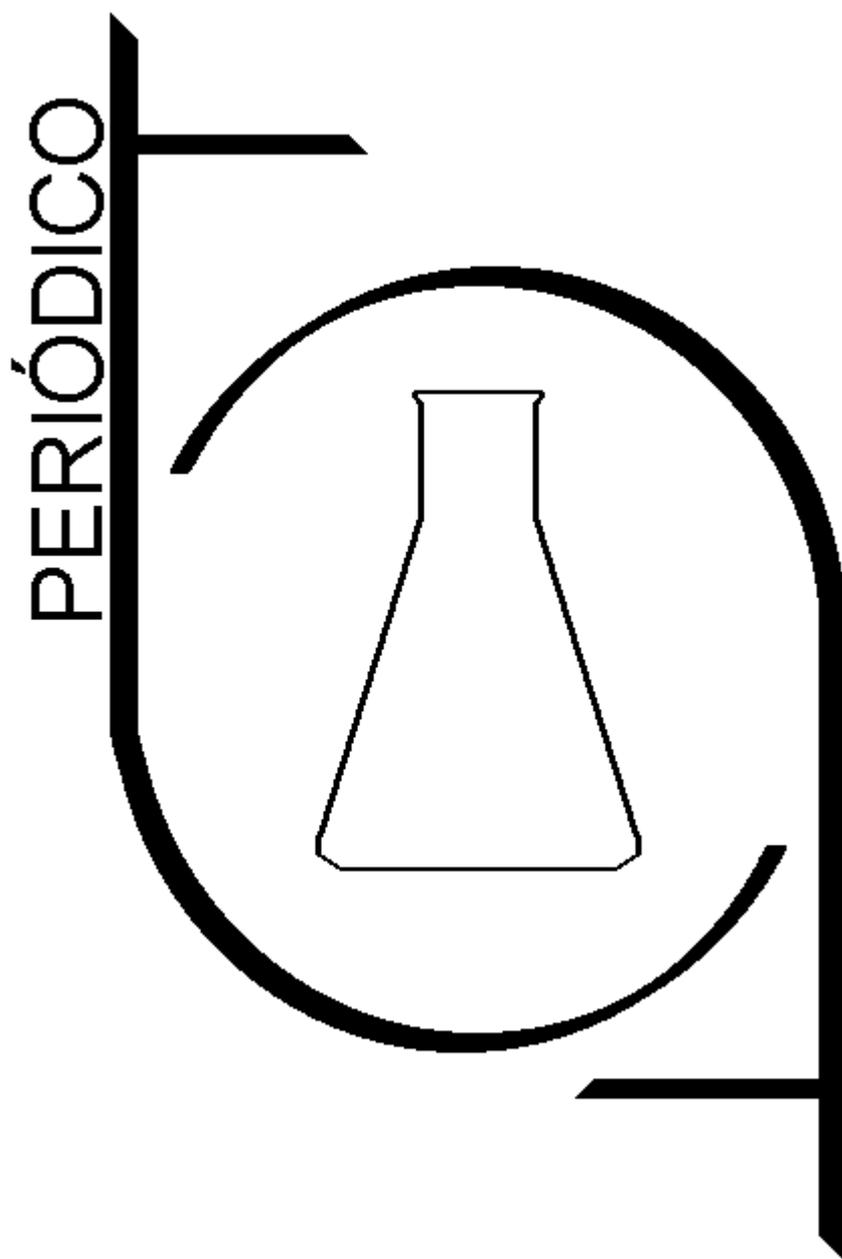


Tchê Química

Volume 08 - Número 16 - 2011 ISSN 2179-0302



Órgão de divulgação científica e informativa

www.periodico.tchequimica.com

PERIÓDICO

Tchê Química

Volume 08 – Número 16 – 2011

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

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

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

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

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

Descrição baseada em: Vol. 5, n. 10 (ago. 2008).

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

Bibliotecário Responsável

Ednei de Freitas Silveira

CRB 10/1262

PERIÓDICO

Tchê Química

Volume 08 – Número 16 – 2011

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Comissão Editorial

Editores-chefe

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

Editores técnicos

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

Corpo Editorial

Membros

- Dr. Lavinel G. Ionescu, lavinel@tchequimica.com, Brasil, RS.
- Dra. Mônica Regina da Costa Marques, aguiar@tchequimica.com, Brasil, UERJ.
- Dr. José Carlos Oliveira Santos, zecarlosufcg@tchequimica.com, Brasil, UFCG.
- Dr. Alcides Wagner Serpa Guarino, guarino@tchequimica.com, Brasil, UNIRIO.
- Dr. João Guilherme Casagrande Jr, casagrande@tchequimica.com, Brasil, EMBRAPA.
- Dr. Murilo Sérgio da Silva Julião, juliao@tchequimica.com, Brasil, UVA
- Me. César Luiz da Silva Guimarães, guimaraes@tchequimica.com, Brasil, FIMCA.
- Dr. Daniel Ricardo Arsand, arsand@tchequimica.com, Brasil, IFFarroupilha.
- Me. Walmilson de Oliveira Santana, santana@tchequimica.com, Brasil, UFAL.
- Me. Marcello Garcia Trevisan, trevisan@tchequimica.com, Brasil, UNICAMP.
- Dra. Roseli Fernandes Gennari, gennari@tchequimica.com, Brasil, USP.
- Dra. Denise Alves Fungaro, fungaro@tchequimica.com, Brasil, IPEN.

- Me. Márcio von Mühlen, vonmuhlen@tchequimica.com, EUA, MIT.
- Me. Rodrigo Brambilla, brambilla@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Masurquede de Azevedo Coimbra, coimbra@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Me. Aline Maria dos Santos, santos@tchequimica.com, SP.
- Me. Gabriel Rubensam, grubensam@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Me. Élcio Jeronimo de Oliveira, elcio@tchequimica.com, Brasil, CTA.
- Me. Moisés Rômolos Cesário, romolos@tchequimica.com, Brasil, UFRN.
- Me. Danyelle Medeiros de Araújo Moura, moura@tchequimica.com, Brasil, UFRN.

Periódico Tchê Química

ISSN - 1806-0374 (Print)
ISSN - 1806-9827 (CD-ROM)
ISSN - 2179-0302 (Online)
Divulgação *on-line* em
<http://www.periodico.tchequimica.com>
<http://www.journal.tchequimica.com>
<http://www.tchequimica.com>

Esta revista é indexada e resumida pelo CAS*, DOAJ*, Sumários.org e Latindex.

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

* DOAJ (*Directory of Open Access Journals*)

Missão

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

A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.

Correspondências

Rua Coronel Corte Real, 992/23.
Porto Alegre – RS. Brasil.
Bairro Petrópolis. CEP: 90630-080
Telefone: (51) 8425-6120
www.periodico.tchequimica.com
tchequimica@tchequimica.com

Índice

Agenda - 80

Instruções para publicação / Instructions for publications - 82

Notas rápidas/Short reports – 82

Artigo / Article



VINNAKOTA, S.; ALURU R. G. Prasad; , KAKARLA R. K.; VAHI S.; LAXMAN R. K. R. R.

CARACTERIZAÇÃO DO FE (III), CO (II), NI (II) E DE CU (II) COMPLEXOS DE HIDRAZONA ÁCIDA SALICILSALICÍLICA POR MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS

ICFAI

Página – 6

Artigo / Article



CUNICO, P.; FUNGARO, D. A.; MAGDALENA, C. P.

ADSORÇÃO DO REATIVO PRETO 5 DE SOLUÇÃO AQUOSA POR ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO: ESTUDOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO

IPEN

Página - 17

Artigo / Article



STUFF, T.; SILVA, L. G.

ANÁLISE DAS RELAÇÕES FILOGENÉTICAS E DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA ATUAL DOS GÊNEROS DE CHARACIDAE SUL-AMERICANOS (TELEOSTEI: CHARACIFORMES)

PUCRS

Página – 25

Artigo / Article

OLIVEIRA, N.; BENEDETI, F. E.; FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI, L. P. DOS S.; BELOTO, M. R. M. DE O.

O USO DE SIMULADORES DE MATERIAL DE LABORATÓRIO, EM ATIVIDADES DE EXPERIMENTAÇÃO INVESTIGATIVAS E LÚDICAS NO ENSINO MÉDIO

UEMS

Página – 32

Artigo / Article



SILVA, A. L.; BARBOSA, R. C. A.; FILHO, P. A. L.; MEDEIROS, J. E.; LIRA, R. T. M.

IMPORTÂNCIA DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL NO CONTEXTO ESCOLAR

UFSC

Página – 42

Artigo / Article

DOS SANTOS, M. S.

O IMPACTO DOS ÉSTERES DE FTALATO NO MEIO-AMBIENTE E NA SAÚDE HUMANA – SÃO ESSES COMPOSTOS, UM MAL NECESSÁRIO?

UFSC

Página – 52

Artigo / Article

LORSCHTEITER, T. A.; PAIM, J. P. S.; DE BONI, L. A. B.;
SILVA, I. N. L..

UTILIZAÇÃO DO MS-VISUAL STUDIO E DO ARDUINO PARA
MEDIÇÕES DE TEMPERATURA

PUCRS

Página - 60

Artigo / Article



LIMA, F. J. S.; MELO, R.
M.; SILVA, A. O.

POLARIZABILIDADES
ELETRÔNICAS DOS
MALEATOS DE NEODÍMIO E
ÉRBIO HIDRATADOS

UFRN

Página – 67

Artigo / Article



CARVALHO J., S.;
CHIRINOS, H.;

DISTRIBUIÇÃO DE ^{226}Ra e ^{228}Ra
EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
DA REGIÃO SUL DO ESTADO
DE SÃO PAULO

IPEN

Página - 74



CARACTERIZAÇÃO DO Fe (III), Co (II), Ni (II) E DE Cu (II) COMPLEXOS DE HIDRAZONA ÁCIDA SALICILSALICÍLICA POR MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS



CHARACTERISATION OF Fe(III), Co(II), Ni(II) AND Cu(II) COMPLEXES OF SALICYLSALICYCLICACID HYDRAZONE BY PHYSICO-CHEMICAL METHODS

VINNAKOTA, Srilalitha¹; ALURU Raghavendra Guru Prasad^{*2}; KAKARLA Ramana Kumar³; VAHI Seshagiri⁴; LAXMAN RAO KRISHNA RAO Ravindranath⁴;

¹ C.M.R. Institute of Technology, Hyderabad, A.P., India.
(Phone: + 91 9849243028; fax: +91 8418 200240)

^{* 2} ICFAI Foundation for Higher Education, Hyderabad, A.P., India.
(e mail: guruprasadar@yahoo.co.in, Phone:+91 9849694428).

³ Malla Reddy College of Engineering, Hyderabad, A.P., India.
(Phone: + 91 9849571757; fax: +91 40 23792153)

⁴ Sri Krishnadevaraya University, Anantapur, A.P., India.
(Phone: +91 9866284980; fax: + 91 8554 255804)

Received 25 July 2011; received in revised form 29 July; accepted 01 August 2011

RESUMO

Os complexos de Fe(III), Co(II), Ni(II) e Cu(II) com Hidrazona Ácida Salicilsalicílica foram sintetizados. O ligante e os complexos foram caracterizados por análises elementares de espectros UV-Vis, IR e RMN ¹H, bem como por análise térmica, condutividade molar e medições momento magnético. Tentou-se explicar a geometria dos complexos proposta em cada caso e foi proposto que os íons metálicos em estudo formam um complexo 1:1 com o ligante.

Palavras-chave *Hidrazona Ácida Salicilsalicílica; Complexos metálicos, Spectral, térmica, condutividade molar e estudos de momento magnético.*

ABSTRACT

The complexes of Fe(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) with salicylsalicycliacid hydrazone (SSAH) were synthesized. The ligand and the complexes were characterized by elemental analyses, UV-Vis, IR and ¹H NMR spectra, as well as by thermal analysis, molar conductivity and magnetic moment measurements. The tentative geometry of the complexes was proposed in each case and it was proposed that the metal ions under study form 1:1 complex with the ligand.

Keywords: *Salicylsalicycliacid hydrazone, Metal complexes, Spectral, thermal, molar conductivity and magnetic moment studies.*

INTRODUCTION

The chemistry of hydrazones continues to be of interest on account of their unique structural features. Hydrazones play an important role in inorganic chemistry, as they form stable complexes with metal ions (Nawar *et al.*, 1999; Sastry and Rao, 1995; Tsukamoto *et al.*, 1997; Keefe, 1997; Nawar *et al.*, 1994; Gudasi *et al.*, 2006; Kuriakose *et al.*, 2007; Pinto *et al.*, 2004; Terra, 2002). The development of bioinorganic chemistry of hydrazone complexes is due to their wide range of biological applications as antimicrobial (Nawar *et al.*, 1999; Pickart *et al.*, 1982; Mohan *et al.*, 1988; Chohan and Sheazi, 1999; Vicini *et al.*, 2002; Despaigne *et al.*, 2010; Zhu *et al.*, 2002), antifungal (Deepa *et al.*, 2001), antitubercular (Kocyigit-Kaymakcioglu and Rollas, 2002; Bedia *et al.*, 2006), antitumor (Iskander, 2004), anticonvulsant (Ragavendran *et al.*, 2007) and cytotoxic agents (Avaji *et al.*, 2009). The transition metal complexes are expected to play a key role in emerging field namely protein engineering of redox active enzyme systems because the transition metals in these complexes are highly susceptible for oxidation and reduction in varied oxidation states (Kolodziej, 1994; Cervera *et al.*, 1998; Ruiz *et al.*, 1997; Cousins *et al.*, 1999). Hydrazones are also proved to be sensitive analytical reagents for the determination of trace amount of metal ions (Raghavendra Guru Prasad *et al.*, 2010; Srilalitha *et al.*, 2011; Srilalitha *et al.*, 2010). Metal complexes with hydrazones have potential applications in various chemical processes e.g. non linear optics (Basu *et al.*, 2007), catalysis (Fujita *et al.*, 1994; Kimura *et al.*, 1994; Pournalimardan *et al.*, 2007) and as sensors (Bakir *et al.*, 2008). In the context of above mentioned versatile applications of metal complexes of hydrazones, the authors propose to synthesize and characterize certain transition metal complexes of SSAH.

EXPERIMENTAL

All chemicals were of analytical reagent grade procured from Merck, Mumbai, India. Double distilled water was used to prepare the solutions.

Co(II), Ni(II), Cu(II) and Fe(III) solutions were prepared by dissolving appropriate amounts of cobalt(II) sulphate, nickel(II) sulphate, copper(II) sulphate and ferric chloride respectively in double distilled water.

Physico-chemical measurements

Conductivity measurements were made on Conductivity Meter-303, Systronics, India. The electronic spectra were recorded using Shimadzu UV-160 Spectrophotometer. The infrared spectra were recorded in KBr pellets on Perkin Elmer-283 Spectrometer. The scanning time was 5 minutes and the range was 3800-300 cm^{-1} . AV₂-2A Dupont 9900 model thermo gravimetric equipment was employed for recording the thermal analysis data. The heating rate was maintained at 10° per minute and the experiments were carried out in nitrogen atmosphere.

The elemental analysis data was obtained from CDRI, Lucknow, India. Thermal analysis data, magnetic susceptibility data and ¹H NMR spectra were obtained from RSIC, IIT, Chennai, India.

Synthesis of SSAH

Appropriate concentrations of salicylic hydrazide (Srilalitha *et al.*, 2010) and salicylaldehyde in dimethylformamide were taken in a round bottom flask, 50 ml of methanol was added and the contents were heated for about 1 hour at 30°C. Yellow product obtained after cooling was recrystallised from 1:1 dimethylformamide. (Melting Point: 285°C).

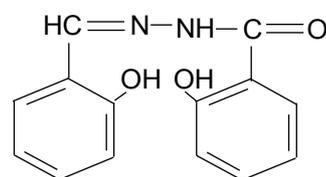


Figure 1. Structure of salicylsalicylicacid hydrazone.

Synthesis of Metal-SSAH complexes

Solutions containing equal volumes of equimolar solutions of SSAH and metal solution were heated for about 2 hours in a round bottom flask at about 70°C. The crystalline metal-SSAH complexes (Co(II)-SSAH: Light orange, Ni(II)-SSAH: Light green, Cu(II)-SSAH: Green and Fe(III)-SSAH: Black) obtained were washed with water and dried in vacuo.

RESULTS AND DISCUSSION

Elemental analysis

The analytical data pertaining to elemental analysis of the SSAH (1) and metal complexes (2-5) under investigation are presented in the [Table 1](#). The data was in agreement with the theoretically calculated values shown in the parenthesis.

