uma realidade em vários locais, levando à adoção de leis

e medidas que evitem o desperdício e a degradação, e que promovam um uso mais sustentado da reserva hídrica.

Mantendo a visão de graves problemas devido à elevada concentração de poluentes tóxicos nos recursos hídricos, há uma necessidade urgente para o desenvolvimento de processos ambientalmente rentáveis para combater a poluição provocada pelos efluentes industriais. Dentre as principais tecnologias estudadas para o tratamento destes efluentes, destaca-se a adsorção com carbono ativado.

A adsorção de resíduos tóxicos de compostos orgânicos em carbono ativado é uma das tecnologias mais importante no tratamento de resíduos em efluentes industriais. O carbono ativado é um material que pode ter características micro, macro ou mesoporosas, podendo ser obtido de vários materiais carbonáceos. A capacidade de adsorver determinada molécula pode ser relacionada diretamente à área superficial e à presença de uma variedade de grupos funcionais na superfície do adsorvente (BEZERRA *et al.*, 2014).

A estrutura do carbono ativado é constituída basicamente de átomos de carbono ligados entre si, sendo possível observar outros elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, formando grupos funcionais ácidos ou básicos. A adsorção de compostos orgânicos em carbono ativado é controlada basicamente por interações físicas e químicas em que, tanto o tipo de material quanto às propriedades ácido-base da superfície, são importantes no processo (GIRALDO e MORENO-PIRAJÁN, 2014; NARAYANI *et al.*, 2013). Dentre os principais poluentes estudados no processo de adsorção em carbono ativado está o hidroxibenzeno. Tem-se estabelecido que a principal forma de interação entre o hidroxibenzeno e carbono ativado é através da ligação entre os elétrons do sistema- π , ou seja, os elétrons- π do anel aromático do hidroxibenzeno ligam-se ao sistema- π das camadas gráficas do carbono ativado (GUILARDUCI *et al.*, 2006). Nesse contexto, o objetivo para o desenvolvimento deste estudo foi avaliar a adsorção de hidroxibenzeno em carbono comercial em diferentes pH.

MATERIAIS E MÉTODOS

A caracterização dos materiais adsorventes consistiu na análise textural da sua superfície porosa mediante a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K. Este método foi realizado em sortômetro AUTOSORB 1-MP (marca Quantachrome, EUA).

A partir da isoterma medida foi possível a determinação de área superficial, S_{BET} , volume total de poros, V_p , volume de microporos, $V_{M\mu}$ e diâmetro médio de poros, D_p . Para estudos cinéticos e de equilíbrio foi necessária uma realização prévia de uma curva de calibração para conversão de absorvância em concentração. Para determinar a influência do tempo de contato entre carbono ativado e hidroxibenzeno necessário para remoção, foi realizado um estudo cinético utilizando uma solução de 50 mL de hidroxibenzeno, 1000 mg.L⁻¹, em contato com 0,2 g carbono ativado comercial WV1050 (West Vaco) sob agitação moderada e temperatura 25 °C. Em intervalos de tempo de 0 a 150 min foram retiradas alíquotas do sobrenadante e analisadas em espectrofotômetro UV/Vis em comprimento de onda de 382 nm. Posteriormente foi realizado experimento em batelada com diferentes concentrações do hidroxibenzeno, de 100 a 1000,0 mg.L⁻¹ e com pH de 3,07; 5,3 e 10. Foi utilizada uma massa de 0,02 g de carbono ativado por 160 min a 25 °C para construção da isoterma de adsorção. Esta isoterma representa a relação do hidroxibenzeno entre a fase fluida (na solução) e da fase adsorvida (no carbono ativado).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K (Figura 1), observou-se uma expressiva área superficial de 1727 m²/g, seu elevado volume total de poros de 1,204 cm³/g, volume de microporos de 0,578 cm³/g e diâmetro médio de poros de 13,9 Å.

Em um adsorvente, é desejável uma elevada área superficial, visto que o processo de adsorção ocorre na superfície dos materiais. Conforme a Figura 1, o adsorvente apresenta formato de isoterma Tipo I, segundo a classificação de Brunauer *et al.* (1940),

característico de materiais microporos, tendo um aumento expressivo do volume adsorvido em pressões relativas menores que 0,1. Contudo, o volume adsorvido apresenta contínuo aumento, revelando a presença de mesoporos. As características texturais servem de base para indicação de determinado material adsorvente para algum processo específico de separação ou armazenamento. Além disso, podem servir de guia para o entendimento de fenômenos adsorptivos e difusivos. A presença de micro e mesoporos na estrutura do carbono ativado é importante para o processo de adsorção de uma molécula com o hidrobzeno.

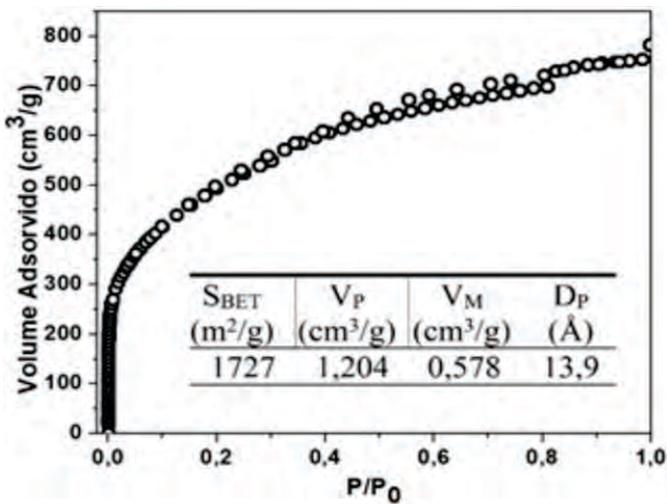


Figura 1: Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K. Fonte: Própria (2015).

Nas Figuras 2, 3 e 4, pode-se obter um panorama do comportamento do processo de adsorção de hidrobzeno em carbono ativado através das isothermas de adsorção obtidas para a amostra.

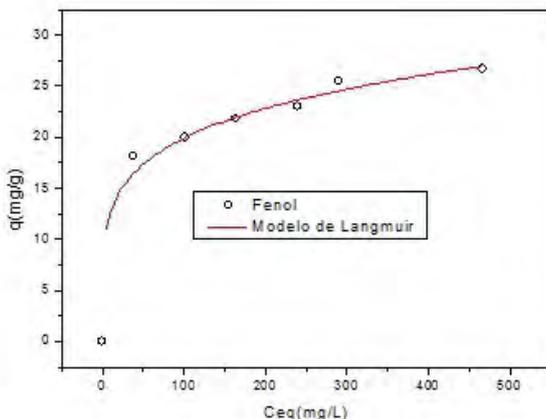


Figura 2: Isotherma de adsorção do hidrobzeno de pH=3,07. Fonte: Própria (2015).

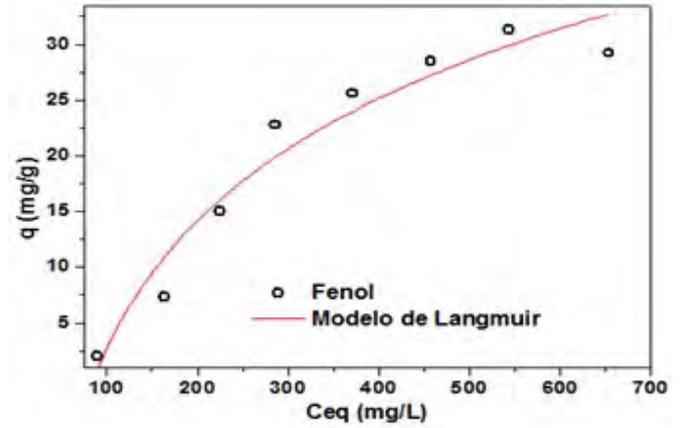


Figura 3: Isotherma de adsorção do hidrobzeno em pH 5,3. Fonte: Própria (2015).

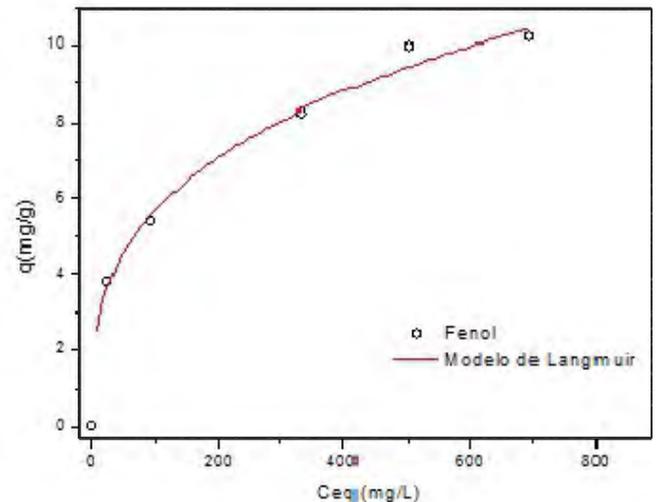


Figura 4: Isotherma de adsorção do hidrobzeno de pH=10. Fonte: Própria (2015).

A capacidade de adsorção do hidrobzeno em carbono ativado foi de aproximadamente 30 mg/g no pH 5,3 que teve um melhor comportamento. Quando o pH da solução é igual ao pKa do composto, significa que 50 % das moléculas estão dissociadas, em valores mais altos de pH's há uma quantidade maior de moléculas dissociadas e em valores menores, mas ainda básicos, uma quantidade menor. Portanto, quando a solução está em meio básico ocorre a dissociação de uma quantidade de moléculas, o que impede a adsorção das mesmas, pois o carvão possui cargas negativas em sua superfície e haverá repulsão com as moléculas negativas dissociadas (SRIVASTAVA *et al.*, 2005).

Este valor é compatível com resultados relatados por Schneider (2008). A molécula de

hidroxibenzeno tem um diâmetro molecular em torno de 6,2 Å e pode difundir-se para os poros interiores (micropartículas mais estreitos) de carbono ativado.

O pH influenciou no processo de adsorção. Os resultados evidenciaram que em pH muito alcalino a capacidade de adsorção em carbono ativado reduz drasticamente, passando de valores próximos de 30 mg/g (pH 3 e 5) para 10 mg/g (pH 10).

CONCLUSÕES

O estudo revelou uma elevada área superficial para o adsorvente usado. Sua área superficial corroborou para a elevada capacidade de adsorção do hidroxibenzeno. Em pH ácido e neutro sua performance foi melhor percebido que em meio alcalino. A elevada área superficial, cerca de 1700 m²/g, os grupos funcionais superficiais e o pH ácido apresentou o melhor resultado, com capacidade de adsorção de hidroxibenzeno próximo a 30 mg/g. Sendo assim, o carbono ativado é um potencial material para remoção de hidroxibenzeno como também o controle de pH no processo.

REFERÊNCIAS

BEZERRA, D. P.; OLIVEIRA, R. S.; VIEIRA, R. S.; CAVALCANTE, C. L.; AZEVEDO, D. C. S. Adsorption of CO₂ on nitrogen-enriched activated carbon and zeolite 13X. **Adsorption**, v. 17, p.235-246, 2011.

BEZERRA, D. P.; SILVA, F. W. M.; MOURA, P. A. S.; SAPAG, K.; VIEIRA, R. S.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E.; AZEVEDO, D. C. S. Adsorption of CO₂ on Amine-Grafted Activated Carbon. **Adsorption Science and Technology**, v. 32, p.141-152, 2014.

BHATNAGAR, A., VILAR, V. J. P., BOTELHO, C. M. S., BOAVENTURA, R. A. R. Coconut-based biosorbents for water treatment - A review of the recent literature. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 160, p.1-15, 2010.

GIRALDO, L., MORENO-PIRAJÁN, J.C. Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106,

p.41–47, 2014.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, p.1226-1232, 2006.

NARAYANI, H., ARAYAPURATH, H., SHUKLA, S. Using fenton-reaction as a novel approach to enhance the photocatalytic activity of TiO₂-γ-Fe₂O₃ magnetic photocatalyst undergoing photo-dissolution process without silica interlayer. **Catalysis Letters**, v. 143 p.807-816, 2013.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. Adsorption by Powders & Porous Solids. San Diego: Academic Press, 1999.

SANTOS, S.K. **Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes**. 2007. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SCHENEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SRIVASTAVA, V.C.; SWAMY, M.M.; MALL, I.D.; PRASAD, B.; MISHRA, I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, p.89-104, 2005.

TIYAWARAKUL, S., CHAVADEJ, S., RANGSUNVIGIT, P. Phenol degradation over mesoporous-assembled SrTi_xZn_{1-x}O₃ nanocrystal photocatalysts: Effects of metal loadings. **Chemical Engineering Transactions**, v. 29, p.1291-1296, 2012.

Produção de celulase pelo fungo *Penicillium chrysogenum* em fermentação semissólida, utilizando o pedúnculo de caju.

Cellulase production in semisolid fermentation by *penicillium chrysogenum* using the cashew peduncle

S. D. de oliveira Jr*, P. F. de Souza Filho, M.C. Batista, G. R. Macedo, e. S. dos Santos

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

*sergiodantas100@hotmail.com

Submetido em 20/01/2015; Versão revisada em 10/04/2015; Aceito em 20/04/2015

Resumo

Produção de enzimas celulasas utilizando um resíduo agropecuário, o pedúnculo de caju como substrato e o fungo filamentoso *Penicillium chrysogenum* como agente produtor de celulasas, através da fermentação semi-sólida. Os resultados obtidos mostraram que o microrganismo foi capaz de apresentar ação das enzimas sobre a celulose, apresentando atividades para a enzima CMCCase de 0,497 UI/mL e para a enzima Avicelase de 0,012 UI/mL, confirmando desta maneira a capacidade que o microrganismo tem em produzir enzimas, e o pedúnculo de caju foi um importante resíduo tanto para o suporte ao crescimento, quanto para a atuação das enzimas.

Palavras chaves: Celulasas, CMCCase, Avicelase.

Abstract

Cellulase enzyme production using an agricultural residue, such as cashew peduncle substrate and the filamentous fungus *Penicillium chrysogenum* as cellulase-producing agent by solid state fermentation. The results showed that the organism was able to present the action of enzymes on cellulose, having activity to CMCCase enzyme 0,497 UI / ml and the enzyme Avicelase 0,012 UI / ml, thus confirming the ability of the microorganism has produce enzymes and the cashew peduncle was an important residue for both supporting growth, and for the action of enzymes.

Keywords: cellulases, CMCCase, Avicelase.

INTRODUÇÃO

O processo enzimático é um método importante em virtude da síntese de compostos com altos valores agregados (enzimas e proteínas), oriundos de processos fermentativos utilizando microrganismos (fungos filamentosos principalmente) e resíduos lignocelulósicos que servem como suporte ao crescimento e além de ser fonte de carbono em decorrência da sua composição. As enzimas celulasas são capazes de atuar sobre materiais celulósicos, favorecendo a hidrólise da celulose liberando açúcares, dentre os quais a glicose

é o mais importante (LYND *et al.*, 2002). Na região Nordeste do Brasil, são produzidas cerca de 200 mil toneladas de castanha e dois milhões de toneladas de pedúnculo de caju por ano (OLIVEIRA e ANDRADE, 2007). O aproveitamento do pedúnculo, entretanto, é inferior a 20%. Seus principais usos são o consumo *in natura* e a fabricação de doces, compotas e bebidas. Uma das causas para o baixo aproveitamento está relacionada ao seu tempo de deterioração, que ocasiona excessivas perdas no campo e na indústria (CAMPOS, 2003). Uma alternativa viável para utilização dos resíduos agrícolas é a utilização desses

na produção de enzimas utilizando fungos filamentosos, uma vez que tais microrganismos podem se desenvolver em condições adversas, como baixa umidade, pH e temperaturas variadas, sendo ideais para o cultivo semi-sólido. O processo de fermentação semi-sólida (FSS) envolve o crescimento e metabolismo do microrganismo na ausência ou quase ausência de água livre, empregando um substrato sólido, ou suporte. A FSS se apresenta como uma tecnologia que promove a diminuição de problemas ambientais (ROCHA, 2010), gerando altos rendimentos e baixa demanda energética quando comparada à fermentação submersa (KRISHNA, 2005). O pedúnculo de caju apresenta teor de celulose de 20,56% (GOUVEIA *et al.*, 2009), permitindo aos microrganismos que atuam degradando materiais celulósicos produzindo enzimas celulasas (CASTRO, 2006). No presente trabalho avaliou-se a produção de enzimas celulasas através da FSS, usando como substrato o pedúnculo de caju seco e o fungo filamentoso *Penicillium chrysogenum*. Com base na metodologia do planejamento experimental fatorial, foi possível avaliar a influência da umidade inicial do meio e da concentração de sulfato de amônio e de carboximetilcelulose (CMC) na solução salina nutriente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material

O resíduo do caju, obtido da empresa produtora de castanhas CIONE, localizada em Fortaleza, foi lavado em água corrente, triturado e peneirado. O material fibroso foi lavado para a retirada dos açúcares seguindo metodologia de Fawole & Odunfa (2003) e seco em estufa com circulação de ar, a 70 °C, por 48 horas.

Microrganismo utilizado

A cepa do fungo *Penicillium chrysogenum* usada foi da linhagem (807) da coleção *ARS Culture Collection – BFPM Research Unit, National Center for Agriculture Utilization Research*, mantido em placas com ágar batata dextrose a 30 °C.

Obtenção dos esporos

A cultura esporulada foi suspensa em solução de

Tween 80 a 0,01%, onde foi realizada a contagem do número de esporos em suspensão utilizando câmara de Neubauer com auxílio do microscópio binocular. A obtenção do inóculo para a FSS foi realizada seguindo metodologia da EMBRAPA (FARINAS *et al.*, 2008).

Fermentação semi-sólida

As fermentações foram realizadas em Erlenmeyers de 250 mL contendo 5 g de pedúnculo de caju e concentração inicial de $1,0 \times 10^6$ esporos/g de meio sólido (COELHO *et al.*, 2001) e uma quantidade da solução salina nutriente (KH_2PO_4 3 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5, 10 ou 15 g/L e CMC 1, 2 ou 3 g/L, pH corrigido para 5 com HCl 3 M e NaOH 0,1 M), variando com a umidade desejada (60, 65 e 70%) de acordo com um planejamento experimental 2^3 com três repetições no ponto central. O meio foi esterilizado, sendo o microrganismo inoculado e a mistura incubada em estufa tipo BOD (*Biochemistry Oxygen Demand*) a 30 °C.

Extração dos extratos enzimáticos

Após 120 horas de fermentação, foi realizada a etapa de extração do complexo enzimático de acordo com Coelho *et al.*, (2001).

Determinação das atividades de CMCase e Avicelase

A atividade celulolítica com carboximetilcelulose (CMC) e celulose cristalina (avicel) foi determinada pelo método descrito por GHOSE (1987) e a concentração de açúcares redutores totais foi determinada pelo método do DNS (MILLER, 1959). Uma unidade de atividade enzimática (UI) foi definida como a quantidade de enzima necessária para liberar 1 μmol de glicose por minuto nas condições do teste. Os ensaios das atividades foram realizados em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A celulose sofre uma hidrólise inicial pelas endoglucanases, essa enzima age de maneira randomicamente no polissacarídeo criando terminais livres para a atuação das exoglucanases. Essas enzimas atuam sobre as cadeias de celulose liberando

glicoses e celobioses (BALAT *et al.*, 2008). As enzimas carboximetilcelulase (endoglucanase) e avicelase (exoglucanase) constituem um sistema enzimático hidrolítico importante para a degradação da celulose (BAYER e LAMED, 1992). O valor máximo da atividade para a CMCase (0,497 UI/mL) foi obtida quando as três variáveis possuíam o valor do nível superior do planejamento (umidade 70%, concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e CMC na solução salina nutriente de 15 e 3 g/l, respectivamente). A umidade é um fator limitante para o crescimento de fungos em substrato sólido, o controle do nível de umidade para processo de fermentação semi-sólida. O teor de água adequada para o substrato deve permitir a formação de um filme de água na superfície, para facilitar a dissolução e a transferência de nutrientes e oxigênio. A produção de enzimas celulolíticas podese induzida com a presença de substratos adicionados aos resíduos em pequenas concentrações e a concentração de CMC na solução indutora foi bastante significativa para a atividade da

enzima CMCCase. Os demais valores podem ser vistos na Figura 1. O diagrama de Pareto observado na Figura 2A mostra que a umidade foi estatisticamente significativa na atividade da CMCCase para um nível de 95% de confiança dentro da faixa estudada, bem como a interação entre a umidade e a concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na solução nutriente. Na análise da atividade da enzima Avicelase, nenhum fator mostrou-se estatisticamente significativo para o mesmo nível de confiança (Figura 2B) e o valor máximo (0,012 UI/mL) foi obtido quando a umidade assumiu valor de 60% e as concentrações de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e CMC foram de 5 e 1 g/L, respectivamente. A atividade máxima observado para a CMCCase foi de 0,497 UI/mL e para a Avicelase foi de 0,012 UI/mL de extrato enzimático. Oliveira Júnior (2014), usando o bagaço do coco como substrato conseguiu uma atividade de CMCCase de 0,176 UI/mL e para a avicelase de 0,020 UI/mL, utilizando o *Penicillium chrysogenum* demonstrando que os resultados com pedúnculo de caju são promissores.

Ensaio	Umidade (%)	$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ (%)	[CMC] (%)	CMCase (UI/mL)	Avicelase (UI/mL)
1	60	0,5	0,1	0,346	0,012
2	70	0,5	0,1	0,373	0,006
3	60	1,5	0,1	0,145	0,002
4	70	1,5	0,1	0,381	0,007
5	60	0,5	0,5	0,306	0,008
6	70	0,5	0,5	0,292	0,005
7	60	1,5	0,5	0,159	0,001
8	70	1,5	0,5	0,497	0,001
9	65	1	0,3	0,375	0,001
10	65	1	0,3	0,224	0,001
11	65	1	0,3	0,229	0,002

Figura 1 - Planejamento fatorial 2^3 e resultados da atividade de CMCCase e Avicelase produzidas pelo fungo *P. chrysogenum*.

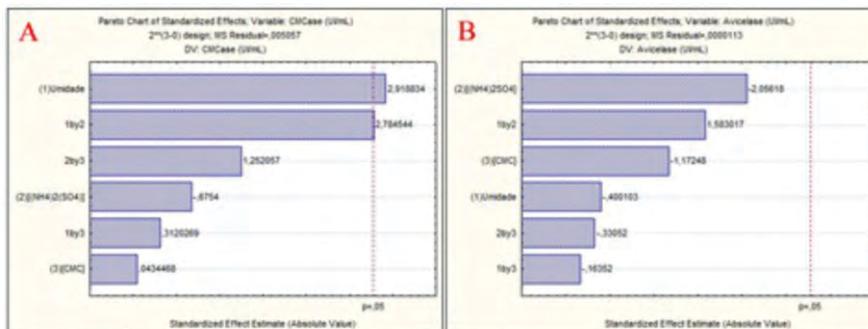


Figura 2 - Gráfico de Pareto da Umidade, concentração de sulfato de amônio e CMC para as atividades de (A) CMCCase e (B) Avicelase utilizando o fudo *P. chrysogenum*.

CONCLUSÕES

A adição de carboximetilcelulose induziu de maneira positiva a produção das enzimas celulolíticas.