Molar conductivity data

The molar conductivity values of the metal complexes 2-5 determined in dimethylformamide solutions of concentration 1×10^{-3} M is given in [Table 1](#). The molar conductivity values were in the range 1.90 – 8.90 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mole}^{-1}$ normally recommended for non electrolytes (Geary, 1971). Hence complexes 2-5 are non electrolytic in nature.

Electronic spectral studies

The electronic spectral data and magnetic moment of the compounds 1-5 are given in the [Table 2](#).

The Fe(III)-SSAH complex exhibits an intense charge transfer band in the region 25000-20000 cm^{-1} . Generally the d-d absorption in octahedral Fe(III) complexes is rarely observed because the intense charge transfer absorptions obscure it. Further high spin Fe(III) complexes are not stabilized by crystal field effects. The μ_{eff} value of 5.66 BM was in agreement with the expected value for the high spin Fe(III)-SSAH complex (Hankare *et al.*, 2004) and indicated the high spin octahedral geometry for the complex (Cotton and Wilkinson, 1980).

Table 2. Electronic spectral and magnetic moment data of the complexes

Complex	μ_{eff} (BM)	Band positions ν (cm^{-1})
Fe(III)-SSAH	5.66	31746 25000-20000
Co(II)-SSAH	Diamagnetic	33112 24390 22200
Ni(II)-SSAH	3.75	33100 24390 21100
Cu(II)-SSAH	2.60	31760 29110 25000

The electronic spectra of Co(II)-SSAH complex contains three distinct bands at 33112, 24390 and 22200 cm^{-1} . The first two bands were assigned to charge transfer and the third to d-d transfer of ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5T_{2g}$ favoring an octahedral structure. The spectrum contains two principle absorption bands (Ferguson *et al.*, 1963). A band near 8000-10000 cm^{-1} was attributed to the ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ transition. A multiple band at 20000 cm^{-1} was attributed to the ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ transition. These transitions were consistent with the characteristic octahedral geometry (Lever, 1984). The complex was found to exhibit diamagnetic property corresponding to low spin Co(III) complexes (Levason, 1974). Probably cobalt was in the +3 oxidation state in the complex (Huheey, 1983).

The electronic spectrum of Ni(II)-SSAH complex contains an intense charge transfer band at 33100 cm^{-1} . However two separate bands observed at 24390 cm^{-1} and 21100 cm^{-1} were attributed to ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (u_3) and ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ (u_2) transitions respectively (Figgis, 1960). The appearance of u_3 and u_2 bands suggests an octahedral structure for the complex. The μ_{eff} value of 3.75 BM also suggests an octahedral geometry with ${}^3A_{2g}$ ground state (Lever, 1965; Agarwal *et al.*, 2006).

The electronic spectrum of the Cu(II)-SSAH complex in dimethylformamide showed intense charge transfer bands at 31760 cm^{-1} and 29110 cm^{-1} . A distinct band at 25000 cm^{-1} was due to the d-d transitions and this suggests square planar geometry for the complex (Sacconi and Ciampolini, 1964; Blum, 1974). The μ_{eff} value of the complex 2.60 BM was higher than the value

calculated on the basis of spin only formula for a single unpaired electron (Agarwal *et al.*, 2006). This may be attributed to the absence of metal-metal interaction and monomeric nature of the complex.

IR Spectral Studies

To ascertain the ligand-metal bonding in the complexes under study (2-5), the infrared spectra of the complexes were compared with that of the free ligand. The IR spectra of the SSAH and complexes (2-5) taken in KBr pellet are shown in the [Figures 2 – 6](#) and the spectral data is given in the [Table 3](#).

The ligand shows absorption bands at 3325, 1625, 1615 and 1090 cm^{-1} due to $\nu_{(\text{N-H})}$, $\nu_{(\text{C=O})}$, $\nu_{(\text{C=N})}$ and $\nu_{(\text{N-N})}$ respectively. The band observed at 3410 cm^{-1} was attributed to the intramolecular hydrogen bonding between the hydrogen of the phenolic OH and the nitrogen of the azomethine group and /or between the nitrogen of the amide-II NH and the carbonyl oxygen of the amide-I CO group. Ligand behaves in dibasic tetradentate manner through the involvement of both the phenolic OH groups after deprotonation and coordination through azomethine nitrogen and amide-II NH nitrogen with metal. The mode of complexation with the metal was suggested by the negative shifts observed by about 14-52 cm^{-1} and 30-120 cm^{-1} in case of $\nu_{(\text{C=N})}$ and $\nu_{(\text{N-H})}$ respectively. (Ibrahim, 1995; Krishnan and Indrasenan, 1989; Agarwal and Prakash, 1991; Agarwal, *et al.*, 1992) However a positive shift by about 13-53 cm^{-1} observed in the case of $\nu_{(\text{N-N})}$ was in agreement with that observed in similar metal complexes (Pickart *et al.*, 1982). Further the disappearance of bands near 3500 to 3300 cm^{-1} was due to the complexation of deprotonated phenolic OH group with the metal (Iskandar *et al.*, 1980; Mustafa *et al.*, 1983).

New bands observed at 572-587 and 419-430 cm^{-1} in the spectra of metal complexes were attributed to the $\nu_{(\text{M-O})}$ (Gosavi and Rao, 1967) and $\nu_{(\text{M-N})}$ (Mikami *et al.*, 1967) vibrations respectively.

Thermal studies

The thermograms obtained are presented in the [Figures 7-10](#).

The thermograms indicate a sharp initial decomposition. All the complexes were found to

be thermally stable up to 300°C. This clearly suggests the absence of water molecules in the metal complexes. This fact was further confirmed by the absence of endothermic peaks in the DTA curves in the temperature range 0 to 200°C.

Pyrolysis data of the anhydrous complexes at 500°C are presented in the [Table 4](#). The data reveals that, in case of Fe(III) and Co(II) complexes, the pyrolysis data corresponds approximately to that of metallic oxide state, while in the case of Ni(II) and Cu(II) complexes, the data corresponds to the metallic state.

The initial decomposition data presented in the [Table 4](#) indicate that the thermal stabilities of the complexes are in the order Ni(II) > Cu(II) > Co(II) > Fe(III). The horizontal portion of the thermograms of the complexes extends up to 300°C. In the case of Cu(II) and Ni(II) complexes, the thermal decomposition may occur by the scission of metal ligand bond. However in the case of Co(II) and Fe(III) complexes the thermal decomposition does not occur by the scission of metal ligand bond and hence it corresponds to the oxide state of the metal.

¹H NMR spectral studies

The ¹H NMR spectral data of the ligand and complexes recorded in DMSO-d₆ using TMS as an internal reference is given in the [Table 5](#).

The ¹H NMR spectrum of the ligand exhibits a broad signal around δ 5.40 ppm due to –OH proton. Area under the peak corresponds to two protons indicating two –OH groups in the ligand. A sharp peak noticed at δ 10.90 ppm was due to –NH proton. A multiplet observed at about δ 6.90-7.89 was attributed to –CH protons of benzene ring.

The absence of broad peak corresponding to –OH proton in the ¹H NMR spectra of metal complexes was attributed to the involvement of deprotonated phenolic –OH groups in the complexation process. The signal of –NH proton was slightly shifted towards lower values. This is attributed to (1) the complexation of amide (II) nitrogen with metal and (2) a probable existence of hydrogen bonding between oxygen of amide-I carbonyl group and nitrogen of amide-II –NH group. It can also be seen from the [Table 5](#) that the signals of aromatic protons were not disturbed in the spectra of metal complexes.

On the basis of above discussion, the proposed geometry for the metal complexes are depicted in [Figure 11](#) a and b.

CONCLUSION

Fe(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of SSAH have been synthesized and characterized by elemental analyses, molar conductivity, UV-Vis spectral, IR spectral, ¹H NMR spectral, thermal analysis data and magnetic moment measurements. Co(II), Ni(II) and Fe(III) complexes of SSAH were found to have octahedral geometry whereas Cu(II)-SSAH complex has square planar geometry.

REFERENCES

1. Nawar, N.; Khattab, M.A.; Hosny, N.H.; *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1999**, 29, 1365.
2. Sastry, P.S.S.J.; Rao, T.R.; *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **1995**, 107, 25.
3. Tsukamoto, Y.; Sato, K.; Tanaka, K.; Yanai, T.; *Biosci. Biotech. Biochem.* **1997**, 61, 304.
4. Keefe, G.P.; *Can. Vet. J.* **1997**, 38, 429.
5. Nawar, N.; Khattab, M.A.; Bekheit, M.M.; El-Kaddah, A.H.; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1994**, 24, 1281-1295.
6. Gudasi, K.B.; Sheoy, R.V.; Vadavi, R.S.; Patil, S.A.; Nethaji, M.; *J. Mol. Struct.* **2006**, 788, 22.
7. Kuriakose, M.; Prathapachandra Kurup, M.R.; Suresh, E.; *Polyhedron*, **2007**, 26, 2713.
8. Pinto, J.J.; Moreno, C.; García-Vargas, M.; *Talanta*. **2004**, 64, 562.
9. Terra, L.H.S.A.; Guekezian, M.; Gaubeur, I.; Matos, J.R.; Suárez-Iha, M.E.V.; *Polyhedron*. **2002**, 21, 2375.
10. Pickart, L.; Goodwin, W.H.; Murphy, T.B.; Johnson, D.K.; *J. Cell Biochem Suppl.* **1982**, 6, 172.
11. Mohan, M.; Gupta, N.S.; Gupta, M.P.; Kumar, A.; *J. Inorg. Chim. Acta.* **1988**, 152, 25.
12. Chohan, Z.H.; Sheazi, S.K.A.; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1999**, 29, 105.
13. Vicini, P.; Zani, F.; Cozzini, P.; Doytchinova, I.; *Eur. J. Med. Chem.*, **2002**, 37, 553.
14. Despaigne, A.A.R.; Vieira, L.F.; Mendes, I.C.; da Costa, F.B.; Speziali, N.L.; Beraldo, H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 1247.
15. Zhu, X.; Wang, C.; Dong, W.; Song, F.; Hu, Z.; Dang, Y.L.H.; Liu, Z.; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2002**, 32, 475.
16. Deepa, K.P.; Aravindakshan, K.K.; Suhara, F.; *Asian J. Chem.* **2001**, 13, 513.
17. Kocyigit-Kaymakcioglu, B.; Rollas, S.; *Farmaco*. **2002**, 57, 595.
18. Bedia, K.; Elcin, O.; Seda, U.; Fatma, K.; Nathalay, S.; Sevim, R.; Dimoglo, A.; *Eu. J. Med. Chem.* **2006**, 41, 1253.
19. Iskander, M.F.; El-Sayed, L.; Salem, N.M.H.; Haase, W.; Linder, H.J.; Foro, S.; *Polyhedron*. **2004**, 23, 23.
20. Ragavendran, J.V.; Sriram, D.; Patel, S.K.; Reddy, I.V.; Bharathwajan, N.; Stables, J.; Yogeewari, P.; *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, 42, 146.
21. Avaji, P.G.; Kumar, C.H.V.; Patil, S.A.; Shivananda, K.N.; Nagaraju, C.; *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44, 3552.
22. Kolodziej, A.F.; *Prog Inorg Chem.* **1994**, 41, 493-597.
23. Cervera, B.J.L.; Sanz, M.J.; Ilbanes, G.; Vila, L.; Loret, L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 5, 781.
24. Ruiz, R.; Surville-Barland, C.; Aukauloo, A.; Anxolabehere-Mallart, E.; Journaux, Y.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 5, 745.
25. Cousins, G.R.L.; Poulsen, S.A.; Sanders, J.K.M.; *Chem Commun.* **1999**, 16, 1575.
26. Raghavendra Guru Prasad, A.; Sheshagiri, V.; Ravindranath, L.K.; *Chemical Science Journal.* **2010**, 14, 1.
27. Srilalitha, V.; Raghavendra Guru Prasad, A.; Raman Kumar, K.; Seshagiri, V.; Ravindranath, L.K.; *Ovidius University Annals of Chemistry.* **2011**, 22, 5.
28. Srilalitha, V.; Raghavendra Guru Prasad, A.; Raman Kumar, K.; Seshagiri, V.; Ravindranath, L.K.; *Avances in Quimica.* **2010**, 5, 153.
29. Srilalitha, V.; Raghavendra Guru Prasad, A.; Raman Kumar, K.; Seshagiri, V.; Ravindranath, L.K.; *Analele Universitatii Bucuresti. Chimie.* **2010**, 19, 69.

30. Srilalitha, V.; Raghavendra Guru Prasad, A.; Raman Kumar, K.; Seshagiri, V.; Ravindranath, L.K.; *Chemical Bulletin of Politehnica University of Timisoara*. **2010**, 55, 107.
31. Basu, C.; Chowdhury, S.; Banerjee, R.; Evan, H.S.; *Polyhedron*. **2007**, 26, 3617.
32. Fujita, E.; Brunschwig, B.S.; Ogata, T.; Yanagida, S.; *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 132, 195.
33. Kimura, E.; Wada, S.; Shionoya, M.; Okazaki, Y.; *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 770.
34. Pouralimardan, O.; Chamayou, A.C.; Janiak, C.; Hosseini-Monfared, H.; *Inorg. Chim. Acta*. **2007**, 360, 1599.
35. Bakir, M.; Green, O.; Mulder, W.H.; *J. Mol. Struct.* **2008**, 873, 17.
36. Geary, V.; *J. Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81.
37. Hankare, P.P.; Naravane, S.R.; Bhuse, V.M.; Deleker, S.D.; Jaytap, A.H.; *Indian J Chem.* **2004**, 43A, 1464.
38. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., Wiley; New York, 1980.
39. Fergusson, J.; Wood, D.L.; Knox, K.; *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 881.
40. Lever, A. B. P.; *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier; Amsterdam, 1984.
41. Levason, W.; McAuliffe, C. A.; *Cood. Chem. Rev.* **1974**, 12, 151.
42. Huheey, J. E.; *Inorganic Chemistry*, Harper International; 1983.
43. Figgis, B. N.; *Introduction Ligand Fields*, Interscience; New York, 1960.
44. Lever, A. B. P.; *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier; New York, 1965.
45. Agarwal, R.K.; Sharma, D.; Singh, L.; Agarwal, H.; *Bioinorg. Chem. and Appl.* **2006**, 2006, 1.
46. Sacconi, L.; Ciampolini, M.; *J. Chem. Soc. Resumed* **1964**, 276.
47. Blum, P.R.; Wei, R.M.G.; Cummings, S.C.; *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 450.
48. Ibrahim, K. M.; Rekha, T. H.; Abdallah, A. M.; Hussainian, M. M.; *Ind. J. Chem.* **1995**, 32A, 361.
49. Krishnan, P.S.R.; Indrasenan, P.; *Indian J. Chem.* **1989**, 28A, 234.
50. Agarwal, R.K.; Prakash, J.; *Polyhedron*. **1991**, 10, 2399-2403.
51. Agarwal, R.K.; Dutt, P.; Prakash, J.; *J. Polish J. Chem.* **1992**, 66, 899.
52. Iskandar, N.F.; Slash, L.E.; Taleb, A.; *Transition Metal Chemistry*. **1980**, 5, 168.
53. Mustafa, M.M.; Khatlab, M.A.; Ibrahim, K.M.; *Transition Metal Chemistry*. **1983**, 8, 282.
54. Gosavi, R. K.; Rao, C. N. R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 1937.
55. Mikami, M.; Nakagave, I.; Shimanouchi, T.; *Spectro Chim. Acta*. **1967**, 23A, 1037.

Table 1. Analytical data of ligand and complexes

S.No.	Compound	Color	Mol. Wt.	Melting point (°C)	Found (Cal) %				Molar conductance (ohm ⁻¹ cm ² mole ⁻¹)
					C	H	N	Metal	
1	SSAH	Light yellow	256	285	65.53 (65.60)	4.60 (4.70)	10.82 (10.90)	---	----
2	Fe(III)-SSAH	Black	309.85	267	54.12 (54.20)	3.10 (3.20)	8.92 (9.00)	17.74 (18.00)	8.90
3	Co(II)-SSAH	Light orange	312.93	241	53.55 (53.70)	3.10 (3.20)	8.70 (8.90)	18.70 (18.80)	3.20
4	Ni(II)-SSAH	Light green	312.71	234	53.60 (53.70)	3.10 (3.20)	8.85 (9.00)	18.65 (18.80)	3.32
5	Cu(II)-SSAH	Green	317.54	212	52.70 (53.90)	3.10 (3.20)	8.75 (8.80)	19.80 (20.20)	1.90

Table 3. Important frequencies (cm^{-1}) observed in the IR spectra of the compounds and their assignments

SSAH	Fe(III)-SSAH	Co(II)-SSAH	Ni(II)-SSAH	Cu(II)-SSAH	Assignment
3410	---	---	---	---	$\nu_{\text{O-H}}$
3325	3275	3200	3195	3225	$\nu_{\text{N-H}}$
1650	1607	1608	1610	1625	$\nu_{\text{C=O}}$
1615	1563	1571	1575	1601	$\nu_{\text{C=N}}$
1090	1143	1103	1117	1124	$\nu_{\text{N-N}}$
---	580	580	572	575	$\nu_{\text{M-O}}$
---	431	419	430	428	$\nu_{\text{M-N}}$

Table 4. Thermal analysis data of the metal-SSAH complexes

Complex	Percent pyrolysed		Experimental	Initial decomposition temperature ($^{\circ}\text{C}$)
	Theoretical			
	M (metallic state)	MO (metal oxide state)		
Fe(III)-SSAH	82.00	76.80	74.00	356.41
Co(II)-SSAH	81.20	76.00	72.00	380.77
Ni(II)-SSAH	80.90	75.70	84.00	390.85
Cu(II)-SSAH	80.10	75.00	84.00	385.90

Table 5. Important ^1H NMR spectral data (δ ppm) of the compounds and their assignments

Compound	Aldehydic proton	-NH proton	-OH proton	Aromatic proton
SSAH	8.600	10.900	5.400	6.900-7.890
Fe(III)-SSAH	8.690	11.350	---	6.900-7.890
Co(II)-SSAH	8.114	11.180	---	6.900-7.890
Ni(II)-SSAH	8.700	11.200	---	6.900-7.890
Cu(II)-SSAH	8.670	11.300	---	6.900-7.890

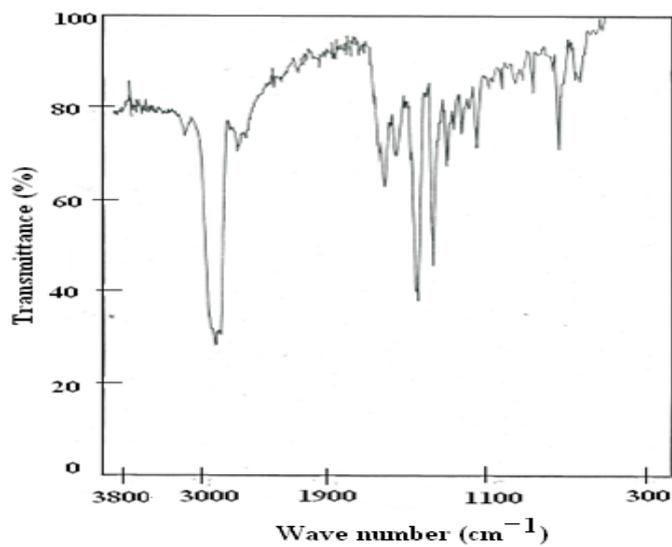


Figure 2. IR spectrum of SSAH

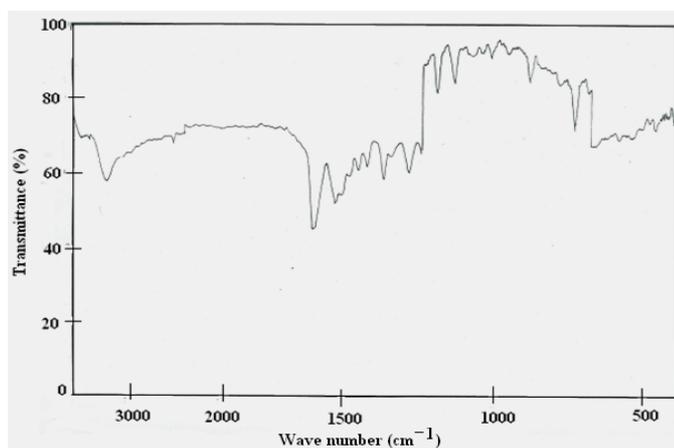


Figure 3. IR spectrum of Fe(III)-SSAH complex

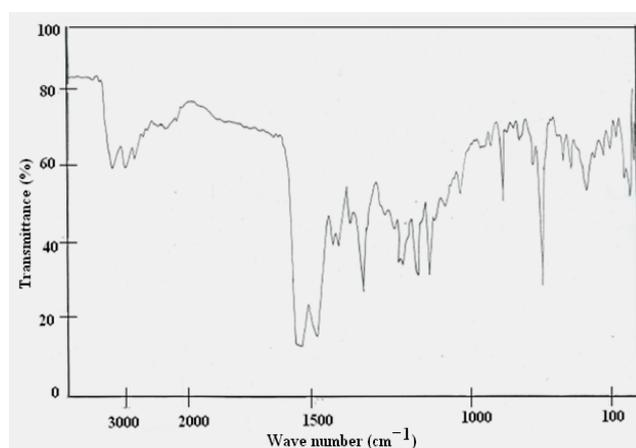


Figure 4. IR spectrum of Co(II)-SSAH complex

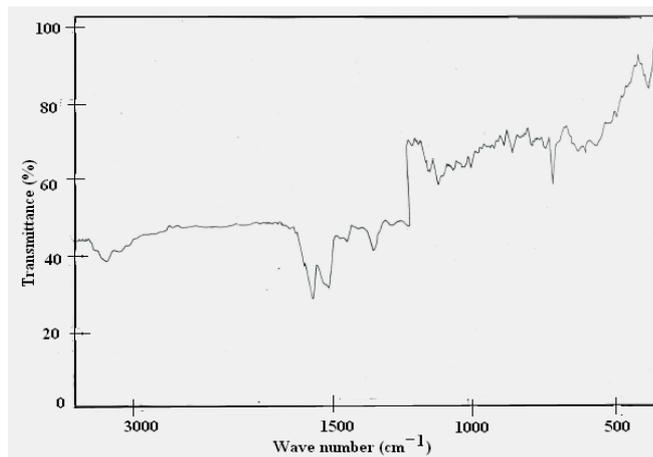


Figure 5. IR spectrum of Ni(II)-SSAH complex

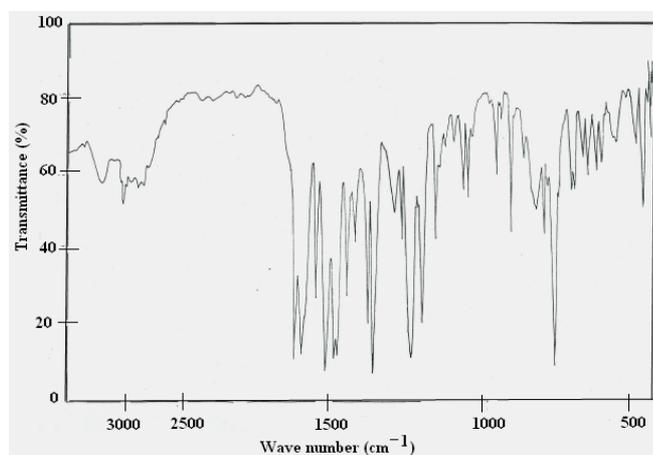


Figure 6. IR spectrum of Cu(II)-SSAH complex

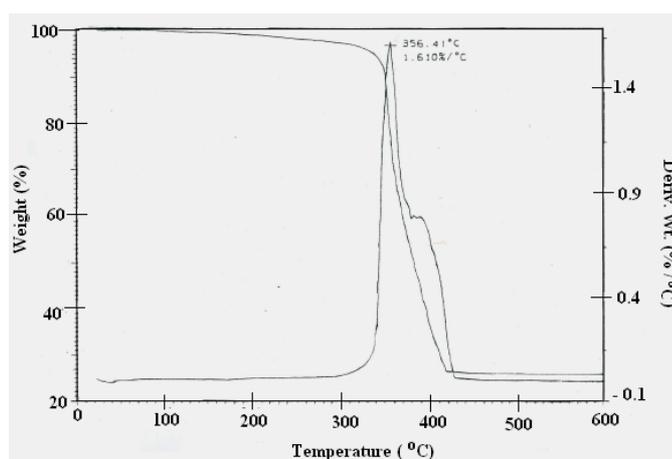


Figure 7. TGA and DTG of Fe(III)-SSAH complex

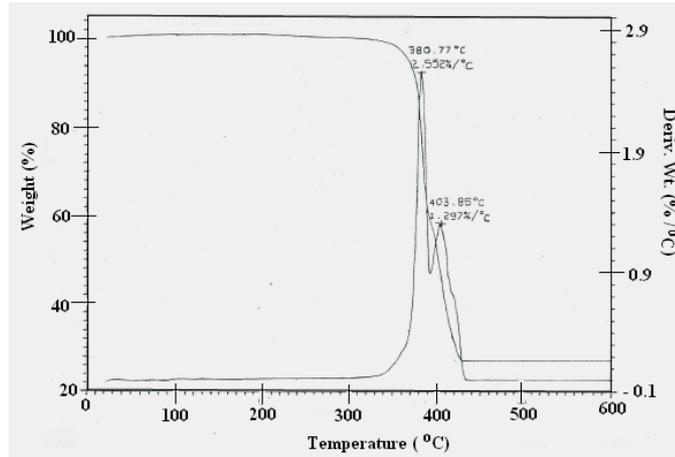


Figure 8. TGA and DTG of Co(II)-SSAH complex

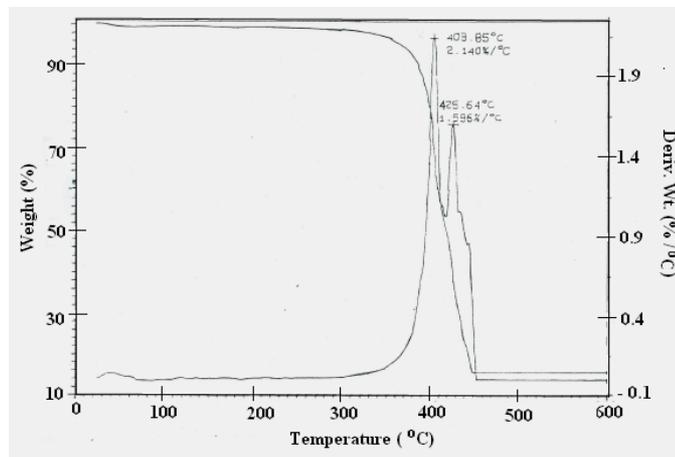


Figure 9. TGA and DTG of Ni(II)-SSAH complex

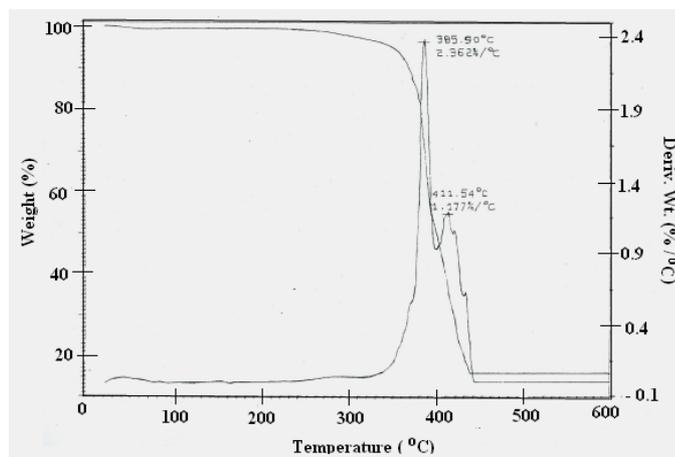


Figure 10. TGA and DTG of Cu(II)-SSAH complex

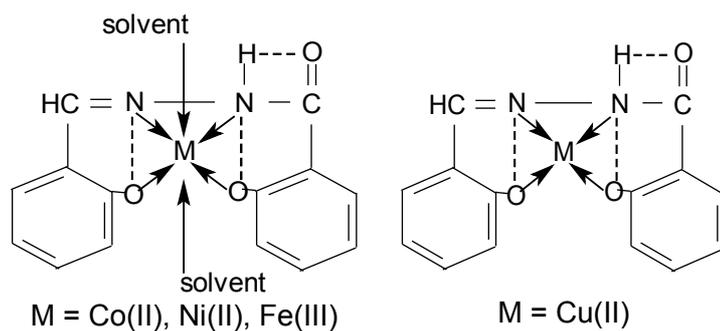


Figure 11. (a) and (b)-Proposed structure of Metal-SSAH complexes



ADSORÇÃO DO REATIVO PRETO 5 DE SOLUÇÃO AQUOSA POR ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO: ESTUDOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO



ADSORPTION OF REACTIVE BLACK 5 FROM AQUEOUS SOLUTION BY ZEOLITE FROM COAL FLY ASH: EQUILIBRIUM AND KINETIC STUDIES

CUNICO, Patricia¹; FUNGARO, Denise Alves²; MAGDALENA, Carina Pitwak³;

^{1,2,3} Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Química e Meio Ambiente, Av. Lineu Prestes, 2242, cep 05508-000, São Paulo – SP, Brasil
(fone: +55 11 3133 9315; fax: +55 11 3133 9249)

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

Received 14 March 2011; accepted 02 June 2011

RESUMO

Zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão (ZC) e cinzas leve de carvão (CC) foram usadas como adsorventes para remover o corante Reativo Preto 5 (RP5) de solução aquosa. O tempo de equilíbrio foi alcançado após 420 min. Os estudos cinéticos indicaram que a adsorção seguiu a cinética de pseudo-segunda ordem e que a adsorção superficial e a difusão intrapartícula estavam envolvidas no mecanismo de adsorção. Os dados da isoterma de adsorção ajustaram-se de acordo com o modelo de Langmuir para ambos adsorventes. As capacidades de adsorção máxima foram 0,685 mg g⁻¹ para o sistema RP5/ZC e 0,577 mg g⁻¹ para o sistema RP5/CC. As eficiências de adsorção estavam entre 47,7-88,1% para ZC e 65,4-99,6% for CC. Os resultados indicaram que o material zeolítico é adequado como adsorvente para adsorção de azocorante reativo de solução aquosa.

Palavras-chave: *Material zeolítico, cinzas leve, azocorante, adsorvente de baixo custo*

ABSTRACT

Zeolite synthesized from coal fly ash (ZC) and coal fly ashes (CC) were used as adsorbents to remove Reactive Black 5 (RP5) dye from aqueous solutions. The equilibrium time was reached after 420 min. The kinetics studies indicated that the adsorption followed the pseudo-second order kinetic and that surface adsorption and intraparticle diffusion were involved in the adsorption mechanism. The isotherm adsorption data fit accordingly to the Langmuir model for both adsorbents. The maximum adsorption capacities were 0.685 mg g⁻¹ for RP5/ZC system and 0.577 mg g⁻¹ for RP5/CC system. The efficiencies of adsorption were found to be between 47.7-88.1% for ZC and 65.4-99.6% for CC. The results indicate that zeolitic material is suitable as adsorbent for adsorption of reactive azodye from aqueous solutions.

Keywords: *Zeolitic material, fly ashes, azodye, low cost adsorbent*

INTRODUÇÃO

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. Embora as diferenças tecnológicas entre pequenas e grandes indústrias sejam bastante significativas, todas tem em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes não fixados à fibra, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos com elevada carga orgânica e forte coloração (Kunz *et al.*, 2002).

Além de provocar problemas estéticos, a descarga de corantes em corpos aquáticos pode causar importante impacto ambiental, principalmente em função da interferência nos processos fotossintéticos naturais. A maior preocupação, entretanto está relacionada com a descarga de resíduos contendo corantes do tipo azo, os quais podem ser biotransformados no ambiente, gerando produtos de elevado poder carcinogênico e mutagênico (Oztürk e Addullah, 2006).

Existem muitos métodos para remoção de corantes, como por exemplo, coagulação, floculação, oxidação, fotodegradação, membrana filtrante, incluindo degradação biológica aeróbia e anaeróbia assim como a adsorção, mas todos esses métodos possuem limitações e nenhum deles é completamente satisfatório na remoção da cor de efluentes têxteis.

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso na efetiva remoção de corantes. Segundo Immich (2006), a adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, etc.

Existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes, em substituição ao carvão ativado, tais como argilas, quitosana, bagaço de cana, madeira e outros resíduos celulósicos, etc. (Dallago 2004).

Em termos do Brasil, é interessante considerar o uso de zeólita de cinzas de carvão como adsorvente de baixo custo, pois as cinzas de carvão geradas em usinas termelétricas são

um dos resíduos sólidos mais significativos no país em termos de volume. As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina, sendo possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico alcalino (Rayalu *et al.*, 2000; Querol *et al.*, 2002). As zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão coletadas na Usina Termelétrica de Figueira mostraram-se eficientes na remoção de íons metálicos em água e na remoção dos corantes azul de metileno, remazol vermelho RB e laranja 16 de solução aquosa (Fungaro *et al.*, 2004; Fungaro *et al.*, 2005.; Fungaro *et al.*, 2006a; Fungaro *et al.*, 2006b; Carvalho *et al.*, 2010, Magdalena, 2010).