A utilização do pedúnculo de caju e o fungo *Penicillium chrysogenum* é uma alternativa bastante promissora para a produção de enzimas celulolíticas, apresentou atividades enzimáticas de 0,497 UI/mL para CMCase e 0,012 UI/mL de Avicelase.

O aumento da umidade resultou em um aumento estatisticamente significativo (95% de confiança) da atividade de CMCase. Outros ensaios podem ser realizados utilizando outras fontes de carbono (resíduos lignocelulósicos) e a utilização de outros microrganismos.

A reutilização de resíduos agroindustriais oferece uma alternativa para a redução do impacto ambiental causado e também uma redução nos custos do processo fermentativo.

AGRADECIMENTOS

Aos órgãos de fomento CAPES e CNPQ e à UFRN.

REFERÊNCIAS

BALAT, M.; BALAT, H.; OZ, C. Progress in bioethanol processing. **Progress in Energy and Combustion Science**, New York, v. 34, n. 5, p. 551-573, 2008

BAYER, E.A.; LAMED, R. The cellulose paradox: Pollutant par excellence and/or a reclaimable natural resource. **Biodegradation**, 3:171-188. 1992.

CAMPOS, A. R. N.; Enriquecimento protéico do bagaço do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale L.*) por fermentação semi-sólida. Campina Grande: UFCG, 2003. 85f. (Dissertação de mestrado).

CASTRO, A. M. Produção e propriedades de celulases de fungos filamentosos, obtidas a partir de celulignina de bagaço de cana de açúcar (*Saccharum spp.*) Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 240p.; 2006.

COELHO, M. A. Z. et al. Aproveitamento de resíduos agroindustriais: produção de enzimas a partir da casca de coco verde. **Boletim Ceppa**, Curitiba, v. 19, n. 1, p. 33-42,

2001.

FARINAS, C. S.; LEMO, V.; RODRÍGUES-ZÚÑIGA, U. F.; BERTUCCI NETO, V.; COURI, S. Avaliação de diferentes resíduos agroindustriais como substratos para produção de celulases por fermentação semi-sólida. **Embrapa Instrumentação Agropecuária**. São Carlos, 2008.

FAWOLE O.B., ODUNFA S.A. Some factors affecting production of pectic enzymes by *Aspergillus niger*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.52, p.223-227, 2003.

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

GOUVEIA, E.R.; DO NASCIMENTO, R.T.; SOUTO-MAIOR, A.M.; ROCHA, G.J.M.; ROCHA, G.J.M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v.32, p.1500–1503, 2009.

KRISHNA, C. Solid-state fermentation systems - an overview. **Crit. Rev. Biotechnol.**, 25 (1-2), p 1-30, 2005.

LYND LR, WEIMER PJ, VAN ZYL WH, PRETORIUS IS. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. **Microbiol. Mol. Biol. Rev.** 66: 506–577. (2002).

MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v.31, p.426–428, 1959.

OLIVEIRA, V. H. D.; ANDRADE, A. P. S. Produção integrada de caju: abrindo portas para a qualidade. Disponível em: <<http://www.cnpat.embrapa.br/pif/artigos/agroanalyse/index.html>>. Acesso em: 10 abr. 2007.

OLIVEIRA JÚNIOR, S. D. Produção de enzimas por fungos em fermentação semi-sólida utilizando bagaço de coco e pedúnculo de caju como substratos. 113f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

ROCHA, C.P. Otimização da produção de enzimas por *Aspergillus niger* em Fermentação em estado sólido. 2010. 136f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

Uma nova proposta para experimentação físico-química através da abordagem em microescala e uso da plataforma Arduino

A new proposal for physical chemistry experiment through microscale approach using the Arduino platform

Ricardo Cenamo Cachichi¹, Marcelo Seiju Guglielmetti Untem²,
Marcio Yuji Matsumoto² e José de Alencar Simoni¹

¹Universidade Estadual de Campinas

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo
ricardo.cachichi@iqm.unicamp.br

Submetido em 20/01/2015; Versão revisada em 04/04/2015; Aceito em 08/04/2015

Resumo

Neste trabalho, foram realizados experimentos de destilação fracionada de misturas, na abordagem em microescala, utilizando vidrarias e aparelhos de laboratório de tamanhos reduzidos. A coleta e a transmissão de dados foram realizadas na plataforma Arduino, via comunicação serial *bluetooth* entre o microcontrolador e um dispositivo móvel baseado no SO Android. O interfaceamento e controle do sensor de temperatura tornaram a aquisição de dados automatizada. Os resultados foram visualizados em tempo real em um *tablet*, na forma de gráficos, e armazenados em memória SD para posterior uso em computadores. Através desta nova proposta de trabalho laboratorial, será possível compartilhar os resultados experimentais com múltiplas estações de trabalho, incentivando as atividades colaborativas entre os estudantes.

Palavras-chave: Destilação Fracionada, Arduino, Experimentos em Microescala

Abstract

In this work, experiments of fractional distillation of mixtures were performed by microscale approach, using small-sized glassware and laboratory equipments. The collection and transmission of data were done on the Arduino platform, via bluetooth serial communication between the microcontroller and a mobile device based on Android OS. The interfacing and control of the temperature sensor become data acquisition automated. The results were displayed in real time on a tablet in the form of graphics and stored on SD memory for later use in computers. Through this new proposal for experimental work, you can share the results with multiple workstations, encouraging collaborative work among students.

Keywords: Fractional Distillation, Arduino, Microscale Experiments.

INTRODUÇÃO

A experimentação desempenha um papel importante no ensino de química e as pesquisas têm revelado a sua importância no engajamento dos estudantes no processo de investigação, articulando o trabalho experimental à resolução de problemas semiabertos, podendo ser muito eficaz para a aprendizagem de conceitos, procedimentos e atitudes pelos estudantes (BARROS, READ e VERDEJO, 2008).

Neste contexto, os professores devem buscar novas estratégias de ensino que minimizem as dificuldades e facilitem o aprendizado dos alunos. Entre os novos desafios, está a integração da ciência, tecnologia, sociedade e ambiente (CTSA), estimulando nos estudantes o interesse das aplicações tecnológicas nos fenômenos cotidianos de maior relevância social (MA e NICKERSON, 2006). O Laboratório de Química em Microescala pode ser um importante recurso para a

estratégia CTSA, pois é baseado em uma abordagem ambientalmente segura, na prevenção da poluição produzida usando vidraria em miniatura e em valores significativamente reduzidos de produtos químicos (ANASTAS e FARRIS, 1994; ANASTAS e WILLIAMSON, 1996; COLLINS, 1995; JARDIM, 1998). Por outro lado, observa-se, nos últimos anos, um aumento significativo de propostas de experiências didáticas em ciências assistidas por microcomputadores, sendo estes responsáveis pelo controle, aquisição e análise de dados.

Como alternativa tecnológica de baixo custo para comunicação de dados experimentais, a plataforma Arduino vem sendo amplamente utilizada. Trata-se de um projeto aberto, e constitui-se de uma placa com microcontrolador da Atmel e um ambiente integrado de desenvolvimento de *software* para programá-la. O Arduino é de fácil utilização, ideal para a criação de dispositivos que permitam a leitura de informações do ambiente através de sensores de temperatura, luz, pressão, etc (CAVALCANTE, TAVOLARO e MOLISANI, 2011; SOUZA et al., 2011).

Neste trabalho, propõe-se o desenvolvimento de um sistema para experimentação em microescala, constituído por frascos e aparatos de vidro de tamanho reduzido, e por um módulo de aquisição de dados experimentais, através da comunicação sem fio entre o Arduino e um dispositivo móvel baseado no sistema operacional (SO) Android. O experimento testado foi de destilação de misturas água/álcool e água/acetona, e seus resultados foram visualizados na forma de gráficos na tela de um *tablet*, e seus dados numéricos armazenados como tabelas, para posterior uso em computadores.

Com o controle dos sensores e aquisição em tempo real de dados, é possível compartilhar os resultados experimentais com múltiplas estações de trabalho, possibilitando que os estudantes acompanhem a progressão dos experimentos e visualizem seus resultados, otimizando o tempo da prática experimental em sala de aula e minimizando a quantidade de materiais e reagentes consumidos no laboratório didático (BOSCHMANN, 2003; PIENTA, 2013). Desta forma,

espera-se que os experimentos didáticos tornem-se mais acessíveis, seguros e ecologicamente adequados, além de alinhados às novas tecnologias de informação e comunicação e às perspectivas CTSA.

MATERIAIS E MÉTODOS

A plataforma Arduino

O Arduino é uma família de placas de microcontroladores que contêm microprocessadores Atmel, memórias RAM e *flash*, e canais de entrada e saída. Estas placas possuem as mesmas estruturas gerais de um computador, mas com desempenho reduzido. O modelo utilizado, conforme a Figura 1, foi o Arduino UNO, com 32 kB de memória *flash*, 16 MHz de frequência de operação, 14 entradas/saídas digitais e 6 entradas analógicas. Uma placa Arduino pode funcionar na forma embarcada, ou seja, de maneira autônoma, como pode funcionar conectada a um computador, transmitindo dados entre si (ARDUINO, 2015).



Figura 1: A placa Arduino UNO. (Fonte: ARDUINO, 2015)

Entre as vantagens do Arduino, destaca-se a facilidade de conexão via USB a máquinas PC, Macintosh ou Linux, e de transmissão de dados, através de uma porta virtual, a estes sistemas operacionais. Além disso, por ser um projeto aberto tanto na parte *hardware* como no *software*, seu custo é pequeno (cerca de US\$ 35) e há uma grande comunidade que desenvolve recursos compatíveis com a plataforma (SCHUBERT, D'AUSILIO e CANTO, 2013).

As placas podem, além de ser conectadas a sensores e atuadores, ter suas funções incrementadas

através dos *shields*, placas adicionais ligadas ao Arduino, permitindo conexões sem fio ou armazenagem de dados em cartões de memória. Neste projeto, foi utilizado um *shield* de *bluetooth* e uma placa de rede para a comunicação sem fio de dados entre o Arduino e os dispositivos Android.

Comunicação serial

Nesta seção, apresenta-se uma breve descrição da funcionalidade dos programas implementados no Arduino e no sistema Android. Não é do escopo deste trabalho realizar a transcrição detalhada dos códigos desenvolvidos. Primeiramente, no ambiente de programação do Arduino (IDE), são definidas as bibliotecas de *bluetooth* e de *software serial*, as variáveis utilizadas e as pinagens do sensor e da placa de comunicação. Em seguida, é iniciada a aquisição de dados analógicos vindos do sensor que, por sua vez, são multiplicados por um fator de conversão e transformados em variáveis pré-definidas na escala desejada.

Com a variável do sensor ajustada na escala, é iniciada a comunicação serial através do *bluetooth*, por meio da qual os valores atribuídos à variável do sensor são enviados ao dispositivo Android. A programação de seu aplicativo foi realizada com o recurso MIT App Inventor. Neste, os dados de temperatura obtidos são impressos em uma matriz de *pixels* a cada 0,5 segundo, transformando os dados em posições na mesma. Os *pixels* na coordenada horizontal correspondem à variável do tempo e, na vertical, aos valores detectados pelo sensor. Os dados obtidos podem ser armazenados em memória SD, ou vinculados em tabelas do Google Docs para posterior análise, e os gráficos podem ser salvos como figuras .jpg no próprio dispositivo (POKRESS e VEIGA, 2013).

Arranjo experimental da destilação em microescala

A montagem do arranjo experimental para destilação, inspirado em Cruz e Galhardo Filho (2004), foi feita conforme a Figura 2. As vidrarias foram confeccionadas de forma artesanal. Tanto o Erlenmeyer quanto o balão de fundo redondo são de

50mL, ressaltando o caráter microescala do ensaio.

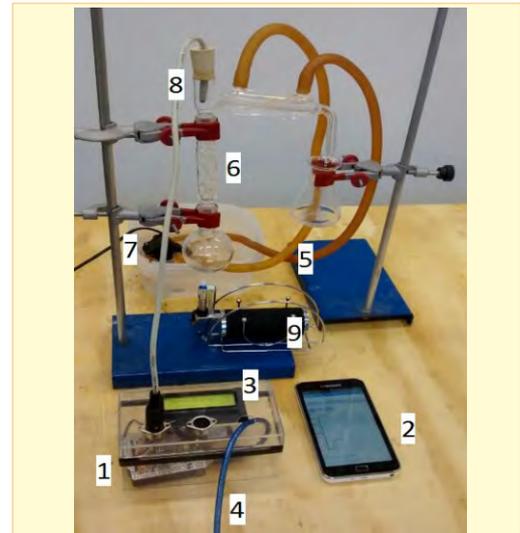


Figura 2: Visão global do arranjo da microdestilação, cujos componentes estão destacados com as numerações: 1 – Arduino e seu *shield* de *bluetooth*, 2 – Tablet com Android, 3 – Display, 4 – Cabo USB, 5 – Mangueiras, 6 – Coluna de fracionamento, 7 – Sistema de circulação de água, 8 – Sensor de temperatura, 9 – Maçarico para aquecimento.

O sensor de temperatura é o modelo LM 35. Para evitar problemas de curto-circuito e instabilidades, seus pinos foram cobertos com camadas de resina epóxi. A placa Arduino e seu módulo para comunicação *bluetooth* são conectados a uma fonte de energia, que pode ser uma porta USB de um computador. O *display* permite observar os valores numéricos de temperatura em °C e o tempo decorrido. O sistema de circulação de água para condensação do vapor constitui-se de uma bomba elétrica em miniatura utilizada em aquários. O maçarico portátil é recarregável com gás butano.

Para os experimentos de microdestilação, o sensor utilizado foi o LM35, com precisão de 0,5 °C, e os pontos foram obtidos em intervalos regulares de 1 s. Na destilação de uma mistura de água e acetona, foram coletados 120 pontos de temperatura em função do tempo decorrido, e, para a solução de etanol 96 °GL, foram coletados 79 pontos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na microdestilação da mistura equimolar de água e acetona, verificou-se uma temperatura média de 58,5 °C para a destilação de acetona e 99,0 °C para a água. Já, a temperatura média de destilação da mistura

azeotrópica de etanol 96 °GL foi de 78,5 °C. Os resultados, representados nos gráficos das Figuras 3 e 4, ficaram próximos aos valores tabelados (MORITA e ASSUMPÇÃO, 1972).

Entre as vantagens da automatização das medidas de temperatura pelo sensor do Arduino, em relação à leitura convencional, estão a grande quantidade de pontos para a construção dos gráficos e a sua precisão. Os dados foram enviados por *bluetooth* a um *tablet* e o gráfico foi construído em tempo real, conforme a imagem capturada de sua tela, na Figura 3. Embora o programa desenvolvido para desenhar os pontos não identifique as escalas e as grandezas físicas medidas, é possível relacionar o comportamento observado com o fenômeno estudado.

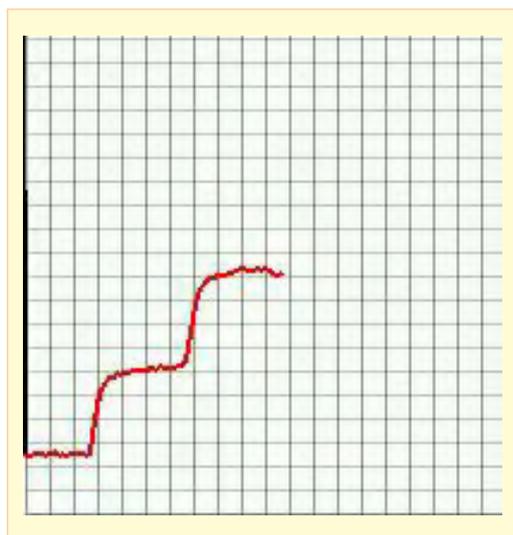


Figura 3: Imagem capturada na tela do *tablet*, ao longo da destilação da mistura água/acetona, indicando a dependência entre temperatura (eixo vertical) e o tempo decorrido (eixo horizontal), o que é compatível com o esperado em um processo de destilação.

Por outro lado, os dados obtidos também foram armazenados em memória SD, permitindo recuperá-los na forma de tabelas em editores de planilhas. Os gráficos obtidos desta forma estão representados na Figura 4.

Embora o programa desenvolvido para visualização gráfica, em tempo real, dos resultados experimentais, tenha sido testado em um único dispositivo Android, a expectativa é que os resultados alcançados possam ser compartilhados para todos os aparelhos que tenham instalado o mesmo programa, em RQI - 2º trimestre 2015

uma sala de aula ou laboratório didático, permitindo que o docente possa sincronizar seus comentários e observações com os estudantes, e realize práticas demonstrativas de forma controlada e planejada.

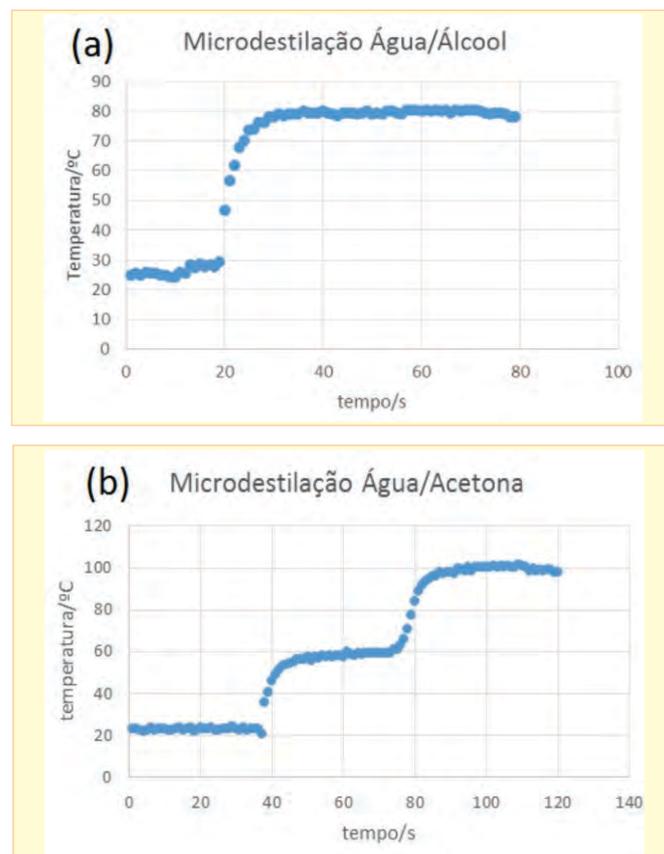


Figura 4: Gráficos de temperatura em função do tempo, para os processos de microdestilação de: (a) mistura água/álcool e (b) mistura água/acetona, utilizando os dados coletados e armazenados.

CONCLUSÕES

No Ensino de Química, é relevante considerar as conexões entre a disciplina e o contexto CTSA estabelecidas pelas diversas propostas pedagógicas. Neste trabalho, a abordagem em microescala com a inserção de novas tecnologias no ensino, foi contemplada através de um experimento clássico de físico-química, a destilação fracionada. Os objetivos do experimento foram atingidos, determinando-se as temperaturas de destilação das misturas água/acetona e água/álcool, de forma automatizada, com os dados obtidos em tempo real através da plataforma Arduino. Nos experimentos tradicionais de destilação, o foco costuma ser na recuperação dos solventes e na

verificação de sua pureza. Neste artigo, a atenção foi deslocada para a possibilidade de socialização dos resultados no laboratório e em sala de aula, com o uso do módulo *bluetooth* conectando o microcontrolador e dispositivos Android, já populares entre os estudantes. Dessa forma, diversos experimentos clássicos no ensino de química poderão ser adaptados e aperfeiçoados utilizando sensores, tais como medidas calorimétricas, determinação de pressão de vapor, etc. A transmissão dos dados em tempo real poderá ser aplicada em cursos à distância, disponibilizando em Ambientes Virtuais de Aprendizagem (AVA), os resultados obtidos remotamente. Portanto, acredita-se que o presente trabalho possa contribuir para incrementar as práticas didáticas no laboratório, fazendo uso de técnicas de controle para sensoriamento de parâmetros experimentais de interesse, utilizando placas de aquisição de dados de baixo custo, como o Arduino, permitindo o compartilhamento de resultados entre os grupos de estudantes. Este novo conceito de experimentação colaborativa, em rede, é fundamentado nas tecnologias educacionais, visando a resolução de problemas práticos relacionados ao ensino de ciências. A coleta de dados por meio de sensores e sua transmissão em tempo real podem, também, ser utilizadas por processos industriais como forma de controle de qualidade.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal de São Paulo, pela bolsa de monitoria acadêmica concedida, e à CAPES pelos Projetos PRODOCENCIA 2010/2013.

REFERÊNCIAS

ANASTAS, P. T.; FARRIS, C. A. *Benign by Design: Alternative Synthetic Design for Pollution Prevention*. ACS Symposium Series 577, American Chemical Society, Washington, DC, 1994.

ANASTAS, P. T.; WILLIAMSON, T. C. *Green Chemistry: Designing Chemical Syntheses for the Environment*. ACS Symposium Series 626, American Chemical Society, Washington, DC, 1996.

ARDUINO. Arduino – Getting Started. Arduino Website. Disponível em: <<http://arduino.cc/en/Guide/HomePage>>.

Acesso em: 19 jan. 2015.

BARROS, B.; READ, T.; VERDEJO, M. F. Virtual Collaborative Experimentation: An Approach Combining Remote and Local Labs. *IEEE Transactions on Education*, v. 51, n. 2, p. 242-250, 2008.

BOSCHMANN, E. Teaching chemistry via distance education. *Journal of Chemical Education*, v. 80, n. 6, p. 704-708, 2003.

CAVALCANTE, M. A.; TAVOLARO, C. R. C.; MOLISANI, E. Física com Arduino para iniciantes. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 33, n. 4, p. 4503, 2011.

COLLINS, T. J. Introducing Green Chemistry in Teaching and Research. *Journal of Chemical Education*, v. 72, n. 11, p. 965, 1995.

CRUZ, R.; GALHARDO-FILHO, E. *Experimentos de química: microescala, materiais de baixo custo e do cotidiano*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

JARDIM, W. F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. *Química Nova*, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998.

MA, J.; NICKERSON, J. V. Hands-On, Simulated, and Remote Laboratories: A Comparative Literature Review. *ACM Computing Surveys*, v. 38, n. 3, p. 1-24, 2006.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. *Manual de soluções, reagentes e solventes*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1972.

PIENTA, N. J. Online Courses in Chemistry: Salvation or Downfall? *Journal of Chemical Education*, v. 90, n. 1, p. 271, 2013.

POKRESS, S. C.; VEIGA, J. J. D. MIT App Inventor: Enabling Personal Mobile Computing. *CoRR*, 2013. Disponível em: <<http://arxiv.org/pdf/1310.2830v2.pdf>>. Acesso em: 04 abr. 2015.

SCHUBERT, T. W.; D'AUSILIO, A.; CANTO, R. Using Arduino microcontroller boards to measure response latencies. *Behavior Research Methods*, v. 45, n. 4, p. 1332-1346, 2013.

SOUZA, A.R. et al. A placa Arduino: uma opção de baixo custo para experiências de física assistidas pelo PC. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 33, n. 1, p. 1702, 2011.