O propósito deste trabalho foi avaliar a eficiência de adsorção do corante Reativo Preto 5 de solução aquosa sobre zeólita sintetizada a partir de cinzas leves de carvão. O corante Reativo Preto 5 foi escolhido neste estudo como representante de azocorantes por ser um dos mais usados na indústria têxtil (Arsjan e Akmeahmet, 2009).

MATERIAL E MÉTODOS

Todos os reagentes usados são de grau analítico. O corante Reativo Preto 5 (RP5) foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich (grau de pureza 55%) e suas características encontram-se na Tabela 1 e Figura 1. As soluções do corante foram preparadas a partir de solução estoque com água deionizada pelo sistema Millipore Milli-Q. Agitador mecânico (Ética - Mod. 430), centrífuga (Solumix) e espectrofotômetro (Cary IE – Varian) foram utilizados. A amostra de cinzas leve retida no filtro ciclone (CC) foi coletada na Usina Termelétrica de Figueira (PR).

Tabela 1. Características gerais do Reativo Preto 5

Nome genérico	CI Reativo Preto 5 ^(*)
Absorbância max. no comprimento de onda	λ_{MAX} (nm) 597 - 599
Massa molecular	991,8 g/mol
Fórmula química	$C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$
Classe	Reativo
Grupo reativo	Vinilsulfona

(*)CI = Número de Classificação em Português (Color Index em inglês)

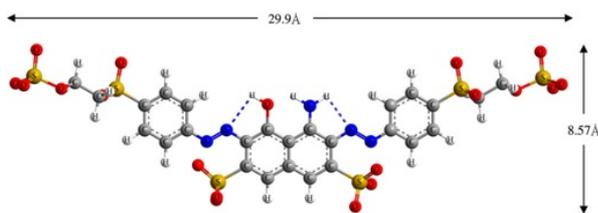


Figura 1. Estrutura molar do corante Reativo Preto 5

2.1. Síntese da Zeólita de Cinzas de Carvão

Uma amostra com 20g de cinza de carvão foi misturada com 160 mL de NaOH $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ e aquecida em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24h (Hemni, 1987). A suspensão foi filtrada e o sólido foi lavado, repetidamente, com água deionizada até $\text{pH} \sim 11$. O resíduo foi seco em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 12h. A solução de hidróxido de sódio produzida no processo de lavagem contém substâncias tóxicas provenientes das cinzas e, portanto, foi encaminhada para tratamento posterior. A zeólita foi denominada ZC. As caracterizações físico-químicas da zeólita e da respectiva cinza leve de carvão que serviu como matéria prima encontram-se relatadas em literatura (Fungaro *et al.*, 2010).

2.2. Estudos Sobre a Remoção da Cor

Uma alíquota de 25 mL de solução do corante com concentrações iniciais entre $1,2$ a $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ foi colocada com 0,25 g de ZC e as suspensões foram agitadas à 120 rpm por um intervalo de tempo de 60 a 1440 min. O sobrenadante foi separado por centrifugação por 3 min à 3000 rpm. Uma alíquota de 0,10 mL do sobrenadante foi analisada por espectrofotometria UV-Visível ($\lambda = 599 \text{ nm}$) após ajuste ao $\text{pH} 5$.

A concentração do corante adsorvido na fase adsorvente foi quantificada conforme a Eq. 1:

$$q = \frac{V(C_0 - C_f)}{M} \quad (\text{Eq.1})$$

onde C_0 é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}), C_f é a concentração final de corante (mg L^{-1}), V é o volume da solução de corante (L),

M é a massa da zeólita (g). A eficiência de remoção em porcentagem (R) foi calculada pela seguinte equação (Eq. 2):

$$R = \frac{100(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde C_0 é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}) e C_f é a concentração final de corante (mg L^{-1}).

As isotermas de adsorção foram determinadas com concentrações iniciais do RP5 entre $2,18$ a $12,2 \text{ mg L}^{-1}$ no tempo de equilíbrio determinado nos estudos cinéticos. Os mesmos procedimentos usados nos estudos de cinética e de equilíbrio de adsorção foram repetidos com a amostra CC. A concentração inicial do corante foi de $8,22 \text{ mg L}^{-1}$ no estudo cinético e no estudo de equilíbrio de adsorção foi utilizada uma faixa de concentração do corante entre $2,0$ a $12,85 \text{ mg L}^{-1}$.

Os dados da isoterma de equilíbrio de adsorção foram ajustados utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich. A expressão linear de Langmuir é representada pela Eq. 3:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde Q_0 (mg g^{-1}) e b (L mg^{-1}) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente. O modelo de Freundlich pode ser representado pela expressão linear da equação (Eq. 4):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 4})$$

onde K_f [$(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.2. Estudos Cinéticos

O efeito do tempo de agitação na

adsorção do RP5 pela ZC e CC foi investigado (Figuras 2 e 3). O efeito da concentração inicial do corante na adsorção também foi avaliado com o material zeolítico. O tempo de equilíbrio foi de 420 min para ambos adsorventes. A forma simples e contínua das curvas até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante RP5 na superfície dos adsorventes. A eficiência de adsorção da zeólita aumentou com o aumento da concentração inicial do corante, pois ocorreu uma maior competição das moléculas de RP5 pelos sítios ativos dos adsorventes e, como resultado mais corante foi adsorvido por grama de adsorvente.

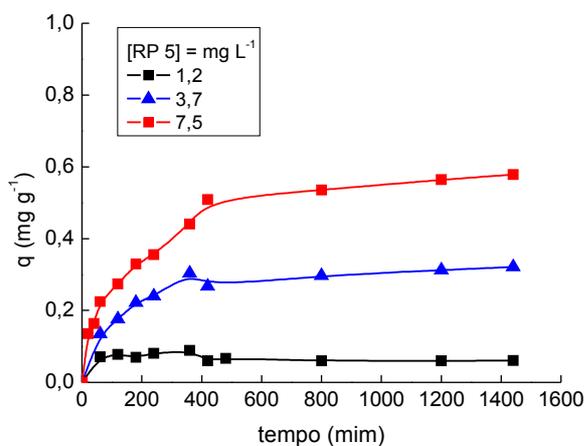


Figura 2. Efeito do tempo de agitação na capacidade de adsorção do RP5 sobre ZC ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$)

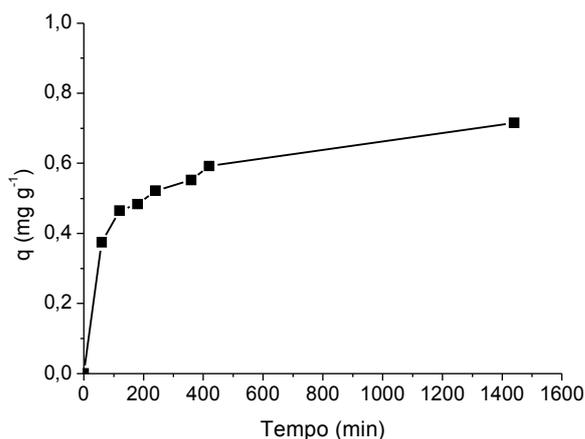


Figura 3. Efeito do tempo de agitação na capacidade de adsorção do RP5 sobre CC ($[\text{RP5}] = 8,2\text{ mg L}^{-1}$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$)

O comportamento transiente do processo de adsorção foi analisado utilizando-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem (Lagergren, 1898), pseudo-segunda-ordem (Ho *et al.*, 1996) e difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963). A validade destes modelos pode ser avaliada pelos gráficos lineares de cada equação: $\log(q_e - q_t)$ vs t para o modelo de pseudo-primeira ordem, t/q_t vs t para o modelo de pseudo-segunda ordem e q_t vs $t^{1/2}$ para a difusão intrapartícula.

A [Tabela 2](#) mostra os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do RP5 pela ZC e CC, os quais foram obtidos pelas regressões lineares das curvas de cada modelo. A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação de pseudo-primeira-ordem (R_1); pseudo-segunda-ordem (R_2) e difusão intrapartícula (R_i). Para todos os sistemas estudados, os valores de R_2 foram maiores que aqueles de R_1 e R_i , confirmando que o processo de adsorção se ajustou melhor ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem.

Os valores de C diferentes de zero indicaram que as retas dos gráficos q vs $t^{1/2}$ não passaram pela origem para os sistemas RP5/ZC, e RP5/CC. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (Weber *et al.*, 1963).

3.3. Isotermas de Adsorção

As Figuras 4 e 5 mostram as isotermas de adsorção do RP5 sobre ZC e CC, respectivamente. Os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados juntos para comparação.

De acordo com os modelos de isoterma propostos por Giles *et al.* (1974), todas as isotermas podem ser classificadas como de Tipo L2, indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente e que a afinidade de

adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação do adsorvente. O formato da curva de isoterma de adsorção evidencia que esses materiais apresentaram comportamento favorável ao processo de adsorção de ambos corantes, de acordo com McCabe *et al.* (1993).

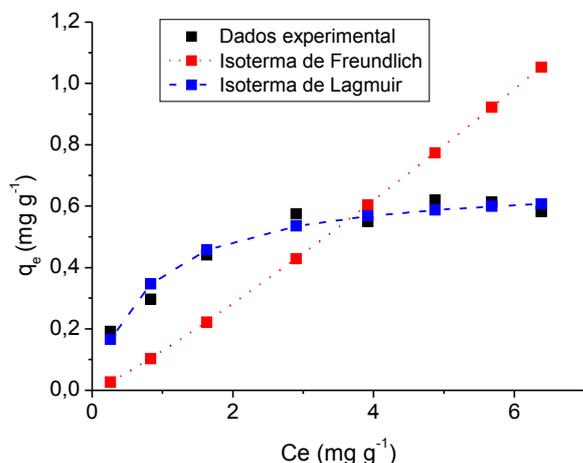


Figura 4. Isoterma de Adsorção do RP5 sobre a ZC ($T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$)

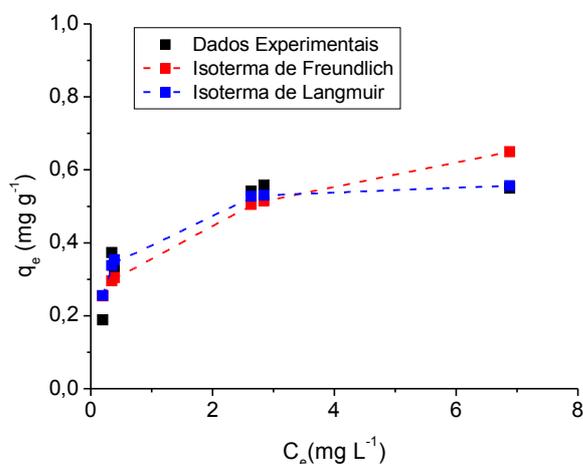


Figura 5. Isoterma de Adsorção do RP5 sobre a CC ($T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$)

Os parâmetros das isotermas foram determinados para os sistemas corantes/adsorventes usando-se as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros obtidos por regressão linear são apresentados na [Tabela 3](#).

A comparação dos coeficientes de

correlação (R) dos gráficos lineares mostrou que o modelo de Langmuir foi o mais compatível com os dados de os sistemas RP5/ZC e RP5/CC. Uma maior aproximação das curvas do modelo de Langmuir aos dados obtidos experimentalmente nos gráficos das isotermas foi observada confirmando a análise realizada tendo como base os coeficientes de correlação.

A capacidade de adsorção máxima foi de $0,685\text{ mg g}^{-1}$ para RP5/ZC e $0,577\text{ mg g}^{-1}$ para RP5/CC, indicando que a eficiência de adsorção do RP5 sobre as cinzas de carvão foi 16% menor do que sobre a zeólita.

Além da eficiência da remoção do corante pelas cinzas de carvão ser menor, um outro problema da sua utilização como material adsorvente foi relatado em estudos recentes que demonstraram que as cinzas de carvão provenientes da Usina Termelétrica de Figueira continham altos teores dos elementos As, U, Mo, Hg, Pb e Cd que foram facilmente lixiviados pela água (Depoi *et al.*, 2007). Assim, estes elementos irão contaminar o efluente que contém corante inviabilizando o seu tratamento. Já no processo de síntese da zeólita, as substâncias tóxicas que a cinza contém são removidas na solução básica que é encaminhada para tratamento e/ou re-aproveitamento posterior.

Uma maneira de se comparar a eficiência de diferentes adsorventes é analisar a capacidade que eles têm de remover corantes. A capacidade de adsorção (parâmetro Q_0 de Langmuir) é expressa em quantidade removida de corante por quantidade utilizada de adsorvente (mg g^{-1}). Cabe ressaltar que as condições experimentais utilizadas no processo de adsorção influenciam os resultados de desempenho do adsorvente e, por isso, a comparação deverá ser criteriosa.

Na [Tabela 4](#) podemos observar a comparação da capacidade de adsorção máxima do corante RP5 sobre a ZC e CC encontrada neste estudo com aquelas de outros adsorventes similares relatados em literatura. Algumas condições experimentais estão também mostradas para uma melhor avaliação.

Os adsorventes deste estudo são formados predominantemente por óxidos de silício e alumínio, cujas superfícies hidroxiladas desenvolvem cargas negativas em solução aquosa. Por outro lado, o corante RP5 contém

grupos sulfonatos em sua molécula ($-\text{SO}_3^-$) e, portanto, é um corante aniônico em solução aquosa. Assim, a interação eletrostática não ocorrerá no sistema adsorvente/adsorbato estudado. Provavelmente, as interações que ocorrem são por ponte de hidrogênio entre os grupos hidroxilas do adsorvente e os grupos $-\text{SO}_3^-$, $-\text{N}=\text{N}-$ e grupos aromáticos do corante. Esta é uma das razões para a baixa capacidade de adsorção do RP5 sobre ZC e CC em relação aos adsorventes apresentados na [Tabela 4](#), além das condições experimentais diferentes.

CONCLUSÕES:

Os estudos experimentais indicaram que a zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão pode ser utilizada no tratamento terciário para o polimento de efluentes contendo RP5 na remoção de coloração final. A melhor condição de tratamento permitiu uma remoção de 88%. A equação da isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados de adsorção. A abundância de cinzas de carvão geradas em usinas termelétricas, um resíduo poluidor, justifica, em termos ambientais e econômicos, a adoção do processo de reciclagem e a utilização do produto de valor agregado no tratamento de efluentes têxteis.

AGRADECIMENTOS:

As autoras agradecem a Carbonífera do Cambuí Ltda. (Figueira – PR) pelo fornecimento de amostras de cinzas de carvão e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS:

1. Al-Degs, Y., Khraishen, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.; *Water Res.*, **2000**, 34, 927.
2. Arslan, I., Akmehmet, I.B., *Dyes and Pigments*, **1999**, 43, 95.
3. Carvalho, T.E.M., Fungaro, D.A., Izidoro, J.C. *Quím. Nova*, **2010**, 33, 358.

4. Dallago, R.M., Smaniotto, A.; *Quím. Nova*, **2005**, 28, 433.
5. Depoi, F.S., Pozebon, D., Kalkreuth, W.D., Burguer, T.S.; 30ª Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2007.
6. Dizge, N.C., Aydiner, E., Dermirbas, M., Kobya, S., Kara.; *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 150, 737.
7. Donnaperna, L., Laurent, D., Roger, G.; *Sci. Tech.*, **2008**, 1/2, 66.
8. Eren, Acar, F.N.; *Desal.*, **2005**, 194, 1.
9. Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., Almeida, R. S. *Eclética Quím.*, **2005**, 30, 31.
10. Fungaro, D.A., Flues, M.S.M., Celebroni, A.P. *Quím. Nova*, **2004**, 27, 582.
11. Fungaro, D.A., Grosche, L.C., Pinheiro, A.S., Izidoro, J.C., Borrelly, S. I. *Orbital*, **2010**, 2, in press.
12. Fungaro, D.A., Izidoro, J.C. *Quím. Nova.*, **2006b**, 29, 735.
13. Fungaro, D.A., Izidoro, J.C. *Tchê Quím.*, **2006a**, 21, 3.
14. Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A.; *Theoretical*, **1974**, 47, 755.
15. Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F. *Environ. Technol*, **1996**, 17, 71.
16. Immich, A.P.S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, **2006**.
17. Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Moraes, S. G., Durán, N. *Quím. Nova*, **2002**, 25, 78.
18. Lagergren, S., Zur theorie der sogenennten geloster stoffe, Suécia: Estolcomo, **1898**.
19. Magdalena, C.P.; Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, **2010**.
20. McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P.; Units Operation of Chemical Engineering, 5th ed., New York: New York, **1993**.
21. Rayalu, S., Meshram, S. U. *J. Hazard. Mater.*, **2000**, 77, 123.
22. Weber, W.J., Morris, J.C. *Sanit. Eng. Div.*, **1963**, 31, 89.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para a adsorção do RP5 ZC e CC

Adsorvente	RP5 (mg/L)	Pseudo-Primeira-Ordem			
		K_1 (min) ⁻¹		R_1	
ZC	1,2	$3,20 \times 10^{-3}$		0,594	
	3,7	$5,61 \times 10^{-3}$		0,993	
CC	7,6	$5,31 \times 10^{-3}$		0,996	
	8,2	$5,48 \times 10^{-3}$		0,99	

Adsorvente	RP5 (mg/L)	Pseudo-Primeira-Ordem			
		K_2 (g/mg min)	H (mg/g min)	Q_e (mgg ⁻¹)	R_2
ZC	1,2	406×10^{-3}	$1,40 \times 10^{-3}$	0,589	0,996
	3,7	$30,1 \times 10^{-3}$	$3,55 \times 10^{-3}$	0,343	0,998
CC	7,6	$30,1 \times 10^{-3}$	$3,55 \times 10^{-3}$	0,343	0,998
	8,2	$13,6 \times 10^{-3}$	$7,79 \times 10^{-3}$	0,756	0,998

Difusão Intrapartícula					
		K_i (mg/g min ^{0,5})	C (mg g ⁻¹)	R_i	
ZC	1,2	$0,48 \times 10^{-3}$	0,082	0,451	
	3,7	$5,73 \times 10^{-3}$	0,140	0,847	
CC	7,6	$11,9 \times 10^{-3}$	0,177	0,921	
	8,2	$10,48 \times 10^{-3}$	0,349	0,97	

Tabela 3. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para RP5 sobre a ZC e CC

Adsorvente	Langmuir		
	Q_o (mg.g ⁻¹)	B (L.mg ⁻¹)	R^2
ZC	0,685	1,23	0,995
CC	0,577	4,07	0,999

Adsorvente	Freundlich		
	K_f (mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	N	R^2
ZC	0,127	0,876	0,990
CC	0,391	3,800	0,890

Tabela 4. Comparação da capacidade de adsorção do RP5 em vários adsorventes

Adsorvente	Condições	Q ₀ (mg g ⁻¹)	Referência
Carvão em pó e cinza leve de carvão	5 – 100 mg L ⁻¹ T _{agit} = 60 min 20 °C	58,82 – 7,936	Eren <i>et al.</i> , 2005
Carvão ativado Firbasob (F4000)	50-10 mg dm ⁻³ T _{agit} = 60 min 18 °C	278 -434	Al-Degs <i>et al.</i> , 1999
Feltro de carvão ativado	0-50 mg L ⁻¹ T _{agit} = 83 h 20 °C	9,454 – 19,54	Donnaperna <i>et al.</i> , 2008
Cinza de carvão	100-500 mg L ⁻¹ T _{agit} = 60 min 293 - 323 K	135,69 – 179, 64	Dizge <i>et al.</i> , 2007
ZC e CC	2,18-12,85 mg L ⁻¹ T _{agit} = 420 min 25 °C	0,685 – 0,577	Este estudo



ANÁLISE DAS RELAÇÕES FILOGENÉTICAS E DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA ATUAL DOS GÊNEROS DE CHARACIDAE SUL-AMERICANOS (TELEOSTEI: CHARACIFORMES)

PHYLOGENETIC RELATIONSHIPS ANALYSIS AND CURRENT GEOGRAPHIC DISTRIBUTION OF SOUTH AMERICAN CHARACIDAE (TELEOSTEI: CHARACIFORMES)

STUFF, Travis¹; SILVA, Lucas Gonçalves^{2*}

¹ School of Biological Sciences, University of Sydney.
Level 5, Building F07 - Carlaw, Sydney, Austrália.

² Departamento de Biodiversidade e Ecologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
Campus Central da PUCRS - Av. Ipiranga, 6681, Prédio 12C, Sala 172, 90610-001, Porto Alegre-RS, Brasil.

* *Autor correspondente*
e-mail: lucas.silva@pucrs.br

Received 21 January 2011; received in revised form 29 April 2011; accepted 03 May 2011

RESUMO

A família de peixes Characidae é uma das mais diversificadas em número de espécies descritas e insuficientemente conhecida do ponto de vista filogenético. Através da análise de seqüências do gene RAG2 de representantes de todos os gêneros de ocorrência na América do Sul e consulta às bases de dados de coleções ictiológicas do Brasil, foi obtida uma filogenia dos gêneros e sobre análise do padrão de distribuição geográfica das espécies de acordo com os principais sistemas hidrográficos sul-americanos. A nova filogenia resolve grupos anteriormente incertos e evidencia algumas novas relações filogenéticas dentro do grupo e, adicionalmente, pela primeira vez uma análise da distribuição geográfica dos gêneros de Characidae sul-americanos é ilustrada.

Palavras-chave: *Characidae, Distribuição geográfica, filogenia, RAG2, América do Sul.*

ABSTRACT

The fish family Characidae is one of the most diverse in number of species and poorly described from a phylogenetic standpoint. By analyzing RAG2 gene sequences of all representatives genera occurring in South America and query the databases of brazilian ichthyological collections, it was obtained a phylogeny of the genus and the patterns analysis of the geographical distribution of species in the major South America basins. The new phylogeny resolves groups which showed some uncertain phylogenetic relationships and, additionally, for the first time an analysis of geographical distribution of South American genera of Characidae is illustrated.

Keywords: *Characidae, geographic distribution, phylogeny, RAG2, South América.*

INTRODUÇÃO

A Ordem Characiformes está entre as mais diversificadas ordens de peixes de água doce, com mais de 1600 espécies viventes (Daget & Gosse, 1984; Reis *et al.*, 2003). Sua distribuição abrange a África, Américas do Sul e Central e a parte sul da América do Norte (McConnel, 1975). A maior diversidade de espécies é encontrada na região Neotropical (14 famílias e aproximadamente 1460 espécies, cerca de 21% da fauna de peixes dessa região) e há registros para 4 famílias e 208 espécies no continente africano (Winemiller, 1996).

A filogenia da Ordem Characiformes não é totalmente resolvida e os limites taxonômicos e filogenéticos também não são evidentes. Alguns estudos já publicados analisaram gêneros da ordem através de morfologia das espécies, tal como Vari (1979) e Brewster (1986). E outros autores como Ortí & Mayer (1997) e Calcagnotto *et al.* (2005) obtiveram filogenias do grupo a partir de seqüências de genes. Análises de seqüências de DNA podem resolver grupos ainda não bem definidos dentro da Ordem Characiformes, como os peixes da família Characidae (família-tipo da Ordem), que possuem grande representatividade na região Neotropical e acentuada importância ecológica e comercial (Calcagnotto *et al.*, 2005). Da mesma forma, a biogeografia e a distribuição de peixes neotropicais ainda estão em processo de caracterização. Boa parte da fauna de peixes neotropicais ainda está em processo de documentação científica, sendo que freqüentemente novas espécies estão sendo descritas e novas relações de biogeografia de peixes vão sendo publicadas em estudos mais atualizados (Vari & Malabarba, 1998; Dominguez *et al.*, 2006). As deficiências taxonômicas descritas têm reflexos profundamente negativos em quaisquer estudos de sua evolução, ecologia, conservação, manejo e uso sustentável, já que cabe à sistemática produzir e manter os mais fundamentais sistemas gerais de organização da diversidade biológica.

O objetivo do presente estudo é obter uma filogenia da família Characidae, através de análises de seqüências do gene RAG2 de espécies representativas dos gêneros de ocorrência sul-americana da família e compreender as relações filogenéticas e

moleculares, em função da distribuição geográfica desses gêneros.

MATERIAL E MÉTODOS

Na presente análise, foram utilizadas seqüências do gene nuclear RAG2 (*Recombination activating gene*). A opção por utilização desse gene para as análises está diretamente relacionada com a disponibilidade de dados, já que é o único gene seqüenciado em todos os gêneros de Characidae. Os números de acesso direto das seqüências utilizadas no NCBI Genbank estão disponíveis no anexo 1.

As informações que serviram de base para o presente artigo e a metodologia para obtenção das seqüências estão publicadas no trabalho de Calcagnotto *et al.* (2005). A análise das seqüências partiu de um alinhamento utilizando a função CLUSTAL W com parâmetros *default* no software MEGA 5.0.

A análise filogenética foi realizada pela metodologia bayesiana do pacote BEAST 1.5.4, com formulação do modelo através do *software* BEAUTi (parâmetros *default*, modelo GTR de substituições, modelo de heterogeneidade Gamma e modelo de relógio molecular relaxado lognormal), obtido através do *software* ModelTest 0.1.1, que identifica o melhor desenho de modelo evolutivo para o alinhamento em análise. Os resultados foram gerados através do *software* TreeAnnotator, a visualização das corridas através do *software* TRACER (10.000.000 estados e 100.000 burn-in) e o cladograma final de consenso exposto pelo *software* FigTree 1.3.1 (Fig. 1).

Para a análise biogeográfica, foi utilizada a base de dados de Hubert & Renno (2006), que traz dados referentes à biogeografia de peixes neotropicais, com divisão pelas principais regiões hidrográficas da América do Sul. No artigo de Hubert & Renno (2006), a América do Sul está dividida em 6 grandes regiões hidrográficas (Andes, Orinoco, Suriname, Amazonas, Bacia do Prata e Bacia do Atlântico) e o mesmo padrão hidrográfico foi mantido para o proposto estudo. A partir da coleta de informações dos gêneros de Characidae de interesse no sistema SIBIP/NEODAT III, que possui os registros de coleções ictiológicas de instituições de pesquisa

do Brasil (Tab. 1), foram geradas classificações dos gêneros com base nas grandes regiões hidrográficas propostas por Hubert & Renno (2006). Foram computados todos os registros de espécies disponíveis para cada gênero de interesse disponíveis no sistema.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A filogenia dos gêneros sul-americanos da família Characidae, obtida através de rotinas de análise filogenética dos *softwares* e modelos descritos está mostrada na [Figura 1](#), resultante de uma única árvore de 1071 passos. Os valores de *likelihood* foram -7142,547 (*mean*) e 2131,952 (*ess*), resultando em um *tracer* (análise de compatibilidade) bastante homogêneo. Todos os demais parâmetros de análise também ficaram dentro de intervalos ótimos. A distribuição geográfica dos gêneros está evidenciada na [Tabela 1](#). É perceptível um domínio de ocorrência dos diferentes gêneros de Characidae na região hidrográfica do Amazonas e uma distribuição mais restrita na região hidrográfica do Suriname.

Muitas semelhanças foram encontradas entre as filogenias obtidas no presente estudo e também em comparativo com a obtida por Calcagnotto *et al.* (2005), onde foram publicados dados a partir de diversos genes de todos os gêneros de Characidae. O clado que engloba os gêneros *Aphyocheirodon*, *Cheirodon*, *Cheirodontops*, *Prodontocharax*, *Exodon* e *Roeboides* é exatamente o mesmo nos dois estudos e nos cladogramas obtidos, apresentando as mesmas relações filogenéticas. O mesmo acontece com o clado que relaciona os gêneros *Astyanax*, *Astyanacinus*, *Inpaichthys*, *Moenkhausia*, *Hemigrammus* e *Hypressobrycon*. O grupo monofilético formado pelos gêneros *Knodus*, *Bryconamericus*, *Creagrutus*, *Hemibrycon*, *Gephyrocharax* e *Mimagoniates* possui algumas divergências entre o presente estudo e de Calcagnotto *et al.* (2005), no qual o gênero *Hemibrycon* encontra-se como grupo-irmão de *Bryconamericus*, *Knodus* e *Creagrutus*, quanto no presente trabalho o mesmo gênero é grupo-irmão de todos os outros gêneros desse grupo monofilético.

Entretanto, as maiores divergências entre as filogenias obtidas estão no grupo formado pelos gêneros *Triportheus*, *Salminus*, *Brycon*,

Ancestrorhynchus, *Bryconops* e *Chalceus*. A filogenia desse subgrupo fica difícil de ser inferida através da análise de seqüências do gene em questão, apesar da resolução dos grupos nas análises do pacote BEAST. Portanto, seria de interesse estudos com a inclusão de novos genes nessa análise, para melhor resolução dessas incongruências.

Com relação à distribuição geográfica dos gêneros, *Chalceus*, *Cheirodontops*, *Prodontocharax*, *Impaichthys* e *Hemibrycon* são exclusivos de apenas uma região hidrográfica, enquanto *Roeboides* e *Brycon* encontram-se em todas as regiões. Os gêneros grupo definido como monofilético na filogenia obtida no presente estudo composto por *Hemigrammus*, *Hypressobrycon*, *Astyanacinus*, *Astyanax*, *Impaichthys* e *Moenkhausia* estão todos presentes na região amazônica, e alguns deles em outras regiões, como Prata e Atlântico. O gênero *Hemigrammus* é o único deste grupo monofilético que ocorre na região do Suriname e, nenhum dos gêneros citados, está presente na região hidrográfica do Orinoco, o que sugere eventos de dispersão ou vicariância de espécies dos gêneros deste grupo. Pode-se inferir uma origem na região amazônica, já que todos os gêneros encontram-se presentes. O gênero *Hemibrycon* está presente somente na região amazônica e, outros gêneros que fazem parte de seu grupo monofilético, como *Creagrutus*, *Bryconamericus* e *Knodus* também possuem distribuição na mesma região. Isso corrobora a filogenia proposta por Calcagnotto *et al.* (2005), onde *Hemibrycon* é grupo-irmão direto desses outros gêneros, o que não ocorre no presente estudo. Neste trabalho os gêneros monofiléticos *Mimagoniates* e *Gephyrocharax* estão representados como grupo-irmão direto de *Creagrutus*, *Bryconamericus* e *Knodus*, e possuem distribuição mais restrita que os demais, e distinta entre si (Andes/Orinoco e Bacia do Prata/Bacia do Atlântico, respectivamente).

O gênero *Exodon* ocorre somente na parte norte do continente (Orinoco/Suriname/Amazonas), enquanto os demais gêneros de seu grupo monofilético estão amplamente distribuídos em toda América do Sul. O clado não bem resolvido na filogenia do grupo também é amplamente distribuído no continente, com ocorrência na grande maioria das regiões hidrográficas, podendo ser um

indicativo que rápidas mudanças adaptativas ocorreram dentro do clado. No trabalho de Weitzman & Malabarba (1998), através de análises morfológicas e de distribuição dos gêneros de Characidae, foi definido que os gêneros *Brycon*, *Salminus* e *Triportheus* estão mais relacionados entre si do que com *Acestrorhynchus*, o que em parte não é corroborado pela análise filogenética a partir de seqüências do gene RAG2 e pela distribuição dos gêneros na América do Sul no presente estudo.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Departamento de Biodiversidade e Ecologia da PUCRS e *School of Biological Sciences* (Sydney) pelo apoio logístico e ao CNPq (Brasil) pelo apoio financeiro ao presente estudo.