Partição de betalaína da casca do fruto do mandacaru (*Cereus jamacaru*) em sistemas aquosos bifásicos

Partion of betalain from the fruit peel of the mandacaru (*cereus jamacaru*) in aqueous biphatic systems

Rui Gomes Nascimento, André Luis Vieira Nunes, Laísa Santana Nogueira,
Leandro Soares Santos, Renata Cristina Ferreira Bonomo

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB
rui3091@hotmail.com

Resumo

Neste trabalho, os sistemas estudados eram formados pela mistura de uma solução polimérica (PEG 1500 e PEG 4000) com concentração de 50%, e uma solução salina (citrato de sódio) com concentração 40%, sob temperatura de 25°C e pH 5,5. Neste trabalho foi averiguado a partição do corante betalaína em SABs, a fim de aplicar como uma alternativa à separação desses corantes de matrizes alimentares. Para isso, analisou-se o efeito do comprimento da linha de amarração (CLA) e massa molar do polímero sobre os valores de coeficiente de partição das betalaínas (K_p). Verificou-se que o fenômeno de partição é dependente dos valores de CLA, e da massa molar do polímero. Os sistemas constituídos por PEG 1500 e de maiores CLA obtiveram maiores valores de K_p . Os valores de K_p foram maiores que 1, indicando que as moléculas do corante concentraram-se preferencialmente na fase rica em polímero.

Palavras-Chave: corantes naturais, PEG, citrato de sódio.

Abstract

In this work, the systems studied were formed by mixing a polymer solution (PEG 1500 and PEG 4000) at a concentration of 50% and a saline solution (sodium citrate) at 40% concentration, at a temperature of 25 ° C and pH 5,5. This work examined the betalaína dye partition in SABs, in order to apply as an alternative to separation thereon of food matrices. For this, we analyzed the effect of the length of the mooring line (CLA) and molar mass of the polymer on the partition coefficient of betalaines values (K_p). It was found that the phenomenon is dependent on the partition CLA values and the molar mass of the polymer. The system of PEG 1500 and higher CLA had higher K_p values. K_p values were higher than 1, indicating that the dye molecules is preferably in the concentrated polymer-rich phase.

KEYWORDS: natural dyes, PEG, sodium citrate.

INTRODUÇÃO

Os novos hábitos alimentares e a busca por um estilo de vida saudável com ênfase na busca por alimentos que possam contribuir para a obtenção de uma saúde adequada tem gerado por parte da população questionamentos quanto ao uso de aditivos alimentares, dentre os quais destaca-se os

corantes sintéticos. Estes fatos favorecem a realização de estudos cujo objetivo seja extrair corantes de fontes naturais com características tecnológicas similares aos corantes sintéticos. Diversas fontes naturais ainda não exploradas comercialmente podem ser utilizadas como fonte de pigmentos naturais, dentre elas destaca-se o fruto do mandacaru.

O mandacaru (*Cereus jamacaru P.DC.*) é uma espécie cactácea nativa principalmente da caatinga, encontrada em grandes áreas da região semiárida do Nordeste brasileiro. O fruto é uma baga, ovoide, com variação de 9 a 12 cm de comprimento, vermelho, carnoso, de polpa branca, com inúmeras sementes pretas e bem pequenas. O fruto apresenta grande potencial de aproveitamento industrial por apresentar teores relativamente elevados de sólidos solúveis totais (14,1º Brix), constituintes importantes em processos biotecnológicos, como a fermentação alcoólica. Além destes benefícios, sua casca contém betalaína que é um pigmento natural antioxidante (SILVA et al., 2009; AWARD, 1993).

As betalaínas são pigmentos naturais solúveis em água, de restrita ocorrência na natureza, não apresentam toxicidade, são divididas em duas classes: as betacianinas vermelho-violáceas e as betaxantinas amarelas. Em relação aos corantes naturais são estáveis em ampla faixa de pH (4-7) e apresentam efeitos protetores à saúde devido ao seu potencial antioxidante. Essas características tem despertado o interesse na aplicação industrial destes pigmentos. Até o presente momento não foi desenvolvido nenhum trabalho com extração da betalaína do fruto de Mandacaru, entretanto CÂNDIDO et al., (2012) desenvolveram métodos para extração da betacianina em Pitaya (*Hylocereus undatus*), que pertence à mesma família do fruto de mandacaru. Portanto, o desenvolvimento de técnicas viáveis e econômicas de separação e purificação que mantenham intactas as características desses corantes vem se mostrando promissora (STINTZING et al., 2006)

A utilização dos sistemas aquosos bifásicos (SABs) apresenta uma excelente alternativa entre os processos de purificação existentes. Os SABs são constituídos por duas fases imiscíveis ou pouco miscíveis que podem ser polímeros como polietilenoglicol (PEG), e a dextrana (DEX), e sais como o citrato de sódio. A utilização do SAB promove a separação do composto de interesse em condições simples, de forma que sejam preservadas as suas características. Além disso, é constituído majoritariamente por água (entre 70% a 90%), o que

favorece a estabilidade dos compostos quando comparados com sistemas tradicionais de extração líquida composta por solventes orgânicos, e seus constituintes são comercialmente acessíveis, de baixo custo, não tóxicos nem inflamáveis, o que os torna um sistema de extração ambientalmente seguro. Diversos autores como KLOMKLAO et al., (2005); AKAMA et al., (1999); MARTINS (2012) comprovaram a eficiência dos sistemas aquosos bifásicos na purificação de corantes naturais.

Os processos de purificação da betalaína por sistemas aquosos bifásicos são pouco documentados na literatura. Tornando a realização de pesquisas na área importante para otimização e viabilidade econômica desse processo. Diante deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento e coeficiente de partição da betalaína presente na casca do fruto de mandacaru em sistemas aquosos bifásicos formados por polímeros PEG 1500 e PEG 4000 e pelo sal de citrato de sódio, na temperatura de 25°C, observando a influência do comprimento da linha de amarração e massa molar do polímero.

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental foi realizado no Laboratório de Engenharia e Processo da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga-BA.

Materiais

O extrato de Betalaína utilizado neste experimento foi adquirido da casca do fruto de Mandacaru. O fruto foi obtido em propriedade particular da cidade Ilhéus-BA. Para a condução deste trabalho utilizou-se os seguintes reagentes de grau analítico: polietilenoglicol de massas molares de 1500 e 4000 g.mol⁻¹, citrato de sódio e ácido cítrico. Água destilada foi empregada durante todos os experimentos.

Foram preparadas soluções estoques de PEG na concentração de 50% (m/m) e solução salina (pH 5,5) misturando volumes adequados de soluções concentradas (40%) de citrato de sódio e ácido cítrico.

Obtenção do extrato da betalaína

Para a extração do pigmento, o fruto foi selecionado, lavado com água corrente e detergente neutro para retirar as sujeiras da superfície e reduzir a carga microbiana inicial e sanitizado, sendo imerso, por 10 minutos, em água clorada, contendo, aproximadamente, 200 mg L⁻¹ de cloro residual livre por litro de água. Em seguida a casca foi separada da polpa e submetida a um tratamento térmico durante 5 minutos em água fervente a 60°C, na proporção 1:2, em peso da casca e volume de água. O tratamento térmico foi feito para quebrar a estrutura do pigmento, melhorando sua extração, e inativar as enzimas. A mistura foi liquidificada por um minuto e espremida manualmente. O extrato líquido obtido foi submetido à centrifugação a uma velocidade de 1465 g durante 10 minutos, e filtrado em funil de Buchner. Foi adicionado 0,05 mL de solução a 5% de azida de sódio comercial para cada 10 mL de extrato, com o objetivo de prevenir desenvolvimento de fungos. O extrato, assim preparado, foi armazenado ao abrigo da luz em baixas temperaturas (4°C), para posterior uso durante a execução das etapas seguintes do trabalho.

Preparo do sistema aquoso bifásico

Os dados de equilíbrio para os sistemas aquosos bifásicos utilizados neste trabalho se basearam nos diagramas de fases de sistemas compostos por polietilenoglicol (PEG), sal e água obtidos por OLIVEIRA,

et al; (2008). A partir dos sistemas bifásicos contendo PEG de massas molares (1500 e 4000 g.mol⁻¹) e citrato de sódio, foram obtidos os coeficientes de partição do extrato da betalaína, na temperatura de 25 °C em função da concentração do PEG e do comprimento da linha da linha de amarração.

Os sistemas aquosos bifásicos foram preparados dois comprimentos de linha de amarração (CLA) para cada sistema. As composições globais para cada sistema se encontram na Tabela 2. Os SABs foram preparados pela mistura de PEG (1500 ou 4000) e um sal (citrato de sódio). Para preparar os SABs, soluções estoque dos componentes das fases PEG a 50 % em massa, sal 40% em massa e água foram misturadas até a obtenção da composição total do sistema. Os sistemas resultantes eram agitados manualmente, centrifugado e expostos a uma temperatura aproximada de 25°C onde permaneceram por 20 horas para atingir o equilíbrio termodinâmico. Em seguida a fase superior e inferior foram coletadas e 2 gramas de cada fase foram misturadas com 250 µL de extrato de betalaína obtida do fruto de Mandacaru. Estes sistemas foram agitados manualmente por 3 minutos e deixados a temperatura de 25°C para alcançar o equilíbrio termodinâmico. Como as betalaínas são fotossensíveis os experimentos foram realizados na ausência de luz para evitar a sua degradação.

Tabela 1

Fração mássica do PEG 1500 e 4000 (w₁) + citrato de sódio (w₂) + água (w₃).

PEG/ Linha de amarração	Composição Total			Fase superior			Fase inferior		
	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
1500 ₁	0,1831	0,1200	0,6969	0,3029	0,0337	0,6643	0,0304	0,2171	0,7525
1500 ₂	0,2425	0,1497	0,6078	0,4320	0,0158	0,5522	0,0141	0,3010	0,6850
4000 ₁	0,1829	0,1202	0,6969	0,3628	0,0242	0,6130	0,0019	0,2286	0,7202
4000 ₂	0,2416	0,1500	0,4669	0,4669	0,0103	0,5228	0,0000	0,3089	0,6317

Fonte: OLIVEIRA et al., (2008).

Coeficiente de partição

Após o alcance do equilíbrio termodinâmico coletou-se amostras de ambas as fases usando uma pipeta para a fase superior e uma seringa com uma agulha longa e fina para a fase inferior. Devido à sua alta viscosidade, a fase polimérica foi diluída antes de sua leitura em 1:4 (amostra:água) (OLIVEIRA, 2006; SILVA, 2007). A quantificação da betalaína se deu por espectrofotometria a 536 nm. As análises foram conduzidas em triplicata. Os valores de K_p foram obtidos pela relação:

$$k_p = \frac{[C]_{sup}}{[C]_{inf}} \quad (1)$$

Onde: $[C]_{sup}$ é a concentração da betalaína na fase superior, e $[C]_{inf}$ é a concentração da betalaína na fase inferior.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os diagramas de fase dos sistemas aquosos bifásicos foram obtidos por OLIVEIRA, et al., (2008). O comprimento da linha de amarração (CLA) foi calculado a partir das composições de equilíbrio termodinâmico das fases dos SABs, utilizando a equação:

$$CLA = \left[(C_{ps} - C_{pi})^2 + (C_{ss} - C_{si})^2 \right]^{0,5} \quad (2)$$

Comportamento da partição da betalaína no SAB

Através dos experimentos de partição, realizados para o extrato da betalaína, foi possível calcular o coeficiente de partição (K_p) para os diferentes valores de CLA. A partir disso, foi possível analisar o efeito do comprimento da linha de amarração e da massa molar sobre o comportamento da partição. A tabela 3 relaciona os sistemas formados por PEG (1500 e 4000), citrato de sódio e água na temperatura de 25°C e pH 5,5 com seus devidos coeficientes de partição e comprimentos das linhas de amarração.

Tabela 2

Coeficiente de Partição e comprimento da linha de amarração relacionados a sistemas formados por PEG (1500 e 4000).

Concentração molar PEG (m/m)	Coeficiente de Partição K _p	Comprimento da linha de amarração (CLA)
1500 ₁	1,425	32,84
1500 ₂	1,943	50,59
4000 ₁	1,355	41,47
4000 ₂	1,568	55,42

Fonte: Coeficiente de Partição e comprimento da linha de amarração relacionados a sistemas formados por PEG (1500 e 4000) obtidos no presente trabalho.

A partição do soluto no SAB pode ser influenciada pela natureza do próprio soluto, e/ou a do SAB a ser utilizado. Neste experimento considera-se que a hidrofobicidade e a massa molar do PEG foram os fatores determinantes na partição do soluto. Neste trabalho os sistemas estudados, formados por PEG e citrato de sódio, a betalaína apresentou forte tendência em se transferir para a fase superior, com valores de K_p maiores que 1. A fase superior é rica em polímero e tal comportamento sugere que a partição de betalaínas seja um processo entalpicamente dirigido.

Efeito da massa molar do polímero

Foi observado que a partição da betalaína dependente da massa molar do PEG. Houve uma redução no coeficiente de partição com o aumento da massa do polímero, comportamento também observado por outros autores (DA SILVA et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2008). Este comportamento pode ser atribuído a entropia conformacional como consequência da redução na densidade numérica da fase, pois quanto maior a massa molar do polímero menor será o número de moléculas de água por unidade de volume e consequentemente menor número de sítios configuracionais. Em função disto, espera-se uma maior dificuldade das betalaínas formarem novas interações com o PEG ocasionando uma redução deste composto na fase superior.

Efeito do comprimento da linha de amarração

Outro efeito sobre o comportamento de partição da betalaína que pode ser analisada nos SABs é o comprimento da linha de amarração. Sabe-se que com o aumento dos valores de CLA, aumentam-se as diferenças entre as propriedades termodinâmicas intensivas das duas fases em equilíbrio.

Ao analisar a tabela (3), percebe-se que o coeficiente de partição é dependente do comprimento da linha de amarração, sendo que à medida que o comprimento da linha de amarração aumenta, o coeficiente de partição segue a mesma ordem. Fato observado por SADEGHI et al.,(2001). Isto pode ser explicado tendo em vista que o aumento do CLA proporciona aumento na concentração de polímero (componente do SAB com o qual o corante interage mais favoravelmente na fase superior) na fase superior, ocasionando uma elevação de sítios configuracionais e consequentemente mais interações dos componentes da fase superior com a betalaína.

CONCLUSÕES

Este experimento possibilitou afirmar que os sistemas aquosos bifásicos podem ser uma alternativa para a purificação da betalaína do Fruto de Mandacaru.

Constatou-se que as moléculas de betalaína particionam preferencialmente para a fase superior, sendo assim, sugerida que a partição deste soluto é dirigida por processos entálpicos.

Foi possível observar que foram encontrados maiores valores de coeficiente de partição com o aumento do CLA para os sistemas formados por PEG 1500 + citrato de sódio e PEG 4000 + citrato de sódio. A partição também foi maior para sistemas formados por PEG 1500 +citrato de sódio, em relação ao sistema composto por PEG 4000 + citrato de sódio.

REFERÊNCIAS

AKAMA, Y.; TONG, A.; ITO, M.; TANAKA, S.; **The study of the partitioning mechanism of methyl orange in an aqueous two-phase system.** *Talanta* 48 (1999) 1133.

AWARD, M. **Fisiologia pós-colheita de frutos.** São Paulo: Nobel, 1993.

CÂNDIDO, Lys Mary B. ; MELLO, F. ; BERNARDO, C. ; AMANTE, E. R. . **QUANTIFICATION AND THE STABILITY EVALUATION OF BETACYANIN PIGMENTS FROM PITAYA (Hylocereus undatus) PEEL.** In: IUFoST 16th World Congress of Food Science and Technology, 2012, Foz do Iguaçu. Proceedings of IUFoST 16th World Congress of Food Science and Technology, 2012. v. 1.

DA SILVA, L. H.M.; LOH, W. **Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas.** *Química Nova.* v. 29, p.1345-1351, 2006.

KLOMKLAO, S.; BENJAKUL, S.; VISESSANGUAN, W.; SIMPSON, B. K.; KISHIMURA, H. Partitioning and recovery of proteinase from tuna spleen by aqueous two-phase systems. *Process Biochemistry.* v. 40, p. 3061–3067, 2005.

MARTINS, Mayra Conceição Peixoto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2012. **Partition of chlorophyll and betalain using aqueous two-phases systems.**

OLIVEIRA, R. M.; COIMBRA, J.S.R.; MINIM, L.A.; DA SILVA, L.H.M.; FONTES, M. P. F.; **Liquid–Liquid Equilibria of Biphasic Systems Composed of Sodium Citrate + Polyethylene(glycol) 1500 or 4000 at Different Temperatures.** Department of Food Technology, Department of Chemistry, and Department of Soils, Federal University of Viçosa (UFV); 2008.

OLIVEIRA, R. M. **Equilíbrio de fases de sistemas aquosos bifásicos compostos por polietilenoglicol, sulfato de zinco, sulfato de cobre e citrato de sódio sob diferentes temperaturas.** Dissertação de Mestrado, UFV; Viçosa; 2006.

SADEGHI, R.; ZAFARANI-MOATTAR, M. T. **Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethyleneglycol and sodium dihydrogen phosphate or disodium hydrogen phosphate. Experiment and correlation.** *Fluid Phase Equilib.* v. 181, p. 95-112, 2001.

SILVA, C. A. S. **Partição do glicomacropéptido usando sistemas aquosos bifásicos.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, 57 p., 2007.

SILVA, L.R.; ALVES, R.E.; **Caracterização físico-química de frutos de mandacaru.** In: Rev. cad. Ciênc. Agrár. Ambient., Curitiba, v.7, n.2, p.199-205, abr./jun. 2009.

STINTZING, F. C.; TRICHTERBORN, J.; CARLE, R. Characterisation of anthocyanin-betalain mixtures for food colouring by chromatographic and HPLC-DADMS analyses. **Analytical, Nutritional and Clinical Methods**, v. 94, p. 296-309, 2006.

Reação de trinder na determinação do ácido acetilsalicílico em fármacos

Trinder's reaction in the determination of acetylsalicylic acid on drugs

Eduardo Fonseca Silva^{*}, Ridvan Nunes Fernandes, Paulo Roberto Barros Gomes, Helson Souza de Lima, Wanderson Souza de Lima

Universidade Federal do Maranhão

**dudu.duce@hotmail.com*

Submetido em 10/01/2015; Versão revisada em 28/03/2015; Aceito em 08/04/2015

Resumo

Este trabalho descreve a utilização da reação de Trinder para a determinação de ácido acetilsalicílico em fármacos. O método se baseia na reação entre os íons salicilatos, (formado após hidrólise do ácido acetilsalicílico em meio alcalino) com os íons Fe^{3+} , resulta na formação de um complexo de coloração violeta [Salicilato-FeIII] monitorado espectrofotometricamente com máximo de absorção em torno de 525 nm. Para verificar o comprimento de onda de máxima absorção do complexo colorido (Salicilato-FeIII), utilizou-se um espectrofotômetro com duplo cromador (SHIMADZU UV-2550). Para determinação do teor de AAS em fármacos, as medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Femto, modelo 700 Plus. Os resultados obtidos mostram que o sistema analítico proposto é satisfatório para a determinação quantitativa de AAS em uma faixa de concentração de 25 mg/L a 100 mg/L ($R = 0,999$) de ácido acetilsalicílico.

Palavras-chave: Ácido acetilsalicílico, Reação de Trinder, Espectrofotometria.

Abstract

This paper describes the use of Trinder reaction for the determination of acetylsalicylic acid drugs. The method is based on the reaction between salicylates ions (formed after hydrolysis of acetylsalicylic acid in an alkaline medium) with Fe^{3+} ions, results in the formation of a violet complex [Salicylate-FeIII] monitored spectrophotometrically with maximum absorption around 525 nm. To verify the wavelength of maximum absorption of the colored complex (FeIII-salicylate) used a double cromador spectrophotometer (Shimadzu UV-2550). For determination of ASA content in drugs, the measurements were performed in a spectrophotometer Femto, 700 Plus model. The results show that the proposed analytical system is suitable for the quantitative determination of SAA in a concentration range of 25 mg/L to 100 mg/L ($R = 0.999$) of acetylsalicylic acid.

Keywords: acetylsalicylic acid, Trinder reaction, spectrophotometric.

INTRODUÇÃO

Os fármacos são substâncias responsáveis desde o alívio de dores e ou sintomas, até a cura de doenças. A utilização dessas substâncias pela humanidade para alívio de dores se dá desde tempos imemoriais. E para esta finalidade recorria-se ao uso de plantas.

Posteriormente o rápido avanço dos

conhecimentos fitoquímicos levou a descoberta dos analgésicos. Desta forma, muitas substâncias ativas foram conhecidas e introduzidas na terapêutica, permanecendo até hoje como medicamentos. Um clássico exemplo foi síntese do ácido acetilsalicílico em 1897. O ácido acetilsalicílico (Ácido 2-acetiloxibenzóico) é classificado

como uma droga do tipo anti-inflamatória não esteroide (AINEs) e indicado como agente antipirético, analgésico e antiplaquetário, dependendo do seu esquema posológico (Rang, 2003; GOODMAN, 2005). Assim como prevenção primária de cardiopatia isquêmica, dentre outras indicações (GASKEL, 2014). Dentre os riscos e eventos adversos existentes pela administração do ácido acetilsalicílico, a ANVISA (ANVISA, 2011) destaca: hemorragia gastrointestinal oculta ou evidente podendo acarretar anemia por deficiência de ferro, úlcera e perfuração gastroduodenal. Segundo KOROLKOVAS e FRANÇA, 2007, e capaz de potencializar o efeito de hipoglicemiantes.

Os procedimentos adotados em uma indústria farmacêutica para o controle de qualidade desses medicamentos são os métodos descritos pelas farmacopeias. A maioria dos métodos se mostra pouco prático, visto que necessitam de etapas de pré - tratamento e extração da amostra, aumentando assim o custo do processo e demandam uma grande quantidade de tempo, além de empregarem solventes orgânicos de média ou alta toxicidade (SARTORI, 2009). Neste contexto, o trabalho aqui proposto tem como principal meta determinar o ácido acetilsalicílico em fármacos através da reação de Trinder, tendo como objetivos específicos a realização da varredura do espectro de absorção do complexo, obtenção da curva de calibração do método e realização da determinação do ácido acetilsalicílico em fármaco. Esta estratégia se justifica por tratar-se de um método analítico que se encontra em concordância com as tendências atuais no que tange aspectos econômicos e analíticos, além de menor impacto ambiental, pelo baixo consumo de amostras e reagentes, baixas gerações de resíduos e simples operação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico de pureza e todas as soluções foram preparadas com água deionizada. A vidraria laboratorial utilizada foi previamente mantida por um período de 24 h sob uma

solução a 10 % (v/v) de ácido nítrico. Após esse período a vidraria foi lavada com água destilada e com água deionizada para as análises.

A solução estoque de NaOH (IMPEX) 1,0 mol/L foi preparada dissolvendo 4,0 g dessa base em 100 mL de água deionizada.

A solução de Fe^{+3} (reagente Trinder) foi preparada dissolvendo 1,0 g de nitrato férrico [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] (ISO FAR) em um balão volumétrico de 100 mL e completando o volume com água deionizada.