REFERÊNCIAS

1. Brewster, B. 1986. A review of the genus *Hydrocynus* Cuvier 1819 (Teleostei: Characiformes). **Bull. Br. Mus. Nat. Hist. (Zool.)** 50 (3): 163-206.
2. Calcagnotto, D., Shaefer, S. A., DeSalle, R. 2005. Relationships among characiform fishes inferred from analysis of nuclear and mitochondrial gene sequences. **Molecular Phylogenetics and Evolution** 36: 135-153.
3. Daget, J., Gosse, J. P., Audenaerde, D. F. E. 1984. **Checklist of the freshwater fishes of Africa. Volume I.**, ORSTOM, Paris, p. 410.
4. Dominguez, O. D., Doadrio, I., Leon, G. P. P. 2006. Historical biogeography of some river basins in central Mexico evidenced by their goodeine freshwater fishes: a preliminary hypothesis using secondary Brooks parsimony analysis. **Journal of Biogeography** 33: 1437-1447.
5. Hubert, N., Renno, J. F. 2006. Historical biogeography of South American freshwater fishes. **Journal of Biogeography** 33: 1414-1436.
6. McConnel, R. 1975. **Fish communities in tropical freshwaters.** Longman Publishing, New York.
7. Ortí, G., Mayer, A. The radiation of characiform fishes and the limits of resolution of mitochondrial ribosomal DNA sequences. **Syst. Biol.** 46: 75-100.
8. Reis, R. E., Kullander, S. O., Ferraris, C. J. 2003. **Check list of the freshwater fishes of South and Central America.** EdiPucrs, Porto Alegre, Brazil p. 742.
9. Tamura, K., Dudley, J., Masatochi, N., Kumar, S. 2007. **MEGA 4 (Molecular Evolutionary Genetics Analysis).**
10. Vari, R. P. 1979. Anatomy, relationships and classification of the families Citharinidae and Distichodontidae (Pisces: Caracoidei). **Bull. Brit. Mus. Nat. Hist. (Zool.)** 36(5): 261-344.
11. Weitzman, S. H., Malabarba, L. R. 1998. Perspectives about the phylogenyn and classification of the Characidae (Teleostei: Characiformes). In: Malabarba, L. R., Reis, R. E., Vari, R. P., Lucena, Z. M. S., Lucena, C. A. S. (Eds.), **Phylogeny and Classification of Neotropical Fishes.** EdiPucrs, Porto Alegre, pp. 161-170.
12. Winemiller, K. O. 1996. Dynamic diversity: Fish communities of tropical rivers. In: Cody, M. L., Smallwood, J. A. (Eds.). **Long-term studies of vertebrate communities.** Academic Press, Orlando, FL, pp. 99-134.
13. Vari, R. P.; Malabarba, L. R. 1998. **Neotropical Ichthyology: An overview.** Phylogeny and classification of Neotropical fishes. Porto Alegre: EdiPUCRS, 603 pp.

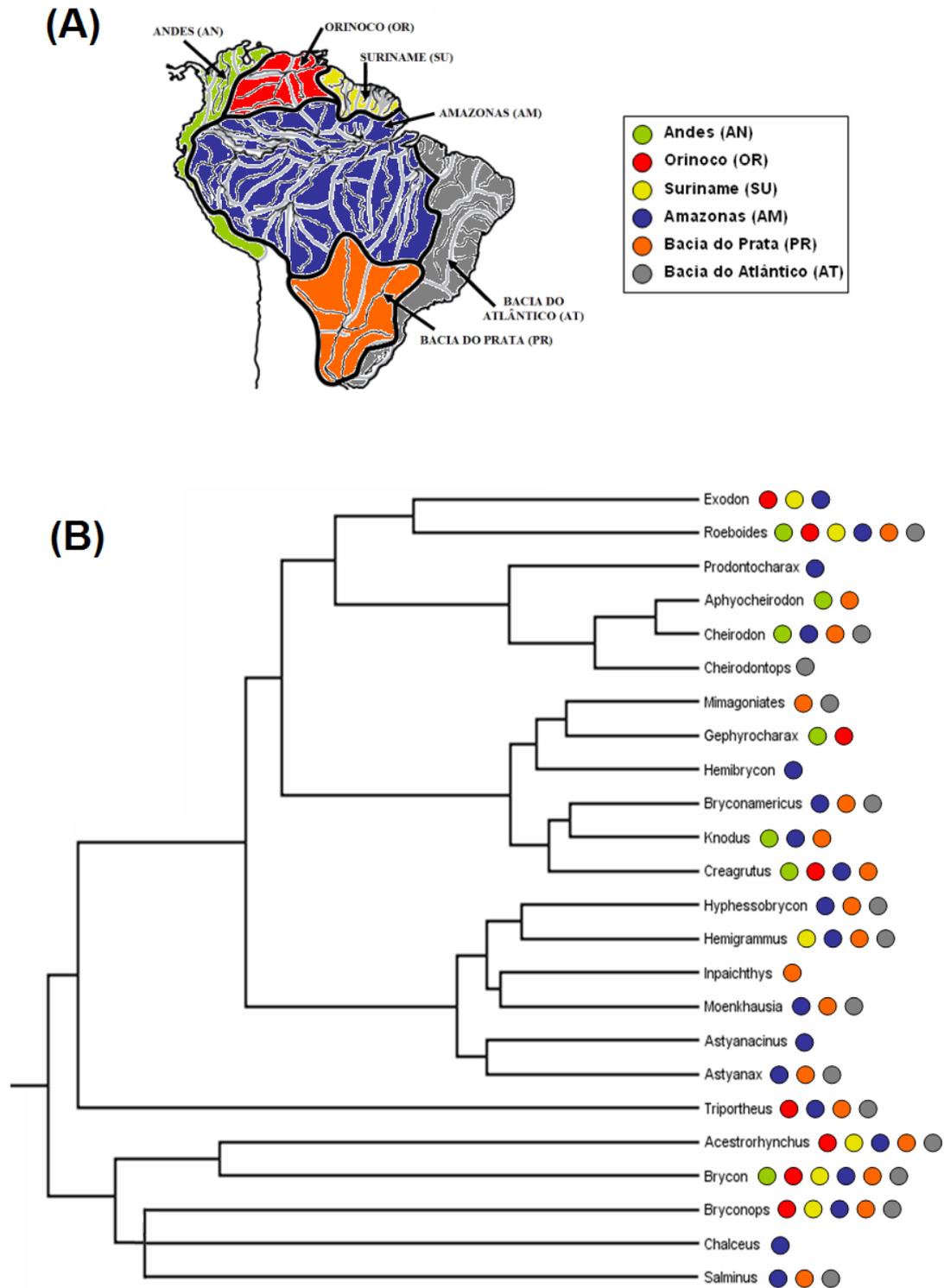


Figura 1. Análise bayesiana do pacote BEAST 1.5.4. Relações filogenéticas entre os gêneros de Characidae neotropicais e ocorrências nas regiões hidrográficas propostas por Hubert & Renno (2006).

Tabela 1. Ocorrência dos gêneros de Characidae neotropicais nas grandes regiões hidrográficas da América do Sul propostas por Hubert & Renno (2006). Dados do sistema SIBIP NEODAT III.

Gêneros/Bacias	ANDES	ORINOCO	SURINAME	AMAZONAS	PRATA	ATLÂNTICO
<i>Acestrorhynchus</i>		X	X	X	X	X
<i>Aphyocheirodon</i>	X				X	
<i>Astyanacinus</i>				X		
<i>Astyanax</i>				X	X	X
<i>Brycon</i>	X	X	X	X	X	X
<i>Bryconamericus</i>				X	X	X
<i>Bryconops</i>		X	X	X	X	X
<i>Chalceus</i>				X		
<i>Cheirodon</i>	X			X	X	X
<i>Cheirodontops</i>						X
<i>Creagrutus</i>	X	X		X	X	
<i>Exodon</i>		X	X	X		
<i>Gephyrocharax</i>	X	X				
<i>Hemibrycon</i>				X		
<i>Hemigrammus*</i>			X	X	X	X
<i>Hyphessobrycon</i>				X	X	X
<i>Inpaichthys</i>					X	
<i>Knodus</i>	X			X	X	
<i>Moenkhausia</i>				X	X	X
<i>Mimagoniates</i>					X	X
<i>Prodontocharax</i>				X		
<i>Roeboides</i>	X	X	X	X	X	X
<i>Salminus</i>				X	X	X
<i>Triportheus</i>		X		X	X	X

*Gênero com registro em Trinidad e Tobago

Anexo 1. Números de acesso do NCBI Genbank das seqüências de gêneros de Characidae de interesse para análise filogenética a partir do gene RAG2.

Gênero	Número de acesso NCBI Genbank
<i>Acestrorhynchus</i>	AY804026
<i>Aphyocheiroduon</i>	AY804031
<i>Astyanacinus</i>	AY804033
<i>Astyanax</i>	AY804025
<i>Brycon</i>	AY804046
<i>Bryconamericus</i>	AY804048
<i>Bryconops</i>	AY804049
<i>Chalceus</i>	AY804060
<i>Cheiroduon</i>	AY804057
<i>Cheirodontops</i>	AY804058
<i>Creagrutus</i>	AY804062
<i>Exodon</i>	AY804072
<i>Gephyrocharax</i>	AY804073
<i>Hemibrycon</i>	AY804079
<i>Hemigrammus</i>	AY804076
<i>Hyphessobrycon</i>	AY804080
<i>Inpaichthys</i>	AY804093
<i>Knodus</i>	AY804094
<i>Moenkhausia</i>	AY804104
<i>Mimagoniates</i>	AY804101
<i>Prodontocharax</i>	AY804109
<i>Roeboides</i>	AY804056
<i>Salminus</i>	AY804124
<i>Triportheus</i>	AY804125



O USO DE SIMULADORES DE MATERIAL DE LABORATÓRIO, EM ATIVIDADES DE EXPERIMENTAÇÃO INVESTIGATIVAS E LÚDICAS NO ENSINO MÉDIO



USE OF SIMULATORS FOR LABORATORY EQUIPMENT IN ACTIVITY OF INVESTIGATIVE PLAYFUL EXPERIMENTATION IN SECONDARY SCHOOLS

OLIVEIRA, N. 1.*; BENEDETI, F. E. 2.; FIORUCCI, A. R. 3.; BENEDETTI, L. P. dos S. 4.; BELOTO, M. R. M. de O. 5

1,2,3,4. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul – UEMS, Curso de Química, Cidade Universitária de Dourados - Caixa postal 351 - CEP: 79804-970, Dourados - MS, Brasil
(fone: +55 67 3902 2651; fax: +55 67 3902 2364)

1,2,3,5. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul – UEMS, CInAM, Cidade Universitária de Dourados - Caixa postal 351 - CEP: 79804-970, Dourados - MS, Brasil
(fone: +55 67 3902 2652; fax: +55 67 3902 2364)

*

Received 07 January 2011; received in revised form 09 May 2011; accepted 2 July 2011

RESUMO

Este artigo relata a construção e o uso de simuladores de materiais de laboratório em atividades de experimentação simples, usando material e reagente alternativo que, além de não interferir residualmente no meio ambiente, não oferecem riscos aos alunos na sua manipulação, podendo essas atividades serem desenvolvidas, principalmente, em escolas que não contam com um laboratório. Os simuladores atenderam perfeitamente aos propósitos esperados nas atividades, demonstrando que podem vir a ser um excelente recurso didático. O tempo de 50 minutos foi suficiente para desenvolver cada atividade, sendo a sala de aula o espaço físico para a sua realização. A princípio foi apresentada uma situação problema para os alunos, que foram incentivados a formular e discutir suas hipóteses. No decorrer das atividades foi possível fazer com que os alunos pudessem desconstruir idéias de senso comum relacionados aos temas discutidos (ácido, base, separação de misturas, entre outros) reconstruindo-as a partir do senso científico. A reconstrução aconteceu em clima descontraído onde os erros foram corrigidos sem constrangimentos. Os significados não foram impostos e sim, negociados, construídos por todos. Alguns alunos reviram suas idéias iniciais - conhecimento equivocado que tinham sobre determinado fenômeno - acolhendo as idéias de outros alunos que melhor explicaram o fenômeno.

Palavras-chave: *manipulação; conceito científico; fenômeno*

ABSTRACT

This article relates the construction and the use of simulators of laboratory materials in activities of simple experimentation, using material and alternative reagent. Apart from not residually interfering with the environment, the manipulation of the aforementioned materials does not expose students to any risk. Thereby, such activities can be developed especially in those schools in which a laboratory is not available. The simulators perfectly responded to the expected purposes of the activities, demonstrating the possibility of becoming an excellent didactic resource. The 50 minutes period was enough to develop each individual activity; furthermore, the classroom was the physical space used for the execution of such activities. At the beginning, a study case was presented and students were encouraged to formulate and discuss their hypothesis. In the course of the activities, it was possible to bring students to deconstruct concepts of common sense related to the themes discussed – acid, base, separation of mixtures, amongst others – reconstructing them from the scientific sense. This reconstruction took place in a relaxed atmosphere in which mistakes were corrected without resulting in embarrassments. Meanings were not imposed; instead, they were built by all. Some students reconsidered their initial concepts – incorrect knowledge they had about a specific phenomenon – welcoming the ideas from other students who were better able to explain such phenomenon.

Key words: *manipulation; scientific concept; phenomenon*

INTRODUÇÃO

A atividade de experimentação constitui-se numa das partes mais atrativas do ensino de Química. Para Giordan (1999) a experimentação desperta um forte interesse entre os alunos, tanto que os leva, ludicamente, a obter uma melhor compreensão dos temas trabalhados em sala de aula. Porém, as atividades de experimentação quando são realizadas nas escolas de Ensino Médio geralmente utilizam a característica aristotélica empirista, isto é, apresentam o objetivo de demonstrar, confirmar uma teoria ou lei sem domínio do caráter investigativo. A formação de conceitos é caracterizada de uma maneira concreta, através de sensações e experimentação. Nas escolas, esses conceitos são transmitidos frequentemente de forma abstrata, em sentido vago, dificultando o seu aprendizado.

De acordo com Gil Pérez e Valdés Castro (1996) foram apontadas alternativas para que se possa realizar uma experimentação que incorpore vários aspectos da atividade científica para que ela deixe de ser uma atividade simplesmente demonstrativa e passe a ter características investigativas, com o que concordamos por acreditarmos que a experimentação investigativa permite que o aluno desenvolva capacidades intelectuais enquanto que a experimentação demonstrativa ou ilustrativa exercita quase que exclusivamente as capacidades de realização da prática e da observação.

Para melhor ilustrar a atividade de experimentação investigativa, faremos uso das palavras de Fiorentini (2004) usadas em relação à formação de futuros professores:

A experiência investigativa, (...) pode ser comparada a uma viagem na qual se sabe o ponto de partida, mas não se sabe o ponto de chegada. Representa, portanto, um empreendimento arriscado, uma aventura. É durante a viagem que acontece o processo formativo, pois à medida que vamos conhecendo fatos novos, também nos transformamos enquanto seres humanos (p, 245).

Autores como Gil Pérez e Valdés Castro (1996), Giordan (1999), Barros (2000), Campanário (2000) Figueiroa (2001), Leite (2001), Leite e Figueiroa (2004), entre outros, classificam a experimentação em dois tipos: experiências ilustra-

tivas e experiências investigativas. Podemos acrescentar, ainda, as atividades de experimentação demonstrativas e as atividades de experimentação descritivas.

Segundo Oliveira (2009)(Tabela 1), existem quatro tipos de atividades de experimentação que constam da tabela extraída de seu trabalho.

Tabela 1 Tipos de atividades de experimentação

Experimentação	Descrição
Demonstrativa	O professor é o experimentador e o sujeito principal. Cabe ao aluno a atenção e o conhecimento do material utilizado. O aluno observa, anota, desenha e classifica.
Ilustrativa	É realizada pelo aluno que manipula todo o material sob a direção do professor. Serve para comprovar ou re/descobrir leis.
Descritiva	É realizada pelo aluno sob a observação ou não do professor. O aluno entra em contato com o fenômeno.
Investigativa	É realizada pelo aluno que discute idéias, elabora hipóteses e usa da experimentação para compreender os fenômenos que ocorrem. A participação do professor é dada na mediação do conhecimento. Serve para adquirir capacidade argumentativa.

A atividade de experimentação deve permitir ao aluno uma postura ativa, sendo ele estimulado a descobrir os conceitos que envolvam os fenômenos observados na atividade; assim, faz-se necessário que os alunos formulem e discutam hipóteses para chegarem à solução de problemas.

Poucos são os professores que realizam atividades de experimentação. Para Machado e Mol (2008), dentre outros motivos, "a falta de la-

boratório também é alegação comum, mas se constata que a existência deste não garante a realização de atividades experimentais”, com o que concordamos tendo em vista que: ou o professor não tem habilidade para a tarefa, ou não tem tempo para prepará-la, ou exige a presença de um técnico para executá-la, entre outros aspectos.

Considerando estes fatores, pensamos que a importância da atividade não está em quem vai prepará-la e sim, em quem irá dela participar. Assim, a participação ativa do aluno no desenvolvimento da atividade é de suma importância, ou seja, é nele que deve estar focado toda a observação e, é nesse momento que o professor passa a ser um mediador, com o objetivo de propiciar as discussões que levem à formulação de hipóteses e de suas reformulações, incentivando os alunos a compreenderem os conceitos envolvidos na atividade.

O uso de material alternativo constitui-se em mais um subsídio para o professor na realização de atividades de experimentação em sala de aula. O professor pode utilizar protótipos/simuladores, construídos a partir de material alternativo, em atividades de experimentação, sem perda apreciável da qualidade dos resultados alcançados, desde que para fins didáticos. Dessa forma uma garrafa de Poli Tereftalato de Etileno (PET) serve para a construção de um protótipo/simulador de um funil de decantação; um béquer; com uma mangueira transparente interna, um condensador; dentre outras aplicações que pode ser usado em uma atividade de experimentação que permita melhorar a aprendizagem da Química ministrada no Ensino Médio.

Muitos pesquisadores têm desenvolvido propostas de atividades de experimentação com o uso de material alternativo (Valadares, 2001; Marconato *et al.*, 2004; Teófilo *et al.*, 2002; Oliveira e Soares, 2009; Simoni e Tubino, 2002; Guimarães *et al.*, 2000).

A atribuição de novos significados, a relação das características lúdicas com a experimentação, proposta primordial deste trabalho, se revela nos Níveis de Interação Entre Jogo e Jogador, apresentados por Soares (2008) em seu livro, isto é, a manipulação efetiva de protótipos, de brinquedos, de materiais com novos significados.

A manipulação na construção e no uso de um simulador propicia momentos de ações cognitivas proporcionados pela imaginação e o en-

cantamento, quando trabalhados em situações de atividades investigativas, sejam elas teóricas ou não. Dessa forma a manipulação que se faz presente nos jogos, não parece ser diferente do tipo de manipulação que se faz durante a experimentação. O brinquedo/simulador é manipulado da mesma forma e com os mesmos significados tanto no jogo quanto na experimentação. Tais formas consideram o cuidado, o carinho, entre outras relações específicas de aspectos do manuseio (Oliveira e Soares, 2009).

Segundo Oliveira e Soares (2009), a manipulação do material de laboratório, seja equipamento ou reagente, é que torna a atividade interessante ao aluno. Quando realizada com material alternativo o aluno se sente como se estivesse “brincando”, momento em que está dando uma nova significação ao objeto que tem em suas mãos.

Durante a manipulação do material alternativo que fazem parte do seu cotidiano, o aluno se apropria de conceitos abstratos. Por exemplo, um objeto só é considerado **grande** se comparado com outros **menores**. A partir da compreensão de conceitos de tamanho, forma, cor, espessura é que ele vai desenvolvendo seu raciocínio lógico, o mesmo para o conceito de sólido, líquido e gasoso e, na atividade descrita nesse artigo, os conceitos de ácido, base e neutralização.

Conhecendo as qualidades dos objetos, e das substâncias, o aluno começa a compará-los e assim os relacionam com os diversos materiais ou reagentes de laboratórios com os quais já teve contato visual, em livros didáticos, diversas mídias, revistas, jornais, laboratórios de ciências da escola (quando existente) entre outros, passando a construir os conceitos científicos sobre os mesmos. Portanto, o material alternativo (equipamento ou substâncias) possibilita uma efetiva manipulação pelo aluno, além de propiciar, no caso proposto, a construção da bureta alternativa e o uso de substância ácidas e básicas do seu cotidiano.

Vários pesquisadores creditam que o aluno gosta da atividade de experimentação por que ela é divertida. Na realidade, observamos que a atividade de experimentação não é divertida por si só, a diversão está na manipulação do brinquedo que é o simulador e que se assemelha ao equipamento ausente com o qual o aluno realiza a atividade. O equipamento/brinquedo é uma criação do aluno, quando construído com material alternativo ou com material de baixo custo. É o aluno quem dá ao brinquedo as funções que ele

necessita que o brinquedo desenvolva durante a tarefa. É também a atitude lúdica que proporciona certo grau de ludicidade à atividade de experimentação. Se a atividade de experimentação for tediosa, ela ainda pode ser salva pela atitude lúdica, tanto do aluno, quanto do professor.

Outra importância na construção e manipulação de um simulador está na sua funcionalidade. O aluno precisa trabalhar os seus conhecimentos teóricos para garantir que ele funcione. A participação do aluno é a parte mais importante dessa atividade; é na sua realização pelos alunos que haverá a manipulação e a discussão dos fenômenos que ocorrem durante a atividade. Sem a sua interação os conceitos químicos ficam mais difíceis de serem trabalhados. O aluno pode anotar todas as observações quando não participa ativamente da atividade, mas, não saberá explicar os conceitos ali envolvidos.

Segundo Piaget (1975), a manipulação de objetos pode trazer habilidades manuais aos aprendizes que se relacionam com sua estrutura de aprendizado. Por isso, quando insistimos na manipulação, o fazemos por dois aspectos: 1) aumenta-se sobremaneira o ludismo e a ludicidade da atividade; 2) desenvolve-se a habilidade manual do aprendiz. A consequência é o aumento do interesse, o que traz motivação e facilita o desenvolvimento de aspectos cognitivos. Se a atividade de experimentação é realizada pelo professor ou técnico de laboratório (demonstrativa) ou ainda por um aluno seguindo um roteiro pré-estabelecido (ilustrativa) na qual o material de laboratório já se encontra pronto para ser usado, não há a manipulação (interação com o equipamento/brinquedo) ou a construção desse material, então não ocorre a ludicidade.

Nota-se novamente, a questão relacionada ao primeiro e terceiro níveis de interação, segundo Soares (2008), o que nos leva a acreditar que a ludicidade está fortemente ligada à manipulação que os alunos fazem na construção, montagem e utilização dos objetos nas atividades de experimentação, sejam eles alternativos ou não.

Outro aspecto presente nas atividades que tem estreita relação com os jogos é a própria manipulação do equipamento pelos alunos. Alguns têm mais facilidades de manuseio do que outros, o que não impede a interação no grupo. No manuseio de brinquedos em situações de jogo, tais comportamentos também são observados, onde algumas crianças e adolescentes apresentam mais habilidades manuais do que

outras (Chateau, 1987).

A reação de um ácido e uma base é um procedimento realizado principalmente para classificar os diferentes tipos de sais, no caso o sal neutro. É um procedimento relativamente simples que pode ser empregado no ensino médio para contextualizar análises químicas realizadas em laboratórios para controle de qualidade. Nesse procedimento o uso de indicadores é importante para se observar, através da mudança de cor, o momento em que se chega à neutralização do ácido ou da base. O indicador é composto por um par ácido/base conjugado cujo ácido apresenta uma coloração e a base outra. Este indicador deve possuir uma coloração intensa para uma das espécies, a fim de facilitar a visualização em soluções diluídas.

Experimentalmente, uma titulação volumétrica consiste em acrescentar lenta e progressivamente, com o uso de uma bureta, uma solução de concentração conhecida de ácido ou base a uma solução de concentração desconhecida (de base ou ácido), detectando com a variação da coloração de um indicador o ponto de neutralização. O pH ou pOH, próximo ao ponto de equivalência muda rapidamente com a adição de pequenas quantidades de titulante; assim, uma nítida mudança de cor fornece uma indicação clara do ponto de equivalência (Silva, 2001). De tal forma, a mesma atividade serve para demonstrar a formação de um sal neutro, o que foi feito na sala de aula com os alunos utilizando-se reagentes alternativos (vinagre e solução de cal) e material alternativo na construção da bureta, suporte universal e béquer.

MÉTODOS:

O trabalho foi realizado nas escolas estaduais "Vilmar Vieira Matos" e "Antonio da Silveira Capilé" na cidade de Dourados-MS e teve a participação de cerca de 270 alunos de diferentes séries e períodos, do ensino médio.

Para garantir a análise que conduziram as discussões no sentido de se obter os resultados e a elaboração de nossos resultados e de nossas conclusões, todas as atividades foram filmadas, além de serem realizadas as devidas anotações em diário de campo.

Ao entrar na sala de aula, o mediador colocou sobre a mesa do professor uma caixa contendo vários apetrechos, tais como: mangueiras, arames, garrafas, copos, barbante, seringas hipodérmicas, balões de festa, pregos, martelo, ali-

cate, tesoura, massa epóxi, vinagre, cal, madeira, entre outros. A seguir, pediu aos alunos a formação de grupos de 4 (quatro) participantes, em torno de 2 (duas) carteiras. Os alunos agruparam-se segundo suas preferências, sem a intervenção do mediador.

Ao início da atividade de neutralização, o mediador solicitou que os alunos falassem o que sabiam sobre ácidos, bases e o tema “neutralização”. Os alunos, em seus grupos, ou entre os demais grupos elaboraram e discutiram vários significados e teorias do que entendiam sobre o assunto, bem como apresentaram vários exemplos de ácidos e bases, inclusive alguns presentes no seu cotidiano. Ao que foi perguntado: Como proceder para realizar a neutralização de um determinado ácido ou base? Qual o material necessário para a sua realização? É possível a realização com material e reagente alternativos? Durante as discussões que aconteceram, os questionamentos feitos pelos alunos foram respondidos com outros questionamentos no sentido de que eles formassem e discutissem novas hipóteses que resolvessem as questões propostas.

O método aplicado (situação problema), leva em consideração as palavras Libâneo ao citar que:

“O professor não apenas transmite uma informação ou faz perguntas, mas também ouve os alunos. Deve dar-lhes atenção e cuidar para que aprendam a expressar-se, a expor opiniões e dar respostas. O trabalho docente nunca é unidirecional. As respostas e as opiniões dos alunos mostram como eles estão reagindo à atuação do professor, às dificuldades que encontram na assimilação dos conhecimentos. Servem também para diagnosticar as causas que dão origem a essas dificuldades.” (1994, p.250)

Ao final da discussão, foi apresentado aos alunos uma solução de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , obtida pela mistura de uma colher de cal viva, adquirida em lojas de material de construção, adicionada em dois litros de água, e, uma solução ácida obtida a partir do vinagre caseiro incolor, no caso, o vinagre de álcool.

A definição, o processo de neutralização, bem como o material de laboratório para os procedimentos foram propostas que surgiram durante as discussões que se constituíram como parte da estratégia a que chegaram os alunos. Com a proposta do uso de um indicador para a neutralização, fez-se o seguinte questionamento: Qual a

função do indicador na estequiometria da reação de neutralização? Nova discussão é estimulada pelo mediador e os alunos chegam a conclusão que devem usar um indicador para o ácido ou para a base para controlar o momento em que acontece a neutralização (viragem). O indicador apontado pelos alunos foi a fenolftaleína. O mediador aceita e pergunta: como proceder ao experimento?

Foi usado como equipamento o material construído anteriormente, na atividade de separação da mistura de água e óleo, o balão de decantação, pelo fato de os alunos encontrarem algumas similaridades entre o balão de decantação e a bureta, provavelmente por ambas terem o controle de vazão de líquidos. A figura 1 ilustra o desenvolvimento da atividade de neutralização executada pelos alunos.



Figura 1. Atividade de neutralização.

A atribuição de novos significados aos objetos com os quais o aluno interage tem relação com objetos vistos anteriormente. Os alunos atribuem aos simuladores a serem construídos ou utilizados as mesmas propriedades ou funções dos equipamentos já vistos ou utilizados (Soares, 2008).

Ao final da atividade, os alunos perguntaram se a neutralização era o mesmo que a titulação. Foi esclarecido que não. Para a titulação, os resultados careceriam de precisão em suas medidas volumétricas, daí o uso da bureta, simulada pelo equipamento utilizado por eles, e o conhecimento de uma das concentrações. Para a neutralização, não se teve a preocupação quanto às concentrações e nem com as medidas de volumes utilizadas na reação.

MATERIAIS:

- Estilete
- Caneta Pilot - Marcador Permanente Ponta Média 2.0 mm.
- Mangueira de plástico transparente com 1 cm de diâmetro interno e 60 cm de comprimento;
- Madeiras para construção do simulador do suporte universal;
- Fio de cobre (100 cm de comprimento) para a construção do suporte;
- Conjunto “equipo de soro” de uso médico-hospitalar, utilizado na aplicação de soro, via endovenosa;
- Copos plásticos transparentes 200 mL (de preferência o mais rígido possível);
- Seringa hipodérmica de 1, 5, 10 e de 20 mL;
- Cola tipo massa epoxi;
- Solução de vinagre branco comercial;
- Cal “virgem” ou “viva” encontrado em casa de material de construção;
- Solução indicadora de fenolftaleína (o extrato de repolho roxo pode ser utilizado como indicador alternativo).

PROCEDIMENTOS

Preparação da solução de cal $[Ca(OH)_2]$, hidróxido de cálcio:

Em uma garrafa PET transparente de volume igual a dois litros, contendo cerca do volume da garrafa, adicionou-se 1 colher de sopa cheia de cal. A seguir, a garrafa, depois de tampada, foi agitada para que a cal adicionada se dissolvesse. Pela decantação, separou-se a solução de cal obtida (parte incolor da mistura) da cal sedimentada.

Preparação da solução indicadora de fenolftaleína:

Em um copo contendo 100 mL de álcool etílico a 96°GL (o volume de álcool pode ser obtido através de uma seringa hipodérmica), adicionou-se 1g de fenolftaleína. A solução foi agitada por cerca de cinco minutos. Se, após a decantação, a solução apresentar sedimentos, deve ser feita a sua filtração. A solução deve ser acondicionada em um frasco (opaco) com conta-gotas e conservada em lugar fresco, de preferência na geladeira.

Preparação da solução indicadora alternativa (extrato de repolho roxo):

Colocou-se cerca de quatro folhas de repolho roxo em uma vasilha adicionando-se água até cobri-las. A seguir, a vasilha foi levada ao fogo até que a fervura reduziu o volume de água à metade do volume inicial. Após o seu resfriamento, a solução foi passada por um coador (filtro de papel usado para coar café, por exemplo) e guardada na geladeira até a sua utilização. De preferência, a solução de repolho roxo deve ser feita pouco tempo antes de ser usada. Ela se deteriora em cerca de dois a três dias.

Montagem do suporte universal alternativo:

Com o fio de cobre (100 cm), foi feito um aro com cerca de 10 cm de diâmetro que foi fixado, com o uso de pregos ou grampos, a um pedaço de madeira de medidas 20 cm x 20 cm x 1 cm. Segurando-se o aro fixo na madeira, o restante do fio de cobre foi levantado em um ângulo de 90° (noventa graus) (Figura 2).



Figura 2. Suporte universal alternativo.

Montagem da bureta alternativa:

A seringa de 5 mL foi cortada a 1 cm acima da parte de baixo onde se encaixa a agulha (Figura 3).



Figura 3. Cortando a seringa.

A mangueira de plástico transparente com 1 cm de diâmetro interno e 60 cm de comprimento foi colada no interior da parte menor da seringa que foi cortada (Figura 4).



Figura 4. Colando a mangueira à seringa

A mangueira do equipo de soro foi cortada próxima a entrada do controlador da vazão, e fixada na ponta da seringa que foi cortada na etapa anterior. O tamanho da mangueira, a partir da saída do controlador de vazão deve ter cerca de 5 cm. (Figura 5)



Figura 5. Colagem do equipo de soro.

A bureta alternativa foi fixada ao suporte confeccionado e, com o uso da seringa de 1 mL, adicionou-se partes iguais de 1 mL de água, marcando-se na bureta o volume indicado em cada adição. Ao final, enumerou-se, a partir da base para o alto da bureta, os números de 50 a 0.



Figura 6. Bureta alternativa.

f) Montagem do béquer alternativo:

Para a graduação do copo de plástico transparente, simulador do béquer, procedeu-se da mesma forma que se procedeu para a graduação da bureta, usando-se, agora, a seringa de 10 mL.

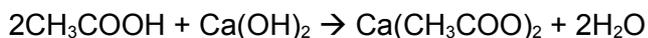
DESENVOLVIMENTO DA ATIVIDADE:

Reação de Neutralização do vinagre com solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

Para a reação de neutralização propostas pelos alunos, foram adotados, a partir das discussões, os seguintes procedimentos:

- a bureta foi fixada ao suporte universal previamente confeccionado (figura 6).
- Foi adicionado à bureta 50 mL de vinagre.
- No béquer foram adicionados 30 mL da solução de hidróxido de cálcio.
- No béquer foram adicionadas 20 gotas de indicador, no caso a fenolftaleína, que apresentou a cor rósea.
- Para dar início à reação, foi aberta a vazão da bureta, deixando-se cair sobre a solução de hidróxido, no béquer, o vinagre contido na bureta.
- O béquer foi agitado até a "viragem" (ponto final da reação que fica próximo ao ponto de

equivalência em que o pH = 7), mudança da cor rósea no béquer para a incolor. Obtendo-se o sal acetato de cálcio, proveniente da reação do ácido acético (CH₃COOH) contido no vinagre + Ca(OH)₂ (proveniente da solução de cal), de acordo com a equação abaixo:



RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na análise das filmagens foram observados os seguintes diálogos, logo após os alunos serem questionados de como procederiam para processar a neutralização:

Aluna 1: “mistura ué, é só misturar e pronto”; “isso mesmo”. Mediador: A mistura ficará neutra? Alunos: “Vai ué, quando mistura ácido e base, não dá sal e água?”..., “é!!!”, “porque?”, “sei não como é que a gente vai saber se não está ácido ou base”, “é mesmo!!!”