A solução estoque de ácido acetilsalicílico (SYNTH) 1,0 g/L foi preparada dissolvendo 0,25 g desse ácido em 10 mL de solução NaOH 1,0 mol/L, promovendo o aquecimento por 10 min em chapa de aquecimento, para obter uma completa hidrólise do AAS. Em seguida transferindo o conteúdo para um balão de 250 mL e aferindo-se com água deionizada. A partir dessa solução, com diluições adequadas, foram preparadas as demais soluções de AAS empregadas neste trabalho.

Preparo das amostras

Três diferentes formulações contendo 80, 100 e 500 mg de ácido acetilsalicílico, descrita pelo fabricante, foram analisadas. Para cada amostra foram tomados 20 comprimidos, que foram pesados e pulverizados. Uma quantidade adequada de cada amostra foi dissolvida em 10 mL de NaOH 1,0 mol/L promovendo o aquecimento por 10 min em chapa de aquecimento, para uma melhor hidrólise do AAS. Eventuais excipientes insolúveis contidos nas amostras foram removidos por filtração simples. Em seguida transferindo o conteúdo para um balão de 100 mL e aferindo-se com água deionizada.

Procedimento

Preparo das amostras para leitura no Espectrofotômetro:

Solução Padrão Branco: Em um bécker de 50 mL, adicionou-se 1,0 mL de reagente de Trinder e 9,0 mL de água deionizada.

Amostras de Solução Padrão de AAS: Em cada bécker de 50 mL adicionou-se 5,0 mL de solução padrão de AAS (25; 50; 75 e 100 mg/L). Em seguida

adicionou-se mais 1,0 mL de reagente de Trinder e 4,0 mL de água deionizada.

Para verificar o comprimento de onda de máxima absorção do complexo colorido (Salicilato-FeIII), utilizou-se um espectrofotômetro com duplo cromador (SHIMADZU UV-2550). Para determinação do teor de AAS em fármacos foi utilizado o espectrofotômetro Femto, modelo 700 Plus. Para a realização das medidas, colocou-se 0,5 mL do padrão e 2,5 mL de água. Calculou-se o valor real de cada padrão e da amostra.

Procedimento analítico para a determinação de ácido acetilsalicílico em comprimidos baseou-se na reação de Trinder (TRINDER, 1954), onde a reação mostrada na Figura 1 entre os íons salicilatos, (formado após hidrólise do ácido acetilsalicílico em meio alcalino) com os íons Fe^{3+} , resulta na formação de um complexo de coloração violeta [Salicilato-FeIII] monitorado espectrofotometricamente com máximo de absorção em torno de 525 nm. Acredita-se que a coloração desenvolvida se deva a formação de um íon complexo por interação simultânea entre os grupamentos carboxila e hidroxila do ácido salicílico e o Fe^{3+} (ALVARES-ROS, SÁNCHEZ-CORTÉS, GARCÍA-RAMOS 2000).

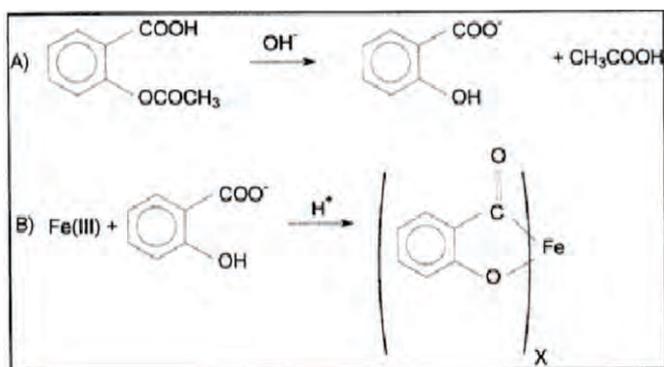


Figura 1: Reação de hidrólise do AAS (A) seguido da complexão do ânion salicilato com ferro (III) (B).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectro de absorção do complexo

Para a definição do melhor comprimento de onda e discriminação do sinal analítico do método proposto, fez-se o estudo espectrofotométrico do complexo

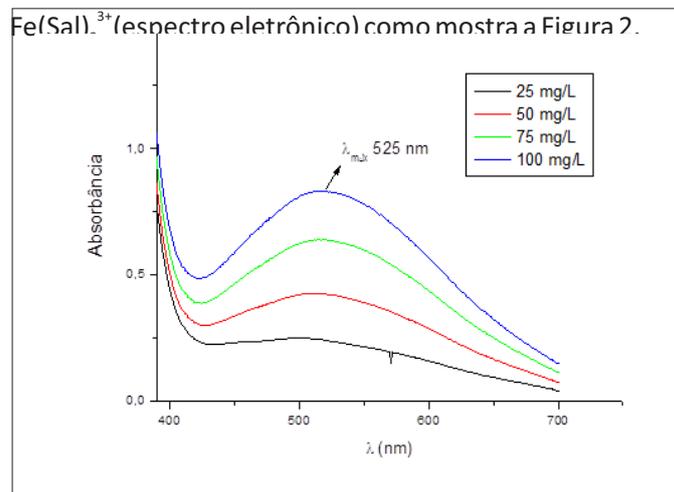


Figura 2: Espectro eletrônico do complexo $Fe(Sal)_3^{3+}$ ($\lambda_{max} = 525nm$) na faixa de concentração de 25 a 100 mg/l.

Com base no espectro eletrônico obtido, percebeu-se que o complexo de interesse apresentou boa absorvidade molar e resolução analítica, ou seja, aproximadamente 0,8 u.a, na faixa de 450 a 650 nm, com comprimento de onda máximo em 525 nm.

Curva analítica do método

Após determinação do comprimento de onda do máximo de absorção do Salicilato de ferro III (525 nm), as características analíticas foram estimadas. Na Figura 3 é mostrada uma curva analítica obtida em triplicata, descrita pela equação: $Y = 0,0115 + 0,00797 * X$. O coeficiente de correlação $R = 0,999$ indica uma ótima resposta linear entre 25 a 100 mg/L de AAS, portanto, o procedimento proposto obedece a Lei de Beer nesta faixa de concentração.

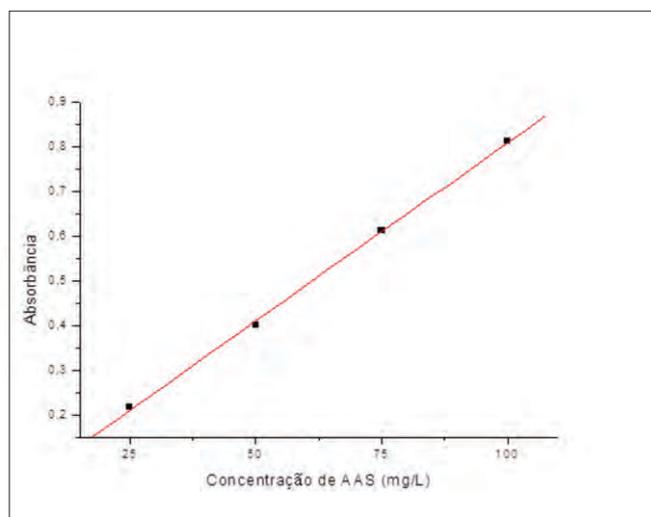


Figura 3: Curva analítica para determinação de AAS em comprimidos utilizando a reação de Trinder

Análise de Formulações Farmacêuticas

Após as análises das soluções padrões e obtenção da curva analítica, a metodologia foi aplicada à determinação de AAS em formulações farmacêuticas e os resultados foram comparados com os rotulados pelos fabricantes.

Tabela 1
Resultados com os respectivos desvios padrão da determinação de AAS.

Amostra	Teor de AAS (mg / comprimido)	
	Bula	*Método proposto
A1	80	79,8 ± 0,25
A2	100	98,7 ± 0,25
A3	*500	502 ± 1,15

Três amostras de formulações farmacêuticas, designadas A₁, A₂, A₃, foram analisadas. A amostra designada (A₃), foi analisada após diluição manual de 10 vezes. Os resultados estão apresentados na Tabela 1. Observa-se que os resultados obtidos empregando-se a reação de Trinder estão em concordância com os resultados rotulados pelo fabricante.

Resultado com valor multiplicados pelo fator de diluição.

Teste de Recuperação

O teste de recuperação foi realizado com o objetivo de obter informações sobre possíveis interferências geradas pela matriz dessas amostras sobre a resposta obtida. Para este estudo foram feitos experimentos em triplicata, por meio da adição de alíquotas de soluções padrão de AAS às soluções contendo amostras das formulações. A Tabela 2 apresenta os resultados dos percentuais de recuperação obtidos.

Tabela 2

Resultados do teste de recuperação na determinação de AAS nas amostras farmacêuticas utilizando a reação de trinder.

Amostra	AAS (mg/L)		Recuperação (%)
	Adicionado	Recuperado	
A1	74,8 ± 0,4	78,2 ± 1,5	104
A2	74,3 ± 0,9	77,3 ± 0,8	104
A3	75,2 ± 0,2	74,9 ± 0,8	99,6

As recuperações variaram entre 99,6 % a 104 %. Estes valores obtidos indicam que não houve interferência significativa da matriz das amostras na determinação do AAS pela reação de Trinder.

CONCLUSÃO

A metodologia aplicada apresentou vantagens em relação ao método titulométrico proposto pela farmacopeia brasileira (ANVISA, 2011) com relação ao baixo consumo de reagentes e menor geração de resíduos.

Os valores das análises das amostras farmacêuticas contendo o AAS, foram concordantes com os valores rotulados pelo fabricante. Os resultados obtidos com teste de recuperação variaram entre 99,6 e 104 %, não apresentando interferência significativa da matriz das amostras na determinação do AAS pela reação de Trinder.

Assim de acordo com esses resultados, a metodologia aplicada neste trabalho demonstra ser viável para a aplicação em amostras contendo AAS, sobretudo em análises de rotina.

AGRADECIMENTOS

Ao L.P.A.A. (Laboratório de Pesquisa de Automação Analítica) pela infraestrutura e materiais

indispensáveis para a realização dos experimentos;

Aos amigos da Central Analítica e a Eletroquímica pelo apoio fornecido;

Ao prof. Dr. Ridvan Nunes Fernandes pelos comentários e sugestões durante o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ALVARES-ROS, M. C.; SÁNCHEZ-CORTÉS, S. & GARCÍA-RAMOS, J. V. vibrational study of the salicylate interaction with metallic ions and surfaces. *Spectrosc. Acta A*, 56: 2471 - 2477, 2000.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária/Ministério da Saúde. Setor Regulado. Registros de medicamentos: aspirina, 2011.

Brasil. Farmacopeia Brasileira, volume 2 / Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Anvisa, 2010.904p., 2v/il.

Gaskel h. Is there na association between low dose aspirin and anemia (without overt bleeding): narrative review. *BMC Geruatrucsv*. 10, n. 71, p. 1-7, 2010.

GOODMAN, L.S., GILMAN, A., Goodman e Gilman: as bases farmacológicas da terapêutica. 10 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2005.

KOROSKOVAS, A.; FRANÇA, F. F. A. C., dicionário terapêutico Guanabara. 14^o ed., Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 2007.

RANG HP, Dale MM, Pitter J.M., Moore PK. Farmacologia, Eicosanóides, 5 ed. Elsevier 2003; 15: 263-66.

RODRIGUES, C. T.; TUBINO, M.; ELSHOLZ, O.; SILVA, J. R. F.; LIMA, E. T.; MOREIRA, P. M. G. Medidas do medicamento Ácido Acetil Salicílico (AAS) com Fotômetro de baixo custo. *Revista Intercursos*, 7: 88, 2008.

SARTORI, E. J. R. Determinação voltamétrica de analitos de interesse farmacêutico utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

TRINDER, P. "Rapid determination of salicylate in biological fluids". *Biochem. J.* 57: 301, 1954.

Aplicação de desidratação osmótica como pré-tratamento para obtenção de chips de berinjela

Application of osmotic dehydration as pre-treatment to produce eggplant chips

Luíza Negri Pinheiro*, Daniel Begrow, Mariangela Broch Ravazio, Lisiane de Marsillac Terra

Universidade Federal de Santa Maria

*np.luiza@gmail.com

Submetido em 10/01/2015; Versão revisada em 01/03/2015; Aceito em 05/04/2015

Resumo

A berinjela é um alimento funcional, sendo a presença do antioxidante antocianina um atrativo nutricional do vegetal. A desidratação osmótica trata-se de um pré-tratamento vantajoso para a secagem, proporcionando redução do teor de água do alimento e inibição enzimática do escurecimento, amenizando assim as condições da secagem posterior. O trabalho objetivou a obtenção de chips de berinjela e realização da modelagem e otimização da desidratação osmótica obtendo-se o ponto ótimo de operação. Prepararam-se amostras longitudinais, conservando-se a casca, as quais foram submetidas a 12 ensaios elaborados segundo planejamento experimental. Um modelo para a incorporação de sólidos solúveis, considerando-se a influência da temperatura e concentração da solução do banho osmótico foi obtido. O ponto ótimo de operação deu-se para uma solução concentrada a 36,45°C e 46,45°Brix. Conclui-se que a desidratação osmótica é um procedimento satisfatório com perda de massa de 45 a 60% e podendo ser modelada conforme as variáveis operacionais.

Palavras-chave: berinjela, desidratação osmótica, secagem

Abstract

The eggplant is a functional food and the presence of the antioxidant antocyanin is a nutritional attractive of the vegetable. The osmotic dehydration is an advantageous pre-treatment for drying, causing the reduction of the food's water content and the enzymatic inhibition of the darkening, therefore softening the conditions of the posterior drying. The essay objectified the obtention of eggplant's chips and the realization of the modelling and the optimization of osmotic dehydration by obtaining its operating optimum point. It were prepared longitudinal samples conserving the peel, which were submitted to 12 experiments elaborated with an experimental planning. It was obtained a model for soluble solids incorporation, considering the influence of the temperature and solution concentration. The operation optimum point was for a solution with 36,45°C and 46,45°Brix. It was concluded that the osmotic dehydration is a satisfactory proceeding with mass loss of 45 to 60% and it can be modelled according the operational variables.

Key-words: eggplant, osmotic dehydration, drying

INTRODUÇÃO

A berinjela (*Solanum melongena* L.) é uma hortaliça proveniente da Índia, sendo introduzida no Brasil no século XVI. É apreciada em termos mundiais, tendo grande importância econômica na zona tropical

(SANTOS et al, 2002). A produção brasileira desta hortaliça é de 78217 toneladas, segundo o censo agropecuário do IBGE de 2006. Contudo, em termos de consumo, tem-se um valor baixo de 0,169 kg/ano (IBGE, 2009), predominando-se o consumo na forma a granel.

A hortaliça apresenta propriedades nutricionais atraentes como quantia significativa de fibras alimentares, cálcio, ferro, fósforo (SANTOS et al, 2002) e flavonoides (CARVALHO et al, 2006). Exemplo dos flavonoides são as antocianinas, responsáveis pela coloração roxa da casca (LOPES et al, 2007). Esses compostos bioativos proporcionam benefícios com a ingestão de berinjela, como prevenção de diabetes, redução de níveis de colesterol e de riscos de câncer (FERNANDES, 2012) e permitem a classificação da mesma como um alimento funcional. Este conceito restringe-se a alimentos que apresentam efeito específico à saúde em virtude da sua estrutura química (MORAES e COLLA, 2006).

A definição da berinjela como um alimento funcional trouxe um grande aumento do consumo desta, de maneira que novas possibilidades de seu consumo podem ser explorados. O processamento através do uso da transferência de calor e conseqüente secagem da planta permite a agregação de valor ao produto final e garante um alimento seco saudável e de baixo custo (FERNANDES, 2012).

A secagem traz amplas vantagens ao alimento, principalmente quanto à conservação e estabilidade microbiológica, via redução da atividade de água do alimento, propriedade responsável pela proliferação de microrganismos (BORGES et al, 2008). Também podem-se enumerar a proteção à degradação enzimática, a economia de energia frente a não-necessidade de refrigeração, bem como a disponibilidade de produto independentemente da sazonalidade da produção (PARK, YADO e BROD, 2001).

A desidratação osmótica (DO) trata-se de um método de remoção de água de alimentos e se baseia na imersão do alimento em uma solução concentrada, que ocasiona a saída de água do meio hipotônico (interior do alimento) para o meio hipertônico (própria solução). Ou seja, mecanismo da osmose (MAEDA e LORETO, 1998).

O mecanismo da DO é descrito por Raoult-Wack (1994), considerando-se a existência de três fluxos relativos à transferência de massa: saída de água do alimento para a solução, entrada de solutos da solução no alimento e, em quantidade negligenciável, saída de

solutos do alimento para a solução, tais como açúcares, ácidos orgânicos, minerais e vitaminas. Em virtude da alta concentração da solução de imersão, há a formação de uma camada de soluto sobre a superfície do alimento, fenômeno característico da desidratação osmótica. A existência dessa camada influencia as taxas de transferência, pois cria uma diferença de concentração permanente, favorecendo a saída de água do alimento, além de limitar a entrada de solutos e a saída de compostos bioativos do alimento.

A desidratação osmótica é um pré-tratamento continuamente usado, envolvendo perdas de água de 40 a 70% em termos mássicos e pequena impregnação de sólidos (5 a 25%). Esses valores são atingidos em condições de operação, cuja temperatura varia de 30 a 50°C e concentração da solução de imersão de 50 a 75°Brix, considerando-se o processamento de frutas e vegetais (RAOULT-WACK, 1994).

Além dos bons resultados quanto à perda de massa, outras vantagens da DO apontadas por Maeda e Loreto (1998) são quanto ao caráter organoléptico do alimento. Aponta-se a inativação enzimática, o que permite a manutenção da cor natural, sem a necessidade de aditivos e a retenção dos componentes voláteis, responsáveis pelo sabor do alimento. Raoult-Wack (1994) também relata resultados quanto à melhora da qualidade do produto, ressaltando uma melhor textura e maior estabilidade dos pigmentos durante a secagem e armazenagem posteriores.

O uso da DO tem benefícios referentes à economia de energia, pois o processamento ocorre em fase líquida, o que permite maiores coeficientes de transferência de calor e massa, ocasionando maiores taxas de transferência, bem como a remoção de água sem mudanças de fase (RAOULT-WACK, 1994).

Contudo a técnica de desidratação osmótica sozinha não consegue reduzir a atividade de água à níveis suficientemente baixos apropriados a uma vida de prateleira adequada. Assim, ela é tratada como um pré-tratamento e deve ser utilizada aliada a outras técnicas de processamento de alimentos, como a secagem e a liofilização (SHIGEMATSU et al, 2005).

A modelagem da desidratação osmótica é baseada em diversas variáveis independentes, tais como área superficial do alimento, temperatura, tempo de processo, concentração da solução, composição da solução, modo de contanto das fases envolvidas, pressão e natureza do alimento (RAOULT-WACK, 1994). Com base nos estudos de Maeda e Loreto (1998), tempo, temperatura e concentração da solução são as variáveis utilizadas para a modelagem da operação, analisando a perda de água, como a variável resposta. No caso, um modelo experimental para a DO destina-se à otimização do processo, objetivando a maximização da perda de água e a minimização da incorporação de solutos, para se obter um pré-tratamento mais eficiente.

Em termos de solutos usado para a solução de imersão, é de fundamental importância uma escolha adequada, pois ele influencia em termos de custo do produto final, sabor (questão organoléptica) e nutrição (FERNANDES, 2012). A sacarose constitui um bom agente desidratante, pois constitui um obstáculo ao contato com o oxigênio, impedindo a oxidação de enzimas e o consequente escurecimento. O cloreto de sódio, também apresenta boa ação desidratante, em virtude da alta capacidade de redução da atividade de água (TONON, BARONI e HUBINGER, 2006). Com base nos estudos de Borin et al (2008), a maior eficiência de desidratação foi obtida para soluções ternárias de água, sacarose e cloreto de sódio (NaCl) com 3% de NaCl. Quanto ao tempo de processamento, Shigematsu et al (2005), indica que a perda de água ocorre principalmente nas duas primeiras horas de processo, sendo que durante os primeiros 30 minutos ocorre o maior ganho de sólidos.

A desidratação osmótica, nesse contexto, constitui uma importante etapa para a obtenção de alimentos do tipo secos. A opção pela produção de chips de berinjela deu-se por esta se mostrar uma alternativa mais saudável e nutricionalmente atraente ao consumidos, tendo-se em vista que os chips são comumente obtidos por meio de fritura. Assim, objetivou-se a modelagem e otimização da DO de chips de berinjela, tendo como parâmetros a temperatura e concentração da solução hipertônica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias primas

As matérias-primas utilizadas foram berinjelas (*Solanum melongena* L.) de coloração roxa escura. Foram adquiridas no mercado local de Santa Maria (Rio Grande do Sul), baseando-se em aparência saudável e coloração constante e uniforme da casca.

Os agentes osmóticos selecionados foram sacarose comercial e cloreto de sódio, assim, utilizou-se açúcar cristal da marca Figueira e sal refinado da marca Cisne.

Preparação das amostras

Primeiramente, foi realizada a lavagem das berinjelas. Em seguida, para o preparo das amostras, as berinjelas foram cortadas longitudinalmente (formato de chips) com auxílio de um ralador. Manteve-se a casca do alimento, devido à presença das antocianinas, compostos bioativos que caracterizam a funcionalidade da berinjela (figura 1).

Foi determinada uma massa de aproximadamente 15 gramas para cada amostra, o que se equivale a aproximadamente 5 chips de comprimento entre 12 e 13 centímetros.



Figura 1: Formato de chips de berinjela após corte

Planejamento experimental e análise estatística

O planejamento experimental foi elaborado conforme a metodologia DCCR, Delineamento Composto Central Rotacional, baseando-se em Rodrigues e lemma (2009), objetivando-se obter um modelo que pudesse prever o processo da desidratação osmótica, avaliando

a influência das variáveis de entrada (temperatura e concentração da solução osmótica) sobre as variáveis de resposta (perda de massa relativa e incorporação de sólidos solúveis).

Com base no DCCR, o planejamento experimental apresentou três tipos de pontos: 2^k pontos fatoriais, $2k$ pontos axiais e quatro pontos centrais, sendo k o número de variáveis de entrada. Desta forma, têm-se 4 pontos fatoriais e 4 pontos centrais, o que totaliza 12 pontos, ou seja, 12 experimentos. Os pontos centrais usaram as variáveis de entrada codificadas em -1 e 1, os axiais -1,41 e 1,41 e os centrais 0.

O uso de variáveis codificadas é justificado, pois permite que o somatório dos desvios seja nulo, facilitando os cálculos, além de retirar o peso do valor de cada variável. Dessa forma, é obtido um coeficiente de contraste ortogonal que permite a elaboração de uma superfície de resposta.

A escolha da metodologia DCCR foi feita com base nas vantagens desta forma de planejamento: permite analisar a influência das variáveis e a interação entre elas; menor número de experimentos (economia de tempo e recursos); obtenção de superfícies de respostas que podem ser sobrepostas viabilizando a otimização; e ao utilizar pontos centrais é possível determinar o erro experimental do processo (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

Com base no planejamento experimental, a otimização do processo é feita em 7 etapas. Primeiro determinam-se as variáveis de entrada e de resposta e é elaborado o planejamento. Em seguida são realizados os experimentos, obtendo-se as respostas. Calculam-se os efeitos de cada variável e das interações, bem como são realizadas as análises estatísticas, considerando significância de 95%. Elaboram-se os modelos matemáticos e são feitas análises de ajuste, considerando a significância dos parâmetros (para ser significativo é preciso possuir p-valor inferior a 0,05), erro médio relativo do modelo (equação 1) e coeficiente de correlação (R^2) superior a 80. Para tal, utilizou-se o software Statistica 8.0.

$$\text{Erro} = \frac{\sum \frac{\text{Resíduo}}{\text{Observado}}}{12} \quad (1)$$

Desidratação osmótica

Para elaboração do planejamento foi utilizada uma faixa de temperatura de 30 a 50°C e de concentração variando entre 40 e 60°Brix, baseando-se nas faixas usadas por Ribeiro et al (2013). Totalizaram-se 12 ensaios, cujos valores de temperatura e concentração estão apresentados na tabela 1

Tabela 1
Variáveis codificadas e reais

Ensaio	Concentração codificada(C)	Temperatura codificada(T)	Concentração real (°Brix)	Temperatura real (°C)
1	-1	-1	42,91	32,91
2	-1	1	42,91	47,09
3	1	-1	57,09	32,91
4	1	1	57,09	47,09
5	-1,41	0	40	40
6	1,41	0	60	40
7	0	-1,41	50	30
8	0	1,41	50	50
9	0	0	50	40
10	0	0	50	40
11	0	0	50	40
12	0	0	50	40

Para determinação do tempo de processamento, foi realizado um teste preliminar utilizando-se quatro amostras. Estas foram submetidas à desidratação osmótica sob condições de solução de imersão de 50°Brix e temperatura de 40°C, em um banho termostático agitado. Foram medidas as massas das amostras *in natura* e a cada 30 minutos, num total de 120 minutos. Para determinar o melhor tempo, analisou-se a perda de massa percentual, considerando-se a umidade *in natura* como 93,8% e que a redução de massa fosse devida apenas à saída de água, assim o melhor tempo de operação seria aquele com maior perda.

Para o preparo das soluções, foi utilizada uma proporção de 1:13 em termos mássicos, o que corresponde a 15 gramas (de 14,5 a 16,5 gramas) de amostra imersas em 200 gramas de solução ternária de açúcar, sal e água. Sendo a solução preparada com 3% de cloreto de sódio com relação à massa total de sólidos utilizada, de acordo com resultados de Borin et al (2008). A desidratação osmótica foi conduzida em um banho

termostático com capacidade de 22 litros provido de agitação da marca Solab, modelo 150/22/D, segundo condições do planejamento experimental. Todos os ensaios foram conduzidos em duplicata.

As amostras foram pesadas antes de serem submetidas à desidratação osmótica (massa in natura). Após o tempo de processamento da DO, as amostras foram retiradas da solução e levemente secas, utilizando papel absorvente (papel toalha), sendo então, imediatamente pesadas. Assim, com base na diferença de massa, tem-se a determinação da perda de massa percentual. Determinou-se, também os sólidos solúveis da berinjela in natura e após desidratação, utilizando-se um refratômetro de bancada. Com base

neste valor, utilizou-se a equação (2) para determinar a incorporação de sólidos solúveis, na qual M_i , C_i , M_o , C_o e ISS, correspondem a massa após a desidratação (g), concentração de sólidos pós desidratação (°Brix), massa in natura (g), concentração de sólidos in natura (°Brix) e incorporação de sólidos solúveis, respectivamente.

$$ISS = \frac{(M_i * C_i) - (M_o * C_o)}{M_o} \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para aplicação da desidratação osmótica, foram realizados primeiramente testes para determinação do melhor tempo de processo, cujos resultados estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2
Ensaio para determinação do tempo de processamento

Amostra	Tempo de imersão (min)	Massa da amostra in natura (g)	Massa de água da amostra in natura (g)	Massa da amostra após DO (g)	Massa de água perdida na DO (g)	Porcentagem de água perdida
1	30	13,13	12,91	5,84	7,29	56,48
2	60	12,22	12,01	5,41	6,81	56,69
3	90	12,86	12,64	6,05	6,81	53,87
4	120	13,79	13,56	6,24	7,55	55,70

Com base nos resultados, observou-se que a maior perda de água em termos de porcentagem ocorreu no tempo de 60 minutos. Contudo, ao comparar à perda de água da amostra desidratada por 30 minutos, há uma diferença muito pequena em termos de quantidade. Dessa forma, considerando a economia de energia e tempo, optou-se por um tempo de desidratação de 30 minutos, pois em termos de eficiência, pode-se considerá-la equivalente àquela obtida em 60 minutos. Quanto aos tempos de 90 e 120 minutos, foi verificada uma redução na eficiência do processo, o que pode ser

justificado pela incorporação de sólidos sofrida pelas fatias de berinjela durante a desidratação osmótica, em virtude da presença dos sólidos solúveis da solução de imersão.

Os resultados obtidos nos 12 ensaios de desidratação osmótica são apresentados em termos de perda de massa percentual (tabela 3) e incorporação de sólidos solúveis média (tabela 4). Como os ensaios foram realizados em duplicata, os valores das variáveis perda de massa percentual e incorporação de sólidos solúveis são uma média dos resultados de cada amostra.

Tabela 3
Resultados quanto à perda percentual de massa

Ensaio	Massa in natura (g)		Massa pós DO (g)		Perda de massa (%)
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2	
1	15,26	14,48	8,14	5,54	54,20 +/- 10,66
2	14,10	14,70	7,70	7,40	47,52 +/- 3,02
3	14,73	15,03	7,60	8,52	45,86 +/- 3,60
4	16,40	16,40	7,00	8,00	54,27 +/- 4,31
5	16,30	16,80	8,50	7,50	51,60 +/- 5,31
6	15,60	15,60	6,70	7,80	53,53 +/- 4,99
7	14,80	15,50	6,50	8,20	51,59 +/- 6,35
8	15,80	16,10	7,70	8,50	49,24 +/- 2,87
9	14,38	14,38	7,03	7,03	51,11 +/- 1,00
10	16,12	16,12	7,36	7,36	54,34 +/- 1,00
11	15,18	15,35	7,51	6,79	53,15 +/- 3,70
12	16,47	16,47	6,32	6,32	61,63 +/- 1,00

Para os ensaios 9,10 e 12 foi inviável a determinação dos sólidos solúveis de ambas as amostras assim a incorporação foi determinada não como média, mas como o próprio valor da amostra analisada.

Tabela 4
Resultados quanto à incorporação de sólidos solúveis

Ensaio	Concentração de sólidos (°Brix)		Incorporação de sólidos solúveis (°Brix)
	Amostra 1	Amostra 2	
1	21,00	26,90	6,75 +/- 0,64
2	31,30	30,50	12,72 +/- 1,23
3	36,80	28,70	13,63 +/- 1,92
4	45,30	36,40	15,05 +/- 1,12
5	21,50	28,00	8,36 +/- 0,91
6	24,60	36,20	14,60 +/- 5,33
7	24,70	24,90	8,51 +/- 1,64
8	41,90	38,70	16,93 +/- 0,01
9	-	21,30	6,91 +/- 0,00
10	-	30,50	10,43 +/- 0,00
11	21,50	21,40	6,55 +/- 0,83
12	19,80	-	4,10 +/- 0,00

Pode-se observar que os resultados obtidos para a perda de massa variaram de 45,86% a 61,53%, sendo predominantes os valores na faixa de 50 a 55% e a média de 52,34 e desvio padrão de 4,01. Isto indica que houve perda de mais da metade da água presente nas amostras de berinjela, o que é corroborado pelos resultados de Shigematsu et al (2005) e Maeda e Loreto (1998) e pelos estudos de Raoult-Wack (1994), que determinam a perda de água na DO de 40 a 70%.

Em termos absolutos, a maior perda de massa foi de 61,53% nas condições centrais de 50°Brix e 40°C, no ensaio número 12. Contudo, os ensaios 10 e 11, realizados nas mesmas condições não repetiram esse valor, mas apresentaram elevadas perdas. No ensaio 10, obteve-se a segunda perda mais elevada de 54,34%.

Para a perda de massa não foi obtido um modelo estatisticamente adequado. Com base na tabela ANOVA, o coeficiente de determinação (R^2) calculado foi 0,46, o qual é um valor muito baixo, indicando que o modelo abrange menos da metade dos valores experimentais determinados. Além disso, considerando os parâmetros fornecidos (concentração e temperatura em termos codificados), para todos o p-valor foi superior a 0,05, de modo que nenhum é estatisticamente significativo (tabela 5). O trabalho de Ribeiro et al (2013) também não conseguiu obter um modelo adequado para a perda de massa, indicando que existem outras variáveis independentes significativas e que não foram levadas em conta.

Tabela 5
Parâmetros do modelo para perda da massa e respectivos p-valor

Parâmetros	p-valor
Concentração linear	0,912305
Concentração quadrática	0,310086
Temperatura linear	0,875390
Temperatura quadrática	0,105454
Interação Concentração*Temperatura	0,069979

Quanto aos resultados da incorporação de sólidos solúveis, em termos absolutos, as maiores incorporações ocorreram nos ensaios 8, 4 e 6, sendo 16,93, 15,05 e 14,60 °Brix, respectivamente. Nesses ensaios, obteve-se grande perda de água, indicando que o aumento do teor de sólidos solúveis permite maior perda de água, em virtude da manutenção de diferença de concentração. E os pontos de mínima incorporação se deram nos ensaios 12,11 e 1, o que é o desejado, pois deseja-se manter o sabor natural do produto (BORIN et al, 2008).

Para a variável incorporação de sólidos solúveis foi possível obter um modelo estatisticamente significativo quanto aos parâmetros e à análise de regressão, dado pela equação 3 e representado pela superfície de resposta dada pela figura 2.

$$ISS=6,997+2,258C+2,230C^2+2,415T+2,854T^2-1,140CT \quad (3)$$

Gráfico da incorporação de sólidos solúveis em função da concentração e temperatura codificadas

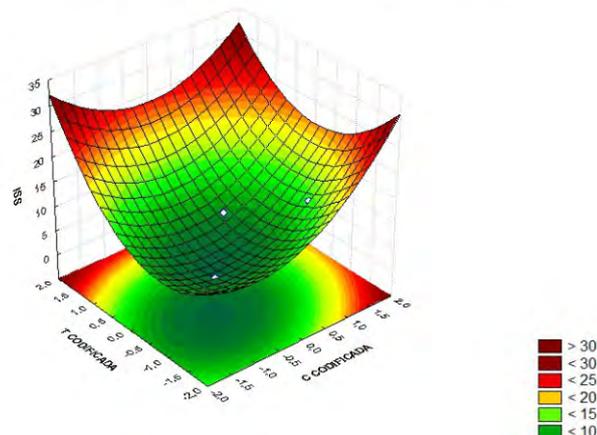


Figura 2: Superfície de respostas da incorporação de sólidos solúveis em função da concentração e temperatura codificadas

Foi obtido R^2 com valor de 0,876 e erro médio relativo do modelo de 12,25% e resíduo médio de 0,9. Os valores observados, preditos pelo modelo e resíduos estão dispostos na tabela 6. Com relação ao ponto central, nas ensaios 9 e 11, o resíduo é inferior a 1, enquanto nos ensaios 10 e 12, tem-se um grande desvio, indicando existência de erro experimental. Dessa forma, o erro médio relativo do processo, calculado com base nas quatro repetições do ponto central é de 28%, porém, desconsiderando os ensaios 10 e 12, obtém-se um valor de 4%, o que indica maior confiabilidade da técnica.

Fazendo a eliminação dos ensaios 10 e 12, o erro médio relativo do modelo é de 4,3%.

Tabela 6
Valores observados, preditos e resíduos

Observado	Predito	Resíduo
6,75	6,27	0,48
12,72	13,38	-0,66
13,63	13,06	0,56
15,05	15,61	-0,57
8,36	8,25	0,11
14,60	14,62	-0,02
8,51	9,27	-0,76
16,93	16,08	0,85
6,91	7,00	-0,08
10,43	7,00	3,43
6,55	7,00	-0,45
4,10	7,00	-2,90

Quanto à análise dos parâmetros, foi considerado p-valor, sendo significativos aqueles com p-valor < 0,05. Com base na tabela 7, os parâmetros significativos foram a concentração codificada em termos lineares e quadráticos e a temperatura codificada em termos lineares e quadráticos. Com base na equação 3, os efeitos da concentração e da temperatura em termos lineares indicam que a incorporação de sólidos é diretamente proporcional a ambas as variáveis, mas em termos quadráticos, o efeito positivo indica que há determinada combinação de valores de temperatura e concentração que levam a um ponto de mínima incorporação. Ao se realizar a otimização da variável incorporação de sólidos solúveis, objetiva-se determinar o ponto de mínima ISS. Esta foi realizada com base na curva de nível da incorporação de sólidos, representada pela figura 3.

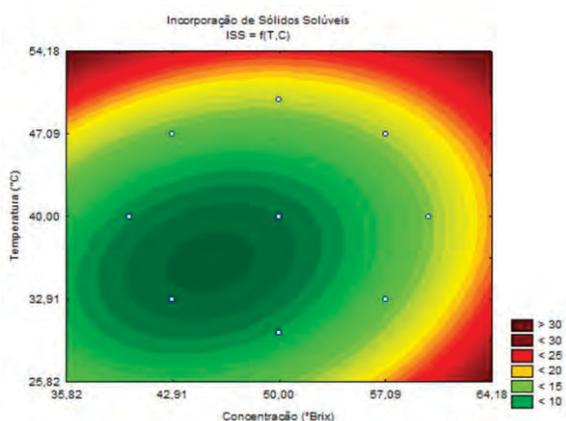


Figura 3: Curva de nível da incorporação de sólidos solúveis em função da concentração e temperatura reais

Tabela 7
Parâmetros do modelo para incorporação de sólidos solúveis e respectivos p-valor

Parâmetros	p-valor
Concentração linear	0,017273
Concentração quadrática	0,028354
Temperatura linear	0,013057
Temperatura quadrática	0,010390
Interação Concentração*Temperatura	0,288237

Dessa forma, a otimização foi realizada, determinando-se como ponto ótimo de operação o ponto (-0,5 ; -0,5) para ambas as variáveis codificadas. Considerando a perda de massa do ensaio 1 e dos ensaios relativos ao ponto central e sabendo-se que o ponto ótimo encontra-se entre estes, tem-se valores altos, acima de 50%, o que também valida o modelo em termos de perda de massa.

Em termos reais, o valor otimizado corresponde a uma temperatura de 36,45°C e a uma solução de imersão com concentração de 46,45°Brix, o que em termos de massa é dado por 90,1 gramas de açúcar, 2,8 gramas de sal e 107,1 gramas de água, totalizando 200 gramas de solução. A condição de concentração é corroborada por Fernandes (2012), que utilizou 52,5°Brix, uma faixa similar de operação. Contudo a temperatura usada foi 50°C em um tempo de operação de 127,5 minutos, enquanto no presente trabalho utilizou-se 30 minutos, de modo que a diferença em termos temporais pode explicar aquela em termos de temperatura.

CONCLUSÃO

A desidratação osmótica mostrou-se uma técnica eficiente com redução de massa do alimento de 45 a 60% na faixa experimental analisada, o que justifica seu uso como um pré-tratamento à secagem, garantindo economia a essa etapa posterior de processamento. Com relação à outra variável analisada, foi possível obter um modelo confiável e com solidez da incorporação de sólidos solúveis em função das variáveis de operação (temperatura e concentração da solução de imersão). Baseando-se no modelo obtido, foi possível realizar

a otimização da desidratação osmótica, obtendo os valores 36,45°C e 46,45°Brix, os quais são grandezas adequadas ao processo, em termos econômicos. Além disso, não envolvem uma temperatura muito alta que poderia provocar a degradação térmica do alimento.

Por fim, pode-se concluir que o aumento da temperatura e da concentração ocasionam um aumento da incorporação de sólidos, confirmando resultados da literatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa de iniciação científica do programa “Jovens Talentos para a Ciência” que propiciou o início do trabalho, bem como a UFSM pelas bolsas posteriores fornecidas para desenvolvimento contínuo do trabalho.

REFERÊNCIAS

BORGES, S. V. et al. Secagem de fatias de abóboras (*Cucurbita moschata*, L.) por convecção natural e forçada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28 (Supl.), p.245-251, dez., 2008.

BORIN, I. et al. Efeito do pré-tratamento osmótico com sacarose e cloreto de sódio sobre a secagem convectiva de abóbora. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.28, n.1, p.39-50, jan/mar, 2008.

CARVALHO, P. G. B. et al. Hortaliças como alimentos funcionais. **Horticultura Brasileira**, n.4, v.24, p. 397-404, 2006.

FERNANDES, M. A. **Obtenção de chips de berinjela (*Solanum melongena* L.) mediante processo combinado de desidratação osmótica em solução ternária e secagem convectiva**. 2012. 55 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Censo Agropecuário, Rio de Janeiro, p.282, 2006.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Pesquisa de Orçamentos Familiares, Rio de Janeiro, p.1-777, 2009.

LOPES, T. J. et al. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v.13, n.3, p.291-297, jul/set, 2007.

MAEDA, M.; LORETO, R. L. Desidratação osmótica de bananas. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.19, n.1, p.60-67, mar, 1998.

MORAES, F. P.; COLLA, L. M. Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, legislação e benefícios à saúde. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v.3, n.2, p.109-122, 2006.

PARK, K. J.; YADO, M. K. M.; BROD, F. P. R. Estudo de secagem de pêra Bartlett (*Pyrus sp.*) em fatias. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n.3, p.288-292, set/dez, 2001.

RAOULT-WACK, A. L. Recent advances in the osmotic dehydration of foods. **Trends in food science & technology**, Cambridge, v.5, n.8, p.255-260, ago, 1994.

RIBEIRO, J. S. et al. Desidratação osmótica seguida de secagem em túnel de vento da beterraba (*Beta vulgaris*). In: CONGRESSO REGIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA EM ENGENHARIA, n.25, 2013, Passo Fundo. **Anais do CRICTE – Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia**. Passo Fundo: Ed. Universidade de Passo Fundo, 2013.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos & Otimização de processos. 2ª ed. Campinas: Cárita Editora, 2009.

SANTOS, K. A. et al. Composição química da berinjela (*Solanum melongena* L.). **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v.20, n.2, p. 247-256, jul./dez., 2002.

SHIGEMATSU, E. et al. Influência de pré-tratamentos sobre a desidratação osmótica de carambolas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.25, n.3, p.536-545, jul/set, 2005.

TONON, R. V.; BARONI, A. F.; HUBINGER, M. D. Estudo da desidratação osmótica de tomate em soluções ternárias pela metodologia de superfície de resposta. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.26, n.3, p.715-723, 2006.

Adequação das condições cromatográficas para identificação e quantificação de dibenzotiofeno por cromatografia a líquido de alta eficiência com detecção por ultravioleta

Adequacy of chromatographic conditions for identification and quantification of dibenzothiophene by high-performance liquid chromatography with UV detection

Paula Luciana Rodrigues de Sousa*, Júlia Maria de Medeiros Dantas,
Gorete Ribeiro de Macedo, Everaldo Silvino dos Santos

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

* lucianaprece@yahoo.com.br

Submetido em 19/01/2015; Versão revisada em 06/03/2015; Aceito em 07/04/2015

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo adequar um método para identificação e quantificação do Dibenzotiofeno, por Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência acoplada a um detector ultravioleta, que permitirá acompanhar a degradação desse composto recalcitrante em um efluente sintético, utilizando sistema de lodos ativados. Os parâmetros analíticos verificados para adequação do método foram: a linearidade, o limite de detecção, o limite de quantificação e a precisão. Avaliou-se também a recuperação na etapa de extração líquido-líquido. Bons resultados foram obtidos para os testes de linearidade ($r^2 > 0,99$), limite de detecção (0,153 $\mu\text{g/mL}$), limite de quantificação (0,509 $\mu\text{g/mL}$) e da precisão ($\text{CV} < 5\%$). Quanto à recuperação foi obtido um percentual de 90,19% na extração líquido-líquido, indicando assim, sua aplicabilidade na análise em questão. Verificou-se que a metodologia desenvolvida é eficiente na identificação e quantificação de Dibenzotiofeno em efluentes.

Palavras-chave: Dibenzotiofeno, lodos ativados, CLAE/UV.

Abstract

This study aims to adjust a method for identifying and quantify dibenzothiophene by High Performance Liquid Chromatography coupled to an ultraviolet detector that will help to monitor the degradation of this recalcitrant compound in a synthetic wastewater using activated sludge system. The analytical parameters assayed for suitability of the method were the linearity, limit of detection, the limit of quantification and accuracy. We also assessed the recovery at liquid-liquid extraction step. Good results have been obtained for testing linearity ($r^2 > 0.99$), the detection limit (0.153 $\mu\text{g/mL}$), quantification limit (0.509 $\mu\text{g/mL}$) and accuracy ($\text{CV} < 5\%$), also it was obtained a recovery percentage of 90.19% at the liquid-liquid extraction step. Therefore, it has been found that this methodology is effective for the identification and quantification of dibenzothiophene in wastewater.

Keywords: Dibenzothiophene, activated sludge, HPLC / UV.

INTRODUÇÃO

A ampla utilização de água pela indústria procede de sua disponibilidade e de suas propriedades. A polaridade de sua molécula faz da água um bom solvente, facilitando a dissolução e transporte de sais minerais. A utilização de água se dá praticamente em todos os

processos na indústria de refino de petróleo (Amorim, 2005).

Em média, 246 a 340 litros de água por barril de óleo cru são utilizados no processo de refino do petróleo (Chaves e Mito, 2011). Segundo Peres e Salati (2003), grandes quantidades de óleo, enxofre, compostos

nitrogenados e metais estão contidos nos efluentes gerados em uma refinaria.

Mesmo quando presentes em concentrações inferiores às letais, muitos dos compostos tóxicos presentes nos despejos das refinarias de petróleo podem provocar danos à biota, seja de ambientes terrestres ou aquáticos (Santaella *et al.*, 2009).

O Dibenzotiofeno (DBT) é um hidrocarboneto poliaromático contendo enxofre na estrutura principal de sua molécula substituindo um átomo de carbono. Devido as suas propriedades químicas, como polaridade e basicidade, é considerado um composto indesejável nos produtos derivados do petróleo, sendo definido como poluente ambiental por apresentar potencial carcinogênico e mutagênico (PEREIRA *et al.*, 2000).

Sassano (2008) relata a importância de se utilizar o sistema de lodo ativado para tratamento de águas residuárias domésticas ou industriais quando é necessária uma elevada qualidade do efluente e há pouca disponibilidade de área.

O termo lodo ativado refere-se à massa microbiana floculenta que se forma quando esgotos e outros efluentes biodegradáveis são submetidos ao processo de aeração. Sua utilização parte do princípio em que, uma carga microbiana é constantemente fornecida juntamente com a matéria orgânica e oxigênio em um reator. Os microrganismos consomem a matéria orgânica, transformando-a por meio de metabolismo aeróbico, em biomassa microbiana nova, dióxido de carbono, água e minerais (BARROS, 2008).