(Filme 171 (04:56 a 14:43))

Alunos: “coloca o indicador na base, ela fica rosa. Depois pinga o ácido na base até ela ficar branca”, “e como vamos parar de pingar o ácido?”, “é só usar o negocinho que nós usou na decantação, fecha a torneirinha e pronto”. A analogia feita pelos alunos refere-se ao balão de decantação que eles montaram para a separação da mistura de água e óleo, trabalhada anteriormente em outro momento

(Filme 171 (17:56 a 22:03))

Alunos: “olha que legal está ficando cor-de-rosa!!!”, “é parece que um fiozinho rosa está descendo na água”... “olha, olha ficou branco”, “fecha, fecha”, “professor, professor acabou”.

(Filme 172 (12:56 a 14:33))

Ao final da atividade alguns alunos perguntaram se a reação de neutralização era o mesmo que titulação. Após algumas discussões e formulação de hipóteses feitas pelos alunos ficou claro que para a titulação os resultados careceriam de precisão em suas medidas volumétricas, daí o uso da bureta, simulada pelo equipamento utilizado por eles, e o conhecimento de uma das concentrações. Para a neutralização não se teve a preocupação quanto às concentrações e nem com as medidas de volumes utilizadas na reação, ficando claro que com o conhecimento da quantidade de ácido acético contido no vinagre, pode-se encontrar a concentração da

solução de hidróxido de cálcio usada na atividade.

Na discussão da mudança de cor do indicador, foram feitos, ainda, mais dois questionamentos aos alunos: Qual a diferença entre o ponto de equivalência e o de viragem? Qual é o valor estipulado pela legislação brasileira para a concentração de ácido acético no vinagre? Nas discussões que se seguiram ficou esclarecido o conceito de ponto de equivalência e a zona de viragem de um determinado indicador e, também, que os indicadores têm faixas de viragem específicas e que diferem do ponto de equivalência, porém estão próximas a este.

CONCLUSÕES:

Da discussão dos resultados, concluiu-se que a utilização de materiais alternativos em atividades de experimentação, como a reação de neutralização do ácido acético presente no vinagre, pelo hidróxido de cálcio, na solução de água de cal, é um experimento passível de execução no Ensino Médio, obtendo-se bons resultados, já que, posteriormente, no laboratório da UEMS, a reação de neutralização dos reagentes alternativos utilizados foi realizada com material técnico de laboratório, suporte universal, bureta de 50 mL e béquer de 250 mL e não foram observados, macroscopicamente, resultados diferentes.

Na questão pedagógica, a atividade de experimentação, quando investigativa, é de grande valia para a construção coletiva dos conceitos que envolvem os fenômenos observados. A atividade é precedida de questionamento e não por roteiros ou procedimentos experimentais. Os conceitos de senso comum, como os observados durante a formulação e discussão das hipóteses para as respostas aos questionamentos do mediador relacionados aos conceitos de separação de misturas, ácido, base, neutralização, indicador, entre outros, observados também nos diálogos transcritos nos resultados e discussões, são desconstruídos sem constrangimentos sendo, em seguida, reconstruídos cientificamente, pelos demais alunos. Os significados/conceitos não são impostos e sim, negociados, construídos por todos.

Na atividade de experimentação investigativa o aluno é estimulado a propor soluções, procedimentos, definir conceitos, entre outras ações. Ao final da atividade os alunos não des-

crevem apenas o roteiro e os fenômenos que ocorrem. Eles vão além, são capazes de explicar os fenômenos observados.

É importante que o professor discuta com seus alunos que os simuladores confeccionados como a bureta, por exemplo, podem ter o seu uso em atividades de ensino. Para outras atividades, o ideal deve ser o uso do material técnico que são mais confiáveis em termos de exatidão e reprodutibilidade.

AGRADECIMENTOS:

Às Escolas Estaduais “Vilmar Vieira Matos” e “Antonio da Silveira Capilé” e aos seus alunos na participação das atividades realizadas no projeto. À Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - UEMS e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa PIBIC/UEMS/CNPq.

REFERÊNCIAS

1. BARROS, S. G. (2000). *Qué hacemos habitualmente em las actividades prácticas? Como podemos mejorarlas.* En M. SEQUEIRA, L. DOURADO, M. T. VILÇA, J. L. SILVA, A. S. AFONSO y J. M. BAPTISTA (Orgs.). *Trabalho prático e experimental na educação em ciências.* Braga: Universidade do Minho.
2. CAMPANÁRIO, Juan Miguel *El desarrollo de la metacognición en el aprendizaje de las ciencias: Estrategias para el profesor y actividades orientadas al alumno.* Enseñanza de las Ciencias. (2000)
3. FIGUEIROA, A. (2001). *Actividades laboratoriais e educação em ciências: Um estudo com manuais escolares de ciências da natureza do 5º ano de escolaridade e respectivos autores.* Tese (mestrado) — Universidade do Minho, Braga.
4. CHATEAU, Jean. *O jogo e a criança,* São Paulo, Ed Summus, 1987.
5. FIORENTINI, Dario. *A Didática e a Prática de Ensino mediadas pela investigação sobre a prática.* In ROMANOWSKI, Joanna; MARTINS, Pura Lucia O.; JUNQUEIRA, Sérgio R.A. (Orgs.). *Conhecimento Local e Conhecimento Universal: pesquisa, didática e ação docente.* Curitiba: Champagnat. 2004, p.243-257.
6. GIL-PÉREZ, D. & VALDÉS CASTRO, P. *La Orientación de las Prácticas de Laboratorio como Investigación: Un Ejemplo Ilustrativo.* Enseñanza de las Ciencias, vol. 14, n 2, 1996, .p. 155–163.
7. GIORDAN, M. *O papel da Experimentação no ensino de ciências.* Química Nova na Escola, n. 10, p. 43-49, 1999
8. GUIMARÃES, P. I. C.; OLIVEIRA, R. E. C. e ABREU, R. G. de. *Extraindo óleos essenciais de plantas.* Química Nova na Escola, n. 11, p. 45-46, 2000.
9. LEITE, L. (2001). *Contributos para uma utilização mais fundamentada do trabalho laboratorial no ensino das ciências.* En *Cadernos Didáticos de Ciências*, Volume 1.Lisboa: Ministério da Educação, Departamento do Ensino Secundário.
10. LEITE, L.; FIGUEIROA, A. (2004). *Las actividades de laboratorio y la explicación científica en los manuales escolares de ciencias.* Alambique — Didáctica de las Ciencias Experimentales, 39, pp. 20-30.
11. LIBÂNEO, J. C.. *Didática.* São Paulo: Cortez, 1994.
12. MACHADO Patrícia F. L. & MOL, G. S., *Experimentando química com segurança,* Rev. Química Nova na Escola N°27, p.57-60, fev/2008
13. MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. & PEDRO, R. J. *Solução-tampão: uma proposta experimental usando materiais de baixo custo.* Química Nova na Escola, n. 20, p. 59-62, 2004.
14. OLIVEIRA, N. 2009. *Atividades de Experimentação Investigativas Lúdicas no Ensino de Química: Um estudo de caso.* Tese (doutorado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia - GO, 147 p.
15. OLIVEIRA, N. e SOARES, M. H. F. B. *As atividades de experimentação e suas interações com a ludicidade.* Ciência e Educação, submetido, 2009.
16. PIAGET, Jean. *A Formação do Símbolo na Criança: imitação, jogo e sonho, imagem e representação.* Tradução: Álvaro Cabral e Cristiano Monteiro Oiticica. 2ª edição. RJ: Zahar, 1975.
17. SILVA, E. O. *Explorando as bases matemáticas da volumetria: uma proposta didática.* Química Nova na Escola, n. 13, p. 13-17, 2001.
18. SIMONI, J. A. e TUBINO, M. *Chafariz de amônia com materiais do dia-a-dia: uma*

causa inicial... Quantos efeitos? Química Nova na Escola, n. 16, p. 45-49, **2002**.

19. SOARES, M.H.F.B. *Jogos para o Ensino de Química*. Ed.Ex Libris. Guarapari – ES. **2008**.
20. TEÓFILO, R. F.; BRAATHEN, P. C. & RUBINGER, M. M. M. *Reação relógio iodo/iodo com material alternativo de baixo custo e fácil aquisição*. Química Nova na Escola, n. 16, p. 41-44, **2002**.
21. VALADARES, E. C. *Propostas de experimentos de baixo custo centradas no aluno e na comunidade*. Química Nova na Escola, n. 13, p. 38-40, **2001**.

Para saber mais

1. SOUZA, M. P.; MERÇON, F.; SANTOS, N.; REPELLO, C. N. & AYRES, A. C. S. *Titulando 2004: um software para o ensino de Química*. Química Nova na Escola, n. 22, p. 35-37, **2005**.
2. A respeito da legislação que regula a produção e comercialização de vinagre (Lei nº 5.823, de 14 de novembro de 1972), acessar o endereço: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=189>



IMPORTÂNCIA DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL NO CONTEXTO ESCOLAR

IMPORTANCE OF ENVIRONMENTAL EDUCATION IN THE SCHOOL CONTEXT



SILVA, André Leandro^{1*}; BARBOSA, Roberta Chaiene Almeida²; FILHO, Paulo Anastácio Lira³; MEDEIROS, Joyce Emanuele⁴; LIRA, Roberta Trindade Martins⁵

^{1,2,3,4} Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, Campus de Pombal. Rua Jairo Vieira Feitosa, S/N, Bairro dos Pereiros, CEP: 58.840-000.

⁵ Faculdade Integradas de Patos, Pós-graduação em Educação Ambiental. Rua Horácio Nóbrega - Belo Horizonte
Patos - PB, 58704-000

* e-mail: andrels@ccta.ufcg.edu.br

Received 07 December 2010; received in revised form 07 July 2011; accepted 15 July 2011

RESUMO

Educação ambiental é uma proposta pedagógica voltada para a formação de indivíduos capazes de compreender o meio ambiente em que estão inseridos, manejando-o de forma consciente. O objetivo deste estudo foi avaliar a aplicabilidade da Educação Ambiental na Escola Estadual Arruda Câmara na cidade de Pombal - PB, observando os principais meios utilizados e a frequência com que a questão ambiental é tratada em sala de aula, além da formação dos docentes e o nível de conhecimento dos discentes sobre a temática. A população foi composta por 20% dos alunos e 20% dos professores da escola, o que corresponde a 200 alunos e 10 professores. Os resultados mostraram que 82% dos alunos reconhecem que a temática ambiental é abordada principalmente pelas disciplinas de Ciências/Biologia e Geografia, assim percebe-se que a educação ambiental não é tratada de forma interdisciplinar. Outro ponto discutido foi o fato de apenas 30% dos professores terem algum tipo de capacitação sobre a Educação Ambiental. Quanto à inclusão da disciplina Educação Ambiental no currículo da escola, 93% dos alunos e 90% dos professores são a favor da criação dessa matéria, estando em desacordo com os Parâmetros Curriculares Nacionais e documentos oficiais, que tratam a Educação Ambiental como tema transversal.

Palavras-chave: *interdisciplinaridade, currículo escolar, educação ambiental.*

ABSTRACT

Environmental Education is a pedagogical proposal directed to the individuals' formation able to understand the environment which they live in, managing it consciously. This study aimed to evaluate the applicability of the Environmental Education in Arruda Câmara School in Pombal City - PB, looking on the principal means used and the frequency which the environmental issue is addressed in the classroom, besides teachers training and the students' level of knowledge on the topic. The population was composed of 20% of students and 20% of teachers from the school, which corresponds to 200 students and 10 teachers. The results have showed that 82% of students recognize that environmental theme has been studied in classes of Science/Biology and Geography showing that environmental education is not treated in an interdisciplinary way for all subjects. Another point is related to the fact that only 30% of teachers have some sort of training on environmental education. Regarding the inclusion of environmental education in school curriculum, 93% of students and 90% of teachers agree about the creation of the new subject, even though this is in disagreement with the National Curriculum Parameters and other official documents, which deal with Environmental Education as a cross theme.

Keywords: *interdisciplinarity, school curriculum, environmental education.*

INTRODUÇÃO

Educação Ambiental – EA, é uma proposta pedagógica voltada para a formação de cidadãos críticos, que sejam capazes de relacionar-se com o meio ambiente sem prejudicá-lo, buscando soluções para os problemas já existentes. A Educação Ambiental surgiu da necessidade de mudar atitudes em relação ao meio ambiente e de se aprender a conviver com um ambiente já muito degradado. Ela surgiu efetivamente na década de 60 junto com outros movimentos sociais da época como: das feministas, dos *hippies*, dos ambientalistas, entre outros (SOUZA, 2007). No mundo, passou a ter maior destaque após a Conferência da ONU sobre o Ambiente Humano – Conferência de Estocolmo (Suécia) - no ano de 1972. No Brasil, ganhou ênfase na década de 90 quando foram realizados vários encontros estaduais sobre o assunto. (DIAS, 2004).

No contexto escolar, de acordo com os Parâmetros Curriculares Nacionais (PCNs), a EA deve ser incluída no currículo como tema transversal, ou seja, podendo ser trabalhada em diferentes disciplinas, os PCNs (2001) ainda destacam a “educação como elemento indispensável para a transformação da consciência ambiental”, portanto, de grande importância para a preservação do meio ambiente e instrumento eficiente para se chegar a tão sonhada sustentabilidade.

O presente trabalho teve como objetivo estudar como está sendo abordada a educação ambiental na Escola Estadual de Ensino Fundamental e Médio Arruda Câmara do município de Pombal – PB, observando como ocorre a inclusão dessa temática nas aulas das várias disciplinas, levando em conta os meios utilizados pelos educadores e a formação dos mesmos, além dos conhecimentos dos alunos sobre o assunto.

Considerando a relevância da Educação Ambiental como ferramenta de mudanças nas relações do homem/natureza e para a formação de cidadãos críticos, capazes de interferir no ambiente de forma positiva, esse trabalho vem contribuir na identificação dos avanços e possíveis falhas na implementação da Educação Ambiental, no sentido de ajudar a escola a promover uma educação ambiental que possa atingir seu objetivo: a formação de sujeitos conscientes.

DESENVOLVIMENTO

Educação Ambiental pode ser definida como a educação voltada para a formação de indivíduos capazes de compreender o meio ambiente em que estão inseridos manejando-o de forma consciente. Pode ser definida ainda, como um processo de formação e informação orientado para o desenvolvimento da consciência crítica sobre as questões ambientais, e de atividades que levem à participação das comunidades na preservação do equilíbrio ambiental. (CONAMA apud ADAMS, 2005).

A Educação Ambiental capacitará os indivíduos para lidar com os muitos problemas ambientais existentes, o que foi enfatizado por Camargo (org. 1999) ao dizer que a educação ambiental serve para “preparar o indivíduo para manejar um meio ambiente em crescente deterioração”.

A Educação Ambiental contribuirá para a convivência harmônica do homem com o meio ambiente. Segundo Mellowes (1972), apud Dias (2004) EA seria: (...) um processo no qual deveria ocorrer o desenvolvimento progressivo de um senso de preocupação com o meio ambiente, baseado em um completo e sensível entendimento de relação do homem com o meio ambiente a sua volta.

O art. 1º, Lei Federal nº 9.795, de 27/04/1999 define a Educação Ambiental como: (...) os processos por meio dos quais o indivíduo e a coletividade constroem valores sociais, conhecimentos, habilidades, atitudes e competências voltadas para a conservação do meio ambiente, bem de uso comum do povo, essencial à sadia qualidade de vida e sua sustentabilidade.

O conceito de Educação Ambiental varia em interpretações, de acordo com cada contexto, conforme a influência e vivência de cada um, mas em todos visualiza-se a preocupação com a preservação do meio ambiente. Como qualquer processo de educação o objetivo da Educação Ambiental é conscientizar e formar toda sociedade. Partindo desse princípio a Educação Ambiental é dividida em: Educação Ambiental formal e Educação Ambiental não-formal (MARCATTO, 2002). Segundo o autor supracitado, a educação formal envolve estudantes em geral, desde a educação infantil até a fundamental, média e universitária, além de professores e demais profissionais envolvidos em cursos de treinamento em Educação

Ambiental.

Entende-se por Educação Ambiental não-formal as ações e práticas educativas voltadas à sensibilização da coletividade sobre as questões ambientais e à sua organização e participação na defesa da qualidade do meio ambiente (art. 13º, Lei Federal nº 9.795, de 27/04/1999). Dirige-se ao público em geral, ou à sociedade. É veiculada por meios de comunicação de massa, ou seja, é realizada em outros ambientes que não sejam instituições de ensino, atualmente, é de grande importância