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo adequar uma metodologia para determinação e identificação do DBT em efluente sintético, simulando água de refinaria, utilizando Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência acoplada ao detector ultravioleta - CLAE/UV, e que servirá para acompanhamento da degradação desse composto, em um processo que está sendo desenvolvido, usando lodos ativados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes: DBT com pureza mínima de 99,4% foi obtido da Sigma-Aldrich (Ohio/USA). No processo de RQI - 2º trimestre 2015

extração utilizou-se Diclorometano grau P.A. da marca Química Moderna. O solvente orgânico utilizado para compor a fase móvel e soluções padrões foi Metanol grau cromatográfico adquirido da Sigma-Aldrich (Ohio/USA). A água desionizada foi obtida a partir do sistema MILLI-Q. Inicialmente foi realizado um procedimento para a identificação e quantificação do DBT empregando CLAE/UV, em seguida, foi avaliada a extração do analito baseado em extração líquido-líquido do efluente sintético tratado por lodos ativados.

Os parâmetros utilizados para avaliação da metodologia foram: linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e recuperação da etapa de extração líquido-líquido.

Realizou-se o teste da linearidade em triplicata, onde a mesma foi avaliada pela resposta em função da concentração do analito, a qual foi estudada em seis pontos em um intervalo de concentração que variou de 0,1 a 10 µg/mL. A linearidade foi determinada pelo coeficiente de correlação (r^2), obtido da curva de calibração.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados a partir do método baseado em parâmetros da curva analítica, uma vez que esse método é considerado de maior confiabilidade, pois leva em consideração o intervalo de confiança da regressão linear (Equações 1 e 2) (RIBANI, 2004).

Equação 1

$$LD = \frac{DPa \times 3}{IC}$$

Equação 2

$$LQ = \frac{DPa \times 10}{IC}$$

A precisão foi avaliada em termos de repetibilidade através do cálculo da estimativa do Coeficiente de Variação (CV) para um número de sete repetições de uma solução padrão na concentração de 2 µg/mL.

Testes preliminares foram realizados adicionando DBT (2 µg/ mL) ao efluente sintético para posterior tratamento com lodos ativados e avaliação do potencial de aplicação desse sistema em amostras reais.

O procedimento analítico empregado para extração do composto em estudo foi adaptada de Raimundo (2007). Filtrou-se 250 mL do efluente sintético tratado com lodos ativados que foi transferido para um funil de separação de 500 mL, adicionando-se, em seguida, 15 mL de diclorometano. Após agitação de 1 minuto e separação das fases por 30 minutos, a fase orgânica foi extraída e esse processo foi repetido mais duas vezes. O volume obtido foi pré-concentrado em rotaevaporador, sendo então ressuspendido com metanol para um balão volumétrico com volume de 10 mL.

O método para a determinação de DBT em efluente sintético foi adaptado às condições sugeridas por Maass (2012) utilizando equipamento para CLAE (Shimadzu/Japão). Nesse caso, foi empregado um detector na região do ultravioleta. Para separação foi utilizada a coluna CLC - ODS (M) (250 mm X 4,6 mm) e pré-

coluna. As condições cromatográficas implantadas na metodologia foram: fase móvel composta por metanol: água ultrapura (80: 20), vazão de 1 mL/ min, temperatura da coluna de 45 °C, tempo de corrida igual a 25 minutos, comprimento de onda 233 nm. O volume de injeção manteve-se constante e igual a 20,0 µL em todas as medidas.

A análise dos dados se deu com a utilização dos softwares Excel e Shimadzu CLASS-VP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, a padronização externa foi empregada para a quantificação dos compostos de interesse em efluente sintético de água de refinaria. Os limites de detecção e de quantificação foram determinados pelo método baseado nos parâmetros da curva analítica e estão mostrados na Tabela 1 e Figura 1 juntamente com a faixa linear de trabalho para o composto em estudo.

O LD obtido pelo método na determinação simultânea do composto em estudo foi de 0,153 µg/mL, e o LQ 0,509 µg/mL.

Tabela 1
Parâmetros de validação do composto DBT.

Substância	t _R (min)	Nº Pontos	Equação da curva analítica	r ²	LD (µg/mL)	LQ (µg/mL)
DBT	12,05	6	y = 218653x + 11119	0,9991	0,153	0,509

t_R - Tempo de Retenção; LD - Limite de Detecção; LQ – Limite de Quantificação

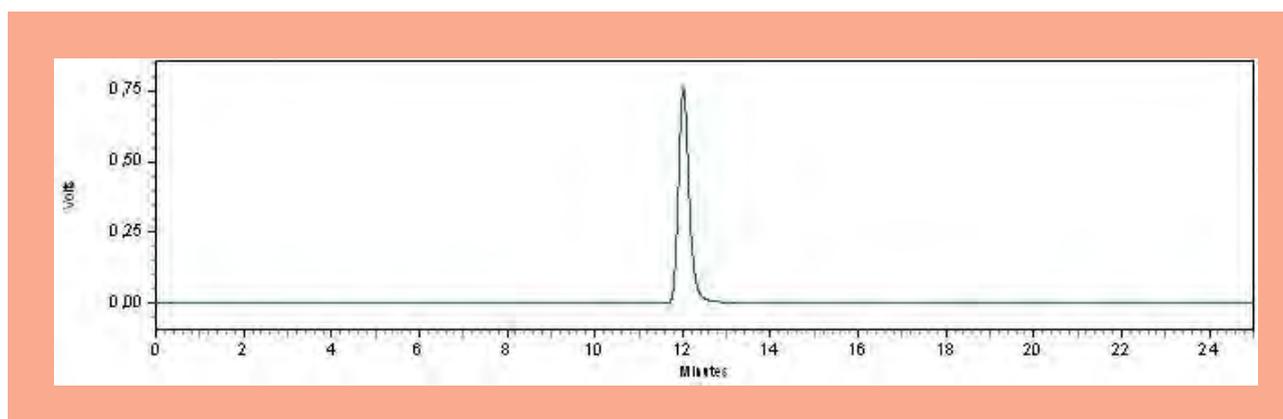


Figura 1: Cromatograma do efluente fortificado com DBT.

A precisão do método cromatográfico empregado nesse trabalho foi avaliada por meio da repetibilidade intradia. Este método foi representado pela concordância entre os resultados de sete medidas sucessivas, efetuadas por um único analista, sob iguais condições de análise, intervalo de tempo de horas, no mesmo instrumento, local e dia. O CV obtido foi inferior a 5% como sugerido pela Resolução 899 da ANVISA (2003).

Quanto à recuperação no teste de extração líquido-líquido, obteve-se um percentual de 90,19%. Ribani *et al.* (2004) relatam que na recuperação de resíduos são aceitáveis intervalos entre 70 e 120% bem como precisão de até $\pm 20\%$.

A avaliação dos testes preliminares com o efluente sintético mostra uma redução de 90% na concentração do DBT, indicando assim o potencial da utilização do sistema de lodos ativados para biodegradação do composto em estudo. Este fato pode ser confirmado pela presença de seu metabólito, 2-Hidroxibifenil.

CONCLUSÕES

As condições cromatográficas testadas são adequadas para identificação e quantificação do Dibenzotiofeno em efluente sintético estudado.

A metodologia empregada apresentou excelente coeficiente de correlação, $r^2 > 0,99$, assim também como LD e LQ. Os valores para precisão, em termos de repetibilidade, também foram satisfatórios, verificados através dos valores de CV.

Quanto ao teste de recuperação, verificou-se que o percentual de 90,19% encontra-se na faixa requerida pela ABNT (2005), e que o mesmo mostrou-se bastante satisfatório.

Verificou-se uma redução superior a 90% na concentração de DBT em efluente sintético tratado com lodos ativados.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, R. S. **Abastecimento de água de uma refinaria de petróleo: caso Replan**. 2005. 195 F. Dissertação (Mestrado em Sistema de Gestão) - Universidade Federal Fluminense.
- ANVISA; Agência Nacional de Vigilância Sanitária; **Resolução - RE nº 899**, de 29 de maio de 2003.
- ANVISA; Agência Nacional de Vigilância Sanitária; **Resolução - RE nº 899**, de 29 de maio de 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Norma Técnica 14029**: Agrotóxico e afins - Validação de métodos analíticos. 2005.

BARROS, L. M. **Estudo da influência de compostos recalcitrantes na remoção de matéria orgânica biodegradável no tratamento de efluente de refinarias de petróleo**. 2008. 225f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química,, UFRNI.

CHAVES, D. V.; MIOTO, G. A. M. **Os impactos ambientais no refino de petróleo com ênfase nos efluentes hídricos**. 2011. 45 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação Tecnologia de Petróleo e Gás Natural) - Faculdade Capixaba de Nova Venécia.

MAASS, D. **Dessulfurização do DBT e do óleo diesel em sistema bifásico pelo rhodococcus erythropolis ATCC4277 em reator descontínuo**. 2012. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

PEREIRA, A.; MOREIRA, J.; DIAS, A.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.; OLIVEIRA, A.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitratos (NHPAS): uma revisão metodológica. **Química Nova**. v. 23, p 765-773, 2000.

PERES, A. e SALATI, E (org.). **Construção de Cenários de Disponibilidade Hídrica**. Rio de Janeiro: Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável, 2003.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. 2007. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, C. S. F., MELO, L. C. F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**. v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SANTAELLA, S. T.; SILVA, F. C. G.; GADELHA, D. A. C.; COSTA, K. O.; AGUIAR, R.; ARTHAUD, I. D. B.; LEITÃO, R. C. Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. **Engenharia Sanitária Ambiental**. v.14, n.1, 139-148, jan/mar, 2009.

SASSANO, F. C. N. **integração entre os processos foto fenton e lodo ativado no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos recalcitrantes**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

Aplicação da metodologia de carbonização hidrotermal (HTC) no desenvolvimento de carvão ativado polimérico a partir de resíduos poliméricos

Application of hydrothermal carbonization methodology (HTC) in the development of polymeric activated charcoal from polymeric wastes

Romario Victor Pacheco Antero^{1*}, Sérgio Botelho de Oliveira¹, Danna Pereira Barbosa².

¹Departamento da Área de Química- Instituto Federal de Goiás

²Pontifícia Universidade Católica de Goiás

*victor.halle@yahoo.com.br

Submetido em 06/01/2015; Versão revisada em 03/03/2015; Aceito em 05/04/2015

Resumo

Descreve-se o emprego de resinas de troca iônica a base de estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) no desenvolvimento de Carvão Ativado Polimérico (CAP) a partir de Carbonização Hidrotermal (HTC). Inicialmente, partículas de Sty-DVB foram tratadas em um reator de carbonização hidrotermal, etapa na qual a microscopia óptica dos produtos demonstraram que o controle morfológico e carbonização não foram alcançados e, conseqüentemente, a ativação. No segundo momento, o método HTC foi aplicado exclusivamente na etapa de ativação das micropartículas após tratamentos térmicos e químicos. Os resultados obtidos nessa fase evidenciaram integridade física das partículas, contração, enegrecimento e brilho, semelhantes às obtidas por meio de ativação física. Comparando os dois métodos, a ativação HTC forneceu melhores resultados, permitindo obter materiais com menos danos na superfície, manutenção da morfologia e com grandes quantidades de grupos oxigenados na superfície do material final, sugerindo sua potencial aplicação como suporte de catalisadores em reações industriais.

Palavras-Chave: Carvão ativado polimérico, carbonização hidrotermal, estireno-divinilbenzeno.

Abstract

Describes the use of ion exchange resins based on styrene-divinylbenzene (Sty-DVB) in the development of Polymeric Activated Carbon (PAC) from Hydrothermal carbonization (HTC). Initially, Sty-DVB particles were treated in a hydrothermal carbonization reactor, stage where the optical microscopy showed that the product morphology control and carbonization were not reached, and consequently, the activation. In the second phase, the HTC method was applied only in the activation stage of the microparticles, after thermal and chemical treatments. The results obtained in this stage showed physical integrity of the particles, shrinkage, darkening and brightness similar to those obtained by physical activation. Comparing the two methods, HTC activation provided better results, enabling to obtain materials with less surface damage, maintenance of morphology and formation of large quantities of oxygenated groups on the surface of the final material, suggesting its potential use as supported catalysts in industrial reactions.

Keywords: Polymeric activated carbon; hydrothermal carbonization, styrene-divinylbenzene.

INTRODUÇÃO

O emprego de resinas de troca iônica como substitutos em uma infinidade de reações industriais catalíticas, vem ganhando ênfase devido às suas

potencialidades associadas à eficiência ecológica. Toda essa versatilidade compreendem atualmente fator chave para uma série de pesquisa visando o desenvolvimento de novos materiais, com potencialidades de troca iônica

cada vez mais específica e promissora. A busca por essas propriedades tem levado ao emprego de diversas matrizes para o desenvolvimento das resinas, destacando-se entre esses os copolímeros de Estireno-Divinilbenzeno (Sty-DVB). Historicamente, alumina-silicatos e os materiais de permuta iônica baseados em fenol-formaldeído introduzido em 1940, foram quase completamente substituídos por resinas de Sty-DVB nos últimos anos (OZER et al., 2013).

Estimativas recentes apontam que o mercado global de resinas de troca iônica deve exceder 535 milhões de dólares até o ano de 2015 (SHI et al., 2014). Em contrapartida, essa quantidade irá gerar ao longo de um curto período de tempo, enormes contingentes de resíduos poliméricos não degradáveis, considerando o fato de que embora as resinas possam ser regeneradas, elas tornam-se inutilizáveis após vários ciclos de reciclagem devido à diminuição da eficiência de troca, o que tem levado ao descarte de toneladas de resíduos de resinas de troca iônica a cada ano em todo o mundo. Além disso, algumas resinas transportam substâncias tóxicas e perigosas, tornando-se uma ameaça ao meio ambiente (SHI et al., 2014). Dessa forma, estratégias viáveis para o descarte e reaproveitamento desses materiais são, portanto, de grande importância do ponto de vista prático, econômico e ambiental.

Semelhante à proposta da pesquisa em desenvolvimento, resíduos de troca iônica também são abordados na literatura como precursores para a obtenção de materiais de carbono com excelentes propriedades adsorptivas. Esses materiais são geralmente obtidos através de carbonização e ativação subsequente de uma infinidade de materiais biológicos, polímeros sintéticos (HORIKAWA; HAYASHI; MUROYAMA, 2002; KOCIRIK; BRYCH; HRADIL, 2001; LENGHAUS et al., 2002; TENG; WANG, 2000) e etc., sob diferentes condições. Resinas de troca iônica que se transformam em resíduos não degradáveis após finalização do processo de exploração também podem facilmente serem empregadas como precursores para a obtenção de

carbonos adsorventes (BRATEK; BRATEK; KULAZYNSKI, 2002; GUNCO et al., 2005; HORIKAWA; HAYASHI; MUROYAMA, 2002; KWIATKOWSKI; WIŚNIEWSKI; RYCHLICKI, 2012; SHI et al., 2013; TENG; WANG, 2000). Nesse ponto, Gunco et al., (2005) relata que a utilização de resíduos de troca iônica além do ponto de vista socioambiental, permite obter produtos finais com controle da estrutura porosa (micro e/ou meso). Além desses fatores, a morfologia esférica dos grânulos também torna possível o desenvolvimento de materiais adsorventes com propriedades hidrodinâmicas específicas.

Embora seja amplamente discutido na literatura trabalhos envolvendo o reaproveitamento das resinas de troca iônica, as metodologias empregadas estão ainda voltadas exclusivamente aos métodos clássicos de aquecimento. Nesse ponto, a metodologia hidrotermal pode assumir um ponto essencial ao permitir a produção de materiais carbonáceos com utilização de menores temperaturas. Embora conhecida há mais de 100 anos, a potencialidade da HTC como uma rota sintética para a obtenção de materiais carbonáceos com aplicações em vários campos, como catálise, armazenamento de energia, purificação de água, remediação do solo, etc., tem sido estudados apenas recentemente (FALCO et al., 2013). O método descrito inicialmente por Friedrich Bergius em 1913 na Alemanha para descrever a transformação da celulose em materiais à base de carvão e obtenção de biocombustível foi remodelado e atualmente é apontado como uma síntese termoquímica (HU et al., 2010) bem estabelecida e alternativa para a produção de materiais de carbono funcionais, com uma estrutura química ajustável (FALCO et al., 2013). Durante a HTC, os precursores são convertidos em materiais de carbono valiosos usando água como meio de reação a temperaturas moderadas (170-250°C) e sob pressões autogeradas (OLIVEIRA; BLÖHSE; RAMKE, 2013; ROMÁN et al., 2013), o que torna o método considerável devido aos gastos energéticos inferiores, comparados aos métodos termoquímicos clássicos, que consomem grandes quantidades de energia.

Os carvões com microporos apresentam imensa empregabilidade em uma larga escala e estão classificados como uma classe de materiais importantes destacados como carvão ativado (CA), contemplando uma produção mundial em aproximadamente 400.000 t/ano (FERNANDES, 2008). Relatos recentes apontam ainda que a demanda mundial de CA apresenta um aumento de quase 10% ao ano, atingindo uma quantidade estimada próxima a 1.36 Mt em 2015 (ROMÁN et al., 2013), o que estabelece uma força geradora para pesquisas em novos precursores e processos inovadores para a produção desses materiais.

Os primeiros experimentos envolvendo a produção de CA e a metodologia HTC foram investigados por Sevilla e colaboradores. Segundo Falco et al., (2013), esses autores foram os primeiros a relatar a ativação química dos produtos HTC como forma de gerar materiais altamente porosos. Aplicando a metodologia HTC em conjunto com ativação química para os materiais a base de serragem; glicose; amido; furfural e celulose de eucalipto, os autores obtiveram grandes áreas superficiais de até $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volumes de poros entre $0,6\text{-}1,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, relacionados à temperatura de ativação e à quantidade de KOH utilizada (FALCO et al., 2013).

Unindo os referenciais abordados, a pesquisa em desenvolvimento fundamenta-se na obtenção de carvão ativado a partir de resíduos poliméricos de resina de troca iônica por intermédio da metodologia de carbonização hidrotermal. Os parâmetros experimentais aplicados no trabalho consideraram duas fases distintas e subsequentes. Inicialmente as microesferas de Sty-DVB foram submetidas ao tratamento hidrotermal no reator HTC sem tratamento térmico prévio, etapa na qual considerou-se o controle morfológico e carbonização das microesferas, bem como a possibilidade de ativação. A partir dos resultados e as análises observadas nessa fase, os modelos de tratamento subsequentes compreenderam o segundo momento dos testes, no qual as micropartículas após tratamento térmico e químico foram submetidas à carbonização hidrotermal para se verificar a eficácia da técnica somente no processo de

ativação, considerando além de outros fatores, a adequação da metodologia HTC para a produção de carvão ativo polimérico através da utilização de menores temperaturas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente realizou-se a síntese hidrotérmica das microesferas de carvão, momento onde foram utilizadas resinas de troca iônica à base de estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) em dois tamanhos ($45\text{-}90 \mu\text{m}$ e $125\text{-}250 \mu\text{m}$) e as variações sulfonadas e não sulfonadas. Posteriormente, avaliou-se a carbonização hidrotermal como processo de ativação, etapa onde foram empregadas resinas Sty-DVB sulfonadas com diâmetro entre $125\text{-}250 \mu\text{m}$ calcinadas e carbonizadas.

Sistema Reacional de Carbonização Hidrotermal

A produção dos materiais via HTC foi realizada em um reator de aço inoxidável com superfície interna preenchida por um copo de teflon com capacidade total de 170 mL. Para cada experimento utilizou-se 1,5 g do copolímero disperso em 30 mL de solução.

Metodologia para Modificação do Copolímero Sty-DVB por Sulfonação

No processo de sulfonação utilizou-se ácido sulfúrico concentrado (15x a massa da resina), 1-2 dicloroetano, temperatura constante de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo total de 3:30 horas. Finalizado esse período, o copolímero foi lavado, filtrado à vácuo e seco à temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h, permitindo obter a amostra Sul-01.

Síntese Hidrotérmica das Microesferas de Carbono à base de Sty-DVB

Nessa etapa, microesferas sulfonadas e não sulfonadas do copolímero foram tratadas diretamente no reator HTC, conforme descrito no item 2.1. As diferentes condições avaliadas estão expressas no Quadro 1. Finalizado os experimentos, a suspensão resultante foi removida do reator, filtrada a vácuo com auxílio de um cadinho filtrante de *Gooch* e seco em estufa de ar circulante a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h.

Quadro 1
Condições avaliadas para a síntese hidrotermal das microesferas de Sty-DVB.

Amostra	Sty-DVB	Partículas (µm)	Meio Reacional	Concentração /pH	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Sin-H1	N- Sul	125-250	HNO ₃	pH 3,0	180	2
Sin-H2	N- Sul	125-250	HNO ₃	pH 3,0	180	4
Sin-H3	N- Sul	125-250	HNO ₃	pH 3,0	180	8
Sin-H4	N- Sul	125-250	KOH	pH 10,0	180	20
Sin-H5	N- Sul	125-250	KOH	1,0 mol L ⁻¹	190	10
Sin-H6	N- Sul	125-250	KOH	3,0 mol L ⁻¹	180	12
Sin-H7	Sul	125-250	HNO ₃	3,0 mol L ⁻¹	200	12
Sin-H8	Sul	125-250	HNO ₃	pH 3,0	210	12
Sin-H9	Sul	125-250	HNO ₃	pH 6,0	200	18
Sin-H10	Sul	45-90	HNO ₃	pH 6,0	180	48

Nota: Sin-H. Microesferas de Carbono Sintetizadas a partir de Carbonização Hidrotermal do Sty-DVB em Diferentes Condições. N-Sul: Sty-DVB não sulfonado. Sul: Sty-DVB Sulfonado. Fonte: O próprio autor (2014).

Avaliação da Carbonização Hidrotermal no Processo de Ativação do Sty-DVB Sulfonado

A avaliação da HTC no processo de ativação compreendeu a segunda fase da pesquisa, na qual as amostras passaram por um tratamento térmico e químico antes de serem ativadas, conforme descreveram Han et

al., (2012) e Shi et al., (2013). O material tratado foi então ativado no reator HTC a 190 °C por 5 h, adotando-se o mesmo procedimento descrito no item 2.1. As amostras de CAP obtido (Quadro 2) foram posteriormente comparadas com o material obtido a partir da metodologia clássica de ativação física.

Quadro 2
Condições avaliadas na ativação hidrotermal das microesferas de Sty-DVB sulfonadas, calcinadas e tratadas com KOH em diferentes concentrações.

Amostra	Calcinação (°C)	Concentração KOH (mol.L ⁻¹)	Variáveis Hidrotermais		
			Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-I1	400	0,35	190	H ₂ O	5
Cap-I2	450	0,70	190	H ₂ O	5
Cap-I3	450	1,40	190	H ₂ O	5
Cap-I4	400	1,40	190	H ₂ O	5

Nota: Cap-I. Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado, calcinado e tratado com KOH em diferentes concentrações. Fonte: O próprio autor (2014).

Lavagem e Neutralização das Amostras após Ativação Hidrotermal

Após ativação HTC, as amostras foram lavadas sequencialmente em uma solução de ácido clorídrico (0,1 mol L⁻¹), para remoção dos resíduos de ativação e seguidamente com água destilada até pH neutro. Logo após, foram filtradas em sistema a vácuo com papel filtro qualitativo e secas a 90 °C durante 8 h.

Ativação Física das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas

Inicialmente as resinas sulfonadas (Sul-01) foram calcinadas a uma temperatura de 250 °C (10 °C min⁻¹), por 2 h. Sequencialmente, os sólidos foram carbonizados à temperatura de 900 °C (5 °C min⁻¹) sob fluxo de nitrogênio (100 mL min⁻¹), durante 3 h. Após carbonização, a amostra foi ativada a 800 °C (10 °C min⁻¹), sob fluxo ascendente de nitrogênio (20,0 mL min⁻¹) saturado com vapor d'água por

2 h numa cela de ativação de quartzo. Ao final do processo, a amostra foi resfriada em dissecador e o produto final identificado como Cap-Af.

Caracterização das Amostras

Após a síntese das microesferas de carbono à base de Sty-DVB, os materiais desenvolvidos foram caracterizados por meio de microscopia óptica. O CAP obtido por meio da ativação hidrotermal foi também caracterizado através de microscopia óptica digital, propriedades químicas superficiais (análise de grupos funcionais) e propriedades de resistência mecânica (ensaio de compressão da partícula).

Análise Morfológica por Microscopia Óptica

As análises por microscopia óptica foram realizadas em um microscópio óptico (OPTIKA, Mod. T315A) acoplado a uma câmera fotográfica digital (SONY, Mod. Cyber Short). Para as análises de microscopia óptica digital empregou-se um microscópio óptico digital (VHX, Mod. 700-F), disponível no laboratório de microscopia da Universidade de Ciências Aplicadas Trier, Umwelt-Campus Birkenfeld, Alemanha.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e observações levantadas no decorrer de cada fase da pesquisa são discutidos individualmente nos próximos tópicos, conforme observados em cada tratamento, até obtenção do material final.

Modificação do copolímero Sty-DVB por sulfonação

Após as diversas etapas de lavagem e secagem, as microesferas apresentaram aspecto visual amarronzado típico de resinas sulfonadas (Fig. 1b). Por meio das imagens de microscopia óptica digital, é possível notar a partir de vários campos de observação que as micropartículas apresentaram-se opacas, com distribuição de tamanho e morfologia semelhante ao polímero não sulfonado (Fig. 1a), indicando que o processo de sulfonação não danificou a integridade

estrutural das micropartículas.

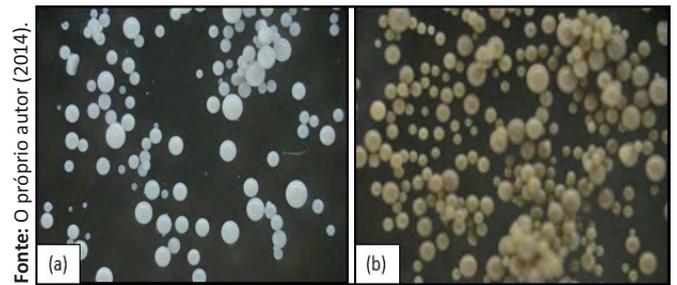


Figura 1- Micrografia óptica digital do copolímero Sty-DVB (125-250 μm) antes e após processo de sulfonação:(a) Partículas anteriores à sulfonação e (b) Partículas sulfonadas.

Síntese Hidrotérmica das Microesferas de Carbono à base de Sty-DVB Sulfonado e não Sulfonado

A modificação estrutural sofrida pelo Sty-DVB durante as sínteses hidrotérmicas das microesferas de carbono foi observada em uma primeira avaliação, pelo aspecto óptico das pérolas, o que permitiu avaliar visualmente o grau de carbonização das microesferas e a manutenção da estrutura esférica.

Caracterização das Micropartículas por Microscopia Óptica

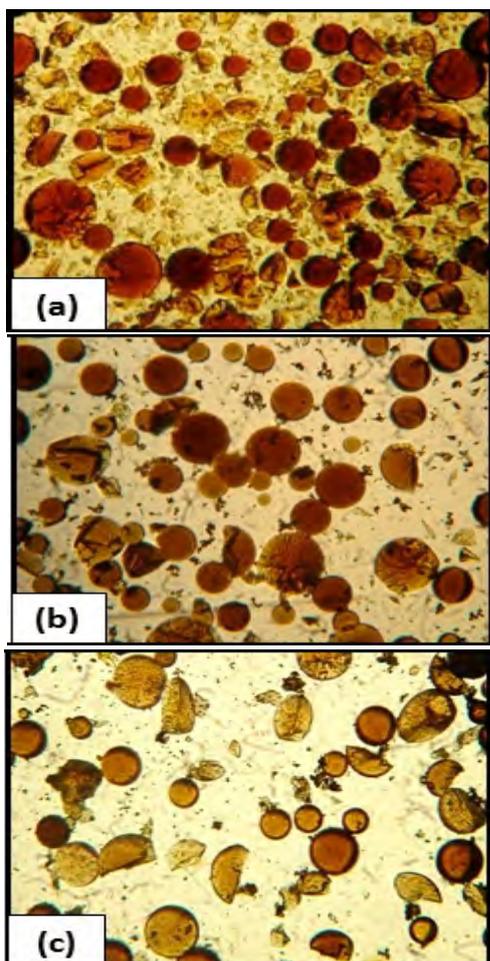
Os experimentos iniciais (Sin-H1; Sin-H2; Sin-H3; Sin-H4 e Sin-H5) mantiveram a integridade estrutural, revelando que as condições tratadas não romperam as micropartículas. No entanto, observou-se que as pérolas mantiveram a coloração amarronzada semelhante ao material de origem. Essas características demonstraram a ineficiência dos tratamentos para a completa carbonização das micropartículas, e dessa forma, as condições avaliadas não foram eficientes para a obtenção de materiais hidrotermais carbonizados. Por outro lado, a amostra Sin-H6 apresentou um padrão diferenciado das pérolas, exibido pequenos anéis enegrecidos à sua volta, sugerindo estágio de carbonização. No entanto, imagens de microscopia óptica digital não revelaram superfície negra, além de destacar a fragmentação de algumas partículas na forma de semiesfera e quarto de esfera, o que pode ser observado na Fig. 2.

Fonte: O próprio autor (2014).



Figura 2-Micrografia óptica digital do experimento Sin-H6 com aumento de 100x detalhando a fragmentação das partículas na forma de semiesfera e quarto de esfera.

As amostras Sin-H7 (Fig. 3a); Sin-H8 (Fig. 3b) e Sin-H9 (Fig. 3c) exibiram altos índices de ruptura das micropartículas, tendo o primeiro demonstrado a desintegração total de uma grande quantidade. Esses dados revelam a ineficiência e as condições inadequadas nesses experimentos para a carbonização hidrotermal do Sty-DVB devido à ruptura das micropartículas.



Fonte: O próprio autor (2014).

Figura 3- Micrografia óptica para amostras após síntese hidrotermal com aumento de 75x: (a) Sin-H7; (b) Sin-H8 e (c) Sin-H9.

Diferente dos resultados observados nas demais amostras, as condições testadas em Sin-H10 permitiram obter partículas inteiras, mantendo a morfologia das micropartículas e a maior homogeneidade no estágio de carbonização com modificação da coloração amarelada de grande parte das partículas, para uma coloração mais enegrecida, como se observa na Fig. 4.

Fonte: O próprio autor (2014).

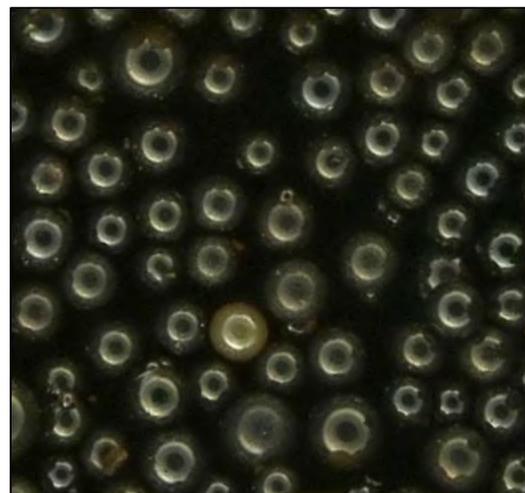


Figura 4- Micrografia óptica digital obtida a partir da amostra Sin-H10 com aumento de 75x.

Influência da Propriedade do Material Precursor

Entre as condições avaliadas, os experimentos com micropartículas sulfonadas apresentaram os melhores resultados nos indícios de carbonização. Esses parâmetros apresentam relação com o grupo sulfônico na superfície das micropartículas, tornando-as hidrofílicas e facilmente dispersáveis em água, o que não ocorre com as micropartículas não sulfonadas, que apresentam propriedades hidrofóbicas e dificulta a interação entre o material precursor e o meio reacional no reator. Esse fator torna ainda mais relevante o objeto do estudo em desenvolvimento, considerando o fato das resinas Sty-DVB sulfonadas caracterizarem-se justamente como os resíduos de troca iônica, realçando o emprego de resíduos poliméricos como propõe a pesquisa.

Em escala micrométrica, as partículas com diâmetros entre 45 e 90 μm sulfonadas apresentaram melhores resultados. O tratamento hidrotermal em HNO_3 (pH 6,0) a 180 $^\circ\text{C}$ durante 48 h com essas partículas sulfonadas e tratadas em estufa durante 2 h a 180 $^\circ\text{C}$, forneceu um material com coloração enegrecida de grande parte das pérolas, além de

manterem a integridade morfológica. Essa análise permitiu verificar a necessidade de submeter as partículas a um pré-tratamento antes da carbonização hidrotermal, além disso, constatou-se que suas dimensões e a sulfonação determinam a natureza das reações HTC, bem como o gradiente térmico e o meio reacional.

Influência do Meio Reacional na Reação Hidrotermal

Entre os meios testados, os melhores resultados foram observados nas amostras tratadas com pH 6,0, no qual se notou a manutenção da forma íntegra das pérolas, com o estágio inicial da carbonização. Os melhores resultados para essas condições de pH concordam com os relatos da literatura que descrevem os meios reacionais nos processos hidrotermais fundamentados em um pH ácido, com intervalos de 3,0 a 6,0 (BENDEN, 2007; FUNKE, 2012). Por outro lado, os resultados mais insatisfatórios foram observados na amostra Sin-H7, caracterizada pela integridade esférica drasticamente afetada, o que pode ser explicado pelo poder oxidante do meio reacional com ácido nítrico ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e, conseqüentemente, o choque osmótico durante as reações hidrotermais no reator. O tratamento com hidróxido de potássio $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Sin-H6) também levou a desestruturação morfológica das pérolas do copolímero, muito embora em menor extensão ao que se observou no tratamento com o ácido nítrico.

As demais amostras tratadas em meio alcalino $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Sin-H4), pH 10,0 (Sin-H5) e aqueles tratados com ácido nítrico a pH 3,0 (Sin-H1; Sin-H2 e Sin-H3) mantiveram a esfericidade das pérolas, não apresentando modificações no padrão morfológico. No entanto, foram insuficientes para carbonização. Essas análises sugerem que quanto mais o meio reacional estiver próximo da neutralidade, melhores os resultados, e que meios altamente ácidos e cáusticos são desfavoráveis para a carbonização hidrotermal do copolímero Sty-DVB sulfonado e não sulfonado.

Influência da Temperatura e do Tempo de Residência

Na HTC, a temperatura é o principal fator para o resultado e as propriedades do material final. Por outro

lado, embora a variação de tempo seja um fator pertinente ao produto final da HTC, o efeito ocasionado por essa variável é menor (FUNKE, 2012; INOUE; UNO; MINOWA, 2008). Entre os experimentos realizados, verificou-se que temperaturas superiores a $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tendem a romper as pérolas do copolímero, afetando toda a estrutura morfológica. Em uma análise geral, todos os experimentos testados em condições de temperatura superiores a $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Sin-H7; Sin-H8 e Sin-H9) apresentaram perda da integridade morfológica das pérolas de Sty-DVB sulfonado, independente do tempo testado no reator.

As temperaturas menores na reação de HTC têm sido citadas na literatura como uma condição importante na produção de carvão ativado com propriedades estruturais melhores que em temperaturas mais altas. Falco *et al.*, (2013) por exemplo, observou que no desenvolvimento de CA a partir da HTC, a utilização de temperaturas mais elevadas leva a uma diminuição da porosidade, enquanto, materiais sintetizados em temperaturas mais baixas conduzem a produtos finais com maior teor de poros (FALCO *et al.*, 2013). Li *et al.* (2011) trabalhando na síntese hidrotermal, caracterização e ativação de esferas de carbonos derivadas da glucose também obtiveram os melhores resultados em temperaturas menores, entre $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$. O intervalo de tempo por outro lado, não forneceu resultados divergentes e decisivos. Ficou evidenciado, no entanto, que a carbonização hidrotermal do copolímero Sty-DVB deve ser realizada em temperaturas inferiores a $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

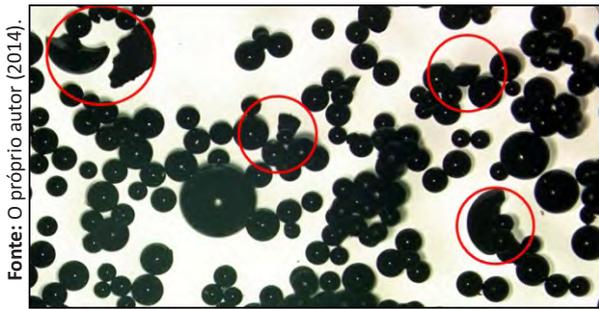
Avaliação da Carbonização Hidrotermal no Processo de Ativação

A utilização da HTC na etapa de ativação foi realizada após tratamento térmico e químico. Dessa forma, os resultados foram organizados segundo as observações feitas durante a execução dos métodos de tratamento até a obtenção do CAP

Análise Morfológica por Microscopia Óptica Digital

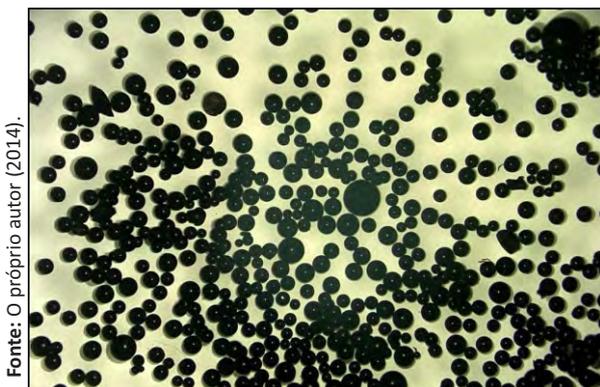
As análises de microscopia óptica digital revelaram

que após ativação HTC as amostras de CAP mantiveram a estrutura esférica, tendo poucas partículas apresentando fragmentação. Dentre as quatro amostras obtidas (Cap-I1, Cap-I2, Cap-I3 e Cap-I4), a amostra Cap-I3 demonstrou uma maior intensidade de ruptura de algumas pérolas, como pode ser observado na Fig. 5. Para todos os experimentos, observou-se brilho perolado das partículas e manutenção da coloração enegrecida, além de contração do tamanho das pérolas.



Fonte: O próprio autor (2014).
Figura 5- Micrografia óptica digital obtida a partir da amostra Cap-I3 após ativação hidrotermal com KOH. Aumento de 75x com destaque de partículas fragmentadas.

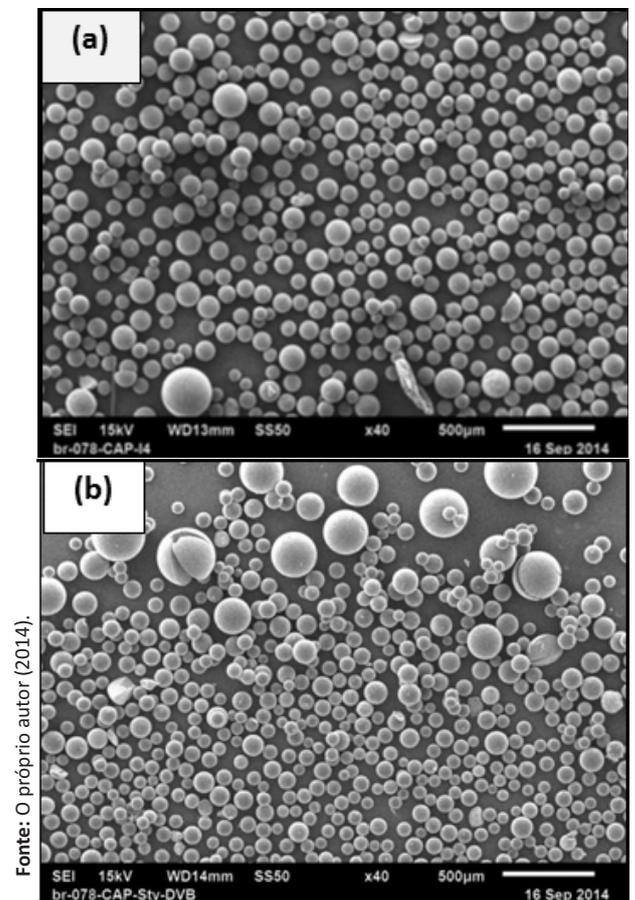
As imagens de microscopia óptica digital também permitiram verificar que as concentrações de KOH dos meios de tratamento foram incapazes de ocasionar uma desestruturação morfológica das partículas, as quais demonstraram contração e similaridade com aquelas obtidas por meio de ativação física, como pode ser observado na Fig. 6. Esse efeito de contração também foi observado por Oliveira; Rabelo e Rangel, (2005), que discutiram sobre o monitoramento do processo de preparação de CAP esférico, a partir do Sty-DVB sulfonado.



Fonte: O próprio autor (2014).
Figura 6- Micrografia óptica digital das amostras de CAP obtida a partir de ativação física com vapor d'água (Cap-Af) aumentada em 100x.

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

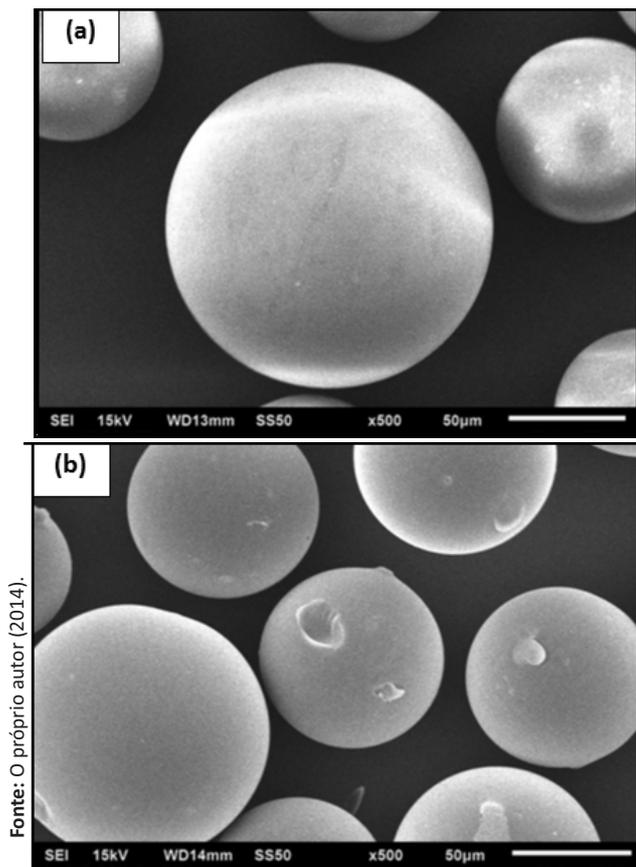
Análises de microscopia eletrônica varredura demonstraram que as estratégias experimentais adotadas conduziram à formação de CAP com morfologia esférica e regular, como se observa na Fig. 7. Em uma análise geral, as amostras de CAP hidrotermal apresentaram grande parte das partículas sem fragmentação, prevalecendo as propriedades estruturais observadas após o tratamento térmico e químico das amostras (Fig. 7a) Comparadas à amostra Cap-Af (Fig. 7b), verificou-se que as partículas ativadas hidrotermicamente apresentaram textura e forma semelhante às do CAP obtido a partir de ativação física.



Fonte: O próprio autor (2014).
Figura 7- Micrografia eletrônica de varredura para amostras de carvão ativado polimérico com ampliação de 40x: (a) Cap-I4 e (b) Cap-Af.

Imagens detalhadas demonstraram a formação de pequenas escavações na superfície de algumas partículas, tendo algumas caracterizado os chamados poros abertos, por apresentarem buracos em conexão com a superfície externa do material (GREGG; SING, 1991). Esse efeito foi observado com mais intensidade nas amostras ativadas fisicamente (fig. 8b). Analizando a

profundidade das escavações, é possível observar uma relação com o tratamento térmico aos quais os materiais foram submetidos antes da ativação, nos quais observou-se que as partículas calcinadas a 400 °C (Fig. 8a) não apresentaram escavações como aquelas carbonizadas a 900 °C, e ativadas a 800 °C. Essas particularidades são devido às altas temperaturas de tratamento, responsáveis pelas saídas de gases do interior das partículas carbonizadas e ativadas, favorecendo deformações ao longo das superfícies das partículas.



Fonte: O próprio autor (2014).

Figura 8- Micrografia eletrônica de varredura para as amostras de carvão ativado polimérico com ampliação de 500x: (a) Cap-I4; e (b) Cap-Af.

Análise de Grupos Funcionais Ácidos Presentes na Superfície das Amostras

A caracterização de grupos de superfície no carvão ativado polimérico é de grande importância, uma vez que estas propriedades determinam a qualidade desses materiais em atuarem como adsorventes, e consequentemente, como suporte de catalisadores. Nesse ponto, Tseng e Wey, (2006) relatam que a interação entre o precursor metálico e o suporte de carvão ativado depende do caráter anfotérico do material carbonáceo e

os grupos superficiais oxigenados podem ser destacados como centros de ancoramento para o precursor metálico e sua presença deve proporcionar uma maior dispersão (OLIVEIRA, 2007).

Os grupos funcionais caracterizados estão identificados na Tab. 1. Os resultados observados nos modelos introdutórios demonstraram relação entre a concentração do meio reacional e a quantidade de grupos funcionais carboxílicos e lactônicos, à medida que a concentração do meio básico com KOH foi reduzida de 3,0 mol L⁻¹ para 2,0 mol L⁻¹, e seguidamente para 1,0 mol L⁻¹. Por outro lado, a presença de grupos fenólicos pareceu ser independente de alterações na concentração do agente de ativação. Essas análises prévias demonstraram que os materiais sintetizados a partir de ativação hidrotermal direta devem ser tratados em meios mais concentrados, especificamente para a obtenção de grupos carboxílicos e lactônicos, como pode ser observado nas amostras de carvão natural (Cna-K1, Cna-K2 e Cna-K3). No entanto, como observado anteriormente durante a síntese hidrotérmica das microesferas de carbono, meios alcalinos ou ácidos com concentrações superiores a 1,0 mol L⁻¹ são inviáveis para a carbonização hidrotermal das micropartículas de Sty-DVB sulfonadas, devido às possibilidades de fragmentação das partículas.

Tabela 1
Caracterização de Funcionalidades Ácidas na Superfície de Diferentes Amostras Analisadas.

Amostras	Grupos Funcionais Ácidos (mmol g ⁻¹)		
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos
<i>Cac-Cg</i>	1,63	0,38	0,48
<i>Cna-Br</i>	1,31	0,23	0,72
<i>Cna-K1</i>	3,29	0,74	2,69
<i>Cna-K2</i>	2,66	0,30	1,64
<i>Cna-K3</i>	1,44	0,02	1,89
<i>Cap-I1</i>	2,13	1,15	0,72
<i>Cap-I2</i>	1,37	0,51	2,34

Nota: **Cag.** Carvão ativo comercial granular; **Cna.** Carvão natural granular sem ativação; **Cna-K1.** Cna ativado via HTC com KOH (3,0 mol L⁻¹, 4 h/150 °C); **Cna-K2.** Cna ativado via HTC com KOH (2,0 mol L⁻¹, 4 h/150 °C); **Cna-K3.** Cna ativado via HTC (KOH 1,0 mol L⁻¹, 4 h/150 °C).

Os resultados obtidos também permitiram observar a eficiência da metodologia HTC para a formação de grupos funcionais, principalmente aqueles

de natureza carboxílica e fenólica, os quais apresentaram aumento em todas as amostras de carvão natural após ativação hidrotermal, conforme pode ser comparado no gráfico da Fig. 9. Para esse mesmo constituinte, algumas amostras exibiram aumento considerável em relação ao carvão ativado comercial de referência como observado em Cna-K1, com grupos carboxílicos > fenólicos > lactônicos e Cap-I2, fenólicos > carboxílicos > lactônicos. Nessa última amostra é possível que a maior concentração do componente fenólico se deva a modificação dos demais grupos funcionais devido à maior temperatura combinada ao tratamento em meio reacional com maior concentração de KOH, considerando o fato de que esses grupos podem facilmente sofrer rearranjo para se transformarem em grupos mais estáveis (OLIVEIRA, 2007).

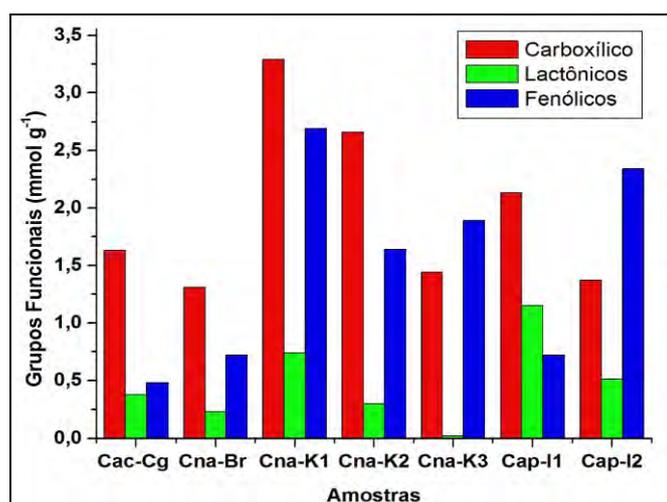


Figura 9- Gráfico de identificação dos grupos funcionais na superfície das amostras analisadas.

Tratando-se das amostras de CAP notou-se que o aumento da concentração do meio de tratamento e da temperatura de calcinação são favoráveis à formação de grupos fenólicos e desfavoráveis à formação dos demais grupos. Esses resultados se mostraram promissores, porque o aumento dos grupos fenólicos tendem a favorecer a adsorção localizada de íons, como por exemplo, o cobre, em um suporte catalítico baseado em carvão ativado polimérico (TSENG; WEY, 2006). Essas observações indicam que o carvão ativado polimérico esférico, obtido pela calcinação e ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado, apresenta características adequadas para atuar como suporte catalítico em reações químicas

catalisadas.

A presença de uma maior quantidade de grupos funcionais, proporcionais ao aumento da concentração do agente de tratamento se mostrou de acordo com observações levantadas por Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio (1998). Segundo os autores, quando o oxigênio molecular é introduzido numa superfície ele é adsorvido por esta. Essa adsorção depende do meio reacional e principalmente da temperatura, dessa forma, à medida que a temperatura e a concentração do meio reacional são aumentadas, a quimissorção de oxigênio aumenta e as moléculas se dissociam em átomos que reagem quimicamente com os átomos de carbono para formar compostos de oxigênio na superfície do material (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

A partir do gráfico da Fig. 9 também é possível observar a predominância de grupos carboxílicos. Segundo Nunthaprechachan e Pengpanich, (2013), esse efeito se deve ao fato do KOH, um hidróxido alcalino, gerar preferencialmente grupos funcionais contendo oxigênio superficial, ou um grupo carboxílico. O aumento da concentração desse grupo em relação ao aumento da concentração de KOH do meio reacional também foi verificado pelos autores, efeito também ressaltado por Han et al., 2012 ao retratarem a obtenção de carvões ativados com elevada porosidade a partir de resina de troca iônica à base de poliestireno e ativação química com KOH.

Em uma análise geral, a metodologia HTC como processo de ativação mostrou-se eficiente na formação de grupos funcionais oxigenados na superfície do CAP. Entre as amostras de CAP analisadas, o desenvolvimento de grupos lactônicos na amostra Cap-I1, se mostrou promissor para aplicação do material desenvolvimento como suporte de catalisador para a reação de desidrogenação do etilbenzeno. Nesse ponto, Oliveira (2007) preparando catalisadores baseados em CAP para a desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono, destaca que a formação de grupos lactônicos e anidros apresentam influência positiva na reação catalítica, resultando em uma superfície mais ativa e seletiva a estireno.

Ensaio de Compressão da Partícula

Na análise da compressão estática o aparelho foi operado com aplicação da força em estágios, procurando observar a deformação e a compressão máxima suportada pela partícula até a *primary breakage* (quebra primária) a partir do deslocamento das células de carga. Os resultados observados permitiram plotar o gráfico força *versus* distância (Fig. 10), no qual é possível observar inicialmente um deslocamento progressivo das células de carga até aplicação da força alvo, o que ocorre até aproximadamente 7,15 μm . A partir desse momento a partícula é comprimida e se observa uma linearidade no deslocamento. Mantendo constante a força a partir desse momento, as propriedades elásticas do material começam a ser evidenciadas e nenhuma inflexão da curva é observada, permanecendo contínua até próximo a 8,63 μm de distância, quando as células de carga voltam ao estágio original e nenhuma quebra é observada, um comportamento descrito como endurecimento cíclico, devido às forças elásticas predominantes (KOZHAR et al., 2012).

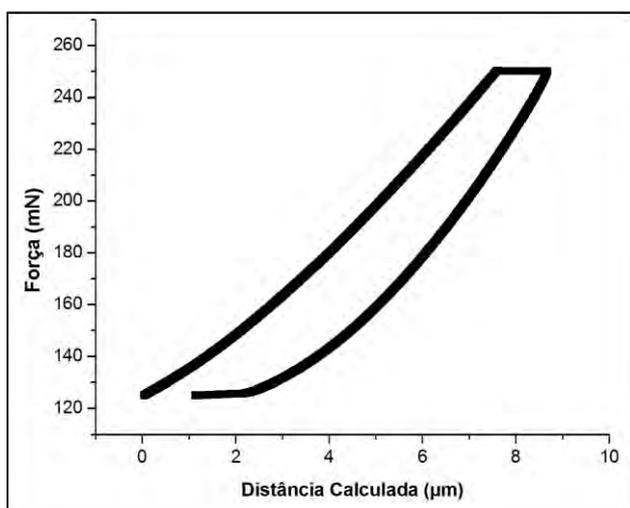


Figura 10- Gráfico para o teste de compressão cíclica da amostra de carvão ativado polimérico Cap-I4.

Caso as propriedades de resistência do material tivessem se perdido, após a *primary breakage*, observar-se-ia uma linearidade na deformação até a aplicação máxima de força e os sucessivos estágios de *breakage*, sinalizando diversos ciclos, como ocorre com a partícula de dióxido de titânio, que apresenta a *primary breakage* em aproximadamente 70 mN (KOZHAR et al., 2012). No entanto, para as partículas do CAP desenvolvido,

observou-se um único ciclo, que representa a mudança sofrida pela partícula. Essas características foram observadas em todas as amostras analisadas, o que permite constatar que a ativação hidrotermal manteve as propriedades texturais de origem no CAP desenvolvido, tornando-o promissor para atuar como suporte de catalisador. Além dessas propriedades, o caráter hidrofílico dos materiais também se manteve no CAP final, contrariando Reza et al., (2013), que relata os materiais HTC como friáveis e mais hidrofóbicos que o material de partida.

CONCLUSÕES

As imagens de microscopia óptica das amostras submetidas à carbonização hidrotermal, na primeira fase da pesquisa, demonstraram que as micropartículas sulfonadas apresentaram as maiores perdas da morfologia esférica em experimentos realizados em temperaturas superiores a 200 $^{\circ}\text{C}$ e em meios reacionais ácidos e alcalinos com concentrações elevadas, capazes de levar a uma desintegração total das partículas. Os dados de microscopia também revelaram que carbonização desses materiais não foi completamente alcançada.

Durante a ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado, as partículas mantiveram a integridade física e acentuada contração. Comparadas ao CAP obtido a partir de ativação física, as partículas ativadas hidrotermicamente apresentaram textura e forma análoga. No entanto, o CAP hidrotermal apresentou melhor característica textural, compreendendo amostras com maior resistência aos processos de ativação hidrotermal. A ativação HTC também mostrou-se promissora, levando à formação de grandes quantidades de grupos funcionais na superfície das amostras. Considerando essa empregabilidade, o CAP mais eficiente é produzido quando se usa o copolímero Sty-DVB sulfonado, calcinado a 400 $^{\circ}\text{C}$ e tratado com KOH - 0,35 mol.L^{-1} (Cap-I1), condições que possibilitaram a formação de uma grande quantidade de grupos oxigenados na superfície do material final. Essas propriedades tornaram o CAP desenvolvido favorável à

adsorção localizada de íons em um suporte catalítico baseado em carvão ativado polimérico.

Análises a partir do ensaio de compressão da partícula do CAP hidrotermal demonstraram que os tratamentos térmicos e a ativação hidrotermal mantiveram as propriedades mecânicas de origem no CAP hidrotermal, tornando-o promissor para atuar como suporte de catalisador. Essas análises se mostraram contrárias aos dados da literatura que apontam os materiais de carbono ativos obtidos a partir de carbonização hidrotermal como friáveis e hidrofóbicos, o que não foi evidenciado no CAP desenvolvido, que se mostrou resistente, não friável e hidrofílico.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de Goiás (FAPEG) pela bolsa de mestrado e financiamento da pesquisa. Aos responsáveis pela coordenação do programa *No Waste* no Brasil e na Alemanha pela oportunidade de intercâmbio na *University of Applied Science*

REFERÊNCIAS

- BENDEN, S. **Hydrothermale Karbonisierung**. Disponível em: <<http://www.jufo.stmg.de/2007/Karbonisierung/Karbonisierung.pdf>>.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis : a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145–149, 2002.
- BRATEK, K.; BRATEK, W.; KULAZYNSKI, M. Carbon adsorbents from waste ion-exchange resin. **Carbon**, v. 40, p. 2213–2220, 2002.
- CECHINEL, M. A. P. *et al.* Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 342–349, 2014.
- FALCO, C. *et al.* Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. **Carbon**, v. 62, p. 346–355, out. 2013.
- FERNANDES, F. L. **Carvão de Endocarpo de Coco da Baía Ativado Quimicamente com ZnCl₂ e Fisicamente com Vapor d' Água: Produção, Caracterização, Modificações Químicas e Aplicação Químicas e de Íon Cloreto**. 116f. Tese (Doutorado em Química Analítica). Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- FUNKE, A. **Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse**. 225f. Genehmigte Dissertation (Doktor der Ingenieurwissenschaften). Technischen Universität Berlin, Berlin, 2012.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area, and porosity**. 2. ed. Michigan: Universidade de Michigan, 1991. p. 303
- GUN'KO, V. M. *et al.* Carbon adsorbents from waste ion-exchange resins. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1143–1150, maio 2005.
- HAN, S.-J. *et al.* A study on high electrochemical capacitance of ion exchange resin-based activated carbons for supercapacitor. **Current Applied Physics**, v. 12, n. 4, p. 1039–1044, jul. 2012.
- HORIKAWA, T.; HAYASHI, J.; MUROYAMA, K. Preparation of molecular sieving carbon from waste resin by chemical vapor deposition. **Carbon**, v. 40, n. 5, p. 709–714, abr. 2002.
- INOUE, S.; UNO, S.; MINOWA, T. Carbonization of Cellulose Using the Hydrothermal Method Carbonization of Cellulose Using the Hydrothermal Method Carbonization of Cellulose Using the Hydrothermal Method. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 43, n. 4, p. 210–215, 2008.
- KOCIRIK, M.; BRYCH, J.; HRADIL, J. Carbonization of bead-shaped polymers for application in adsorption and in composite membranes. **Carbon**, v. 39, n. 12, p. 1919–1928, out. 2001.
- KOZHAR, S. *et al.* **Experimentally calibrated contact models for micrometer-sized particles**. Disponível em: <http://www.piko.ovgu.de/piko_media/aktuelles/Chops_2012/Presentation_CHOPS_2012_Kozhar_pdf.pdf>.
- KWIATKOWSKI, M.; WIŚNIEWSKI, M.; RYCHLICKI, G. The numerical analysis of the spherical carbon adsorbents obtained from ion-exchange resins in one-step steam pyrolysis. **Applied Surface Science**, v. 259, p. 13–20, out. 2012.
- LENGHAUS, K. *et al.* Controlling carbon microporosity: the structure of carbons obtained from different

- phenolic resin precursors. **Carbon**, v. 40, n. 5, p. 743–749, abr. 2002.
- Li, M.; Li, W.; Liu, S. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose. **Carbohydrate Research**, v. 346, n. 8, p. 999–1004, 2011.
- NUNTHAPRECHACHAN, T.; PENGPANICH, S. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 263–271, 2013.
- OICKLE, A. M. *et al.* Standardization of the Boehm titration . Part I . CO₂ expulsion and endpoint determination. **Carbon**, v. 8, p. 0–9, 2009.
- OLIVEIRA, S. B. DE. **Preparação de catalisadores baseados em carvão ativado polimérico para a desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono**. 218f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.
- OLIVEIRA, S. B. DE; RABELO, D.; RANGEL, M. C. Monitoring the preparation of spherical activated carbon from sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Studies in Surface Science and Catalysis. v. 156, p. 609–616, 2005.
- OLIVEIRA, I.; BLÖHSE, D.; RAMKE, H.-G. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. **Bioresource technology**, v. 142, p. 138–46, ago. 2013.
- OZER, O. *et al.* Crosslinked PS-DVB microspheres with sulfonated polystyrene brushes as new generation of ion exchange resins. **Desalination**, v. 309, p. 141–147, 2013.
- REZA, M. T. *et al.* Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. **Bioresource technology**, v. 139, p. 161–9, jul. 2013.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76-77, p. 271–294, jul. 1998.
- ROMÁN, S. *et al.* Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 165, p. 127–133, jan. 2013.
- SHI, Q. *et al.* Adsorption of naphthalene onto a high-surface-area carbon from waste ion exchange resin. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 1, p. 188–194, jan. 2013.
- SHI, Q. *et al.* Utilization of waste cation exchange resin to prepare carbon/iron composites for the adsorption of contaminants in water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, p. 1–5, jan. 2014.
- TENG, H.; WANG, S.-C. Preparation of porous carbons from phenol–formaldehyde resins with chemical and physical activation. **Carbon**, v. 38, n. 6, p. 817–824, jan. 2000.
- TSENG, H.-H.; WEY, M.-Y. Effects of acid treatments of activated carbon on its physiochemical structure as a support for copper oxide in DeSO₂ reaction catalysts. **Chemosphere**, v. 62, n. 5, p. 756–66, fev. 2006.
- ZAGO, J. F. **Influência das Características Físico- Químicas de Carvões Ativados na Adsorção de Saxitoxinas**. Brasília. 202f. Doutorado (Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

RQI – Edição Eletrônica nº 5

Versões completas de trabalhos apresentados no 54º Congresso Brasileiro de Química,
realizado em Natal, RN, de 3 a 7 de novembro de 2014

- 20** Otimização de tratamento de efluente industrial de caramelo por eletrofloculação utilizando-se planejamento composto central.
Optimization of caramel industrial wastewater treatment by electrofloulation using central composite design;
- 28** Degradação de rutina em sistemas-modelo de caldo de cana-de-açúcar pela ação de peróxido de Hidrogênio.
Rutin degradation in sugarcane juice model systems by hydrogen peroxide
- 34** Avaliação das propriedades de biohidrogéis à base de polissacarídeos e argila.
Evaluation of the properties of biohydrogels based on polysaccharides and clay.
- 39** Mudanças conformacionais no ácido carbônico induzidas por fluoreto.
Conformational changes in carbonic acid induced by fluorid.
- 44** Avaliação da atividade antioxidante, do fator de proteção solar e da fotoestabilidade de extratos orgânicos de *Plectranthus barbatus*.
Evaluation of antioxidant activity sun protection factor and photostability of organic extracts from *Plectranthus barbatus*
- 50** Uso de fotobiorreatores em cultivo de microalgas: uma análise de viabilidade técnica.
The use of photobioreactors in growing microalgae: an analysis of technical feasibility.
- 57** Síntese e caracterização de um complexo de cobre(II) para utilização como eletrocatalisador em célula a combustível.
Synthesis and characterization of a copper (II) complex as an electrocatalyst in a fuel cell.
- 64** Adsorção de micropoluinte orgânico em carbono ativado.
Adsorption of an organic micropollutant on activated carbon.
- 68** Produção de celulase pelo fungo *Penicillium chrysogenum* em fermentação semi-sólida, utilizando o pedúnculo de caju.
Cellulase production in semisolid fermentation by *Penicillium chrysogenum* using the cashew peduncle.
- 72** Uma nova proposta para experimentação físico-química através da abordagem em microescala e uso da plataforma Arduino.
A new proposal for physical chemistry experiment through microscale approach using the Arduino platform.
- 77** Partição de betalaína da casca do fruto do mandacaru (*Cereus jamacaru*) em sistemas aquosos bifásicos.
Partion of betalain from the fruit peel of the *mandacaru* (*Cereus jamacaru*) in aqueous biphasic systems.
- 82** Reação de trinder na determinação do ácido acetilsalicílico em fármacos.
Trinder's reaction in the determination of acetylsalicylic acid on drugs.
- 87** Aplicação de desidratação osmótica como pré-tratamento para obtenção de chips de berinjela.
Application of osmotic dehydration as pre-treatment to produce eggplant chips
- 96** Adequação das condições cromatográficas para identificação e quantificação de dibenzotiofeno por cromatografia a líquido de alta eficiência com detecção por ultravioleta.
Adequacy of chromatographic conditions for identification and quantification of dibenzothiophene by high-performance liquid chromatography with UV detection.
- 100** Aplicação da metodologia de carbonização hidrotermal (htc) no desenvolvimento de carvão ativado polimérico a partir de resíduos poliméricos.
Application of hydrothermal carbonization methodology (HTC) in the development of polymeric activated charcoal from polymeric wastes.

NOVAS NORMAS PARA SUBMISSÃO DE ARTIGOS À REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL

(aprovadas pelo Conselho Editorial em 14 de setembro de 2014)

A Revista de Química Industrial (RQI) publica artigos técnico-científicos relacionados à área industrial e à pesquisa, desenvolvimento e inovação (P&D&I), inclusive o desenvolvimento de técnicas analíticas. Também publica resenhas de livros e outros tópicos das áreas de engenharia química e da química industrial.

Serão aceitos estudos de caso quando contribuírem para aumentar o entendimento acerca de aspectos como riscos à saúde, impactos ambientais, ecoeficiência, emprego de novos materiais etc.

São também bem-vindos artigos versando sobre Educação e História da Química que estabeleçam um elo com a área industrial.

INSTRUÇÕES GERAIS

a) A submissão de um artigo à RQI implica que ele não foi previamente publicado, salvo na forma de resumo ou parte de um trabalho acadêmico (monografia, dissertação, tese), não está sendo submetido simultaneamente a outra revista e não será submetido futuramente, caso aceito para publicação na RQI. Subentende-se que o autor responsável pela submissão tem o consentimento dos demais coautores e das respectivas instituições a que pertençam. Os autores ficam desde já cientes de que todos os direitos autorais do artigo submetido pertencerão à Associação Brasileira de Química, caso o mesmo seja aceito para publicação.

b) Os artigos poderão ser escritos em Português ou Inglês. No caso de artigos em língua inglesa, o texto que não possuir qualidade mínima apropriada a uma publicação em periódico será devolvido aos autores.

c) Todos os artigos devem ser digitados em fonte Arial corpo 12, espaçamento 1,5 entre linhas, margens 2,5 cm e alinhamento justificado. O arquivo deve estar em um dos formatos .doc, .docx ou .rtf.

d) A primeira página deverá conter na parte superior o título do artigo, os nomes completos dos autores e suas respectivas instituições de vínculo (nome e endereço completo, incluindo cidade, estado e país). O autor responsável pelo artigo deve incluir um e-mail de contato. A seguir, deverá constar o resumo, limitado a 150 palavras, três palavras-chave (separadas por vírgulas) e a tradução de ambos para a língua inglesa (abstract, keywords). O resumo deve citar sucintamente o propósito do artigo, os resultados mais relevantes e as conclusões principais.

e) Os artigos submetidos devem enquadrar-se em uma das categorias abaixo:

Artigo completo: refere-se a estudos completos e inéditos. Deve ser estruturado de acordo com a ordem: Introdução - Materiais e métodos - Resultados e discussão - Conclusões - Agradecimentos - Referências.

Comunicação: também se refere a estudo inédito, mas com uma quantidade reduzida de dados experimentais que, contudo, possuem impacto significativo para justificar uma publicação.

Nota técnica: seção destinada à divulgação de métodos analíticos, técnicas laboratoriais ou industriais e aparelhagens desenvolvidas pelos autores do artigo. Deve seguir a mesma estrutura apresentada para os artigos completos.

Revisão: serve à divulgação do estado da arte de uma determinada área da química pertinente ao escopo da RQI.

Opinião: pesquisadores e profissionais renomados de uma determinada área da química abrangida pela RQI podem, a exclusivo convite do Editor, ser convidados a redigir um artigo versando sobre pontos específicos de suas áreas, tais como: política industrial, perspectivas econômicas, mercado de trabalho, investimentos em P&D&I etc.

Para a preparação de seu artigo, a íntegra das normas de submissão pode ser consultada acessando <http://www.abq.org.br/rqi/instrucoes-para-submissao-de-artigos-tecnicos-cientificos.html>.



SINDIQUIM/RS

Conduzindo o desenvolvimento da Indústria Química do Rio Grande do Sul

Atualmente nossas indústrias estão comprometidas com a sustentabilidade do planeta através da Química Verde que provém da natureza e de onde surge a química para o nosso cotidiano.



SINDICATO DAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS NO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL
Avenida Assis Brasil, 8787 – Sistema FIERGS/CIERGS
Fone: (51) 3347-8758 – Fax: (51) 3331-5200 – CEP 91140-001 – Porto Alegre – RS
e-mail: sindiquim-rs@sindiquim.org.br – site: www.sindiquim.org.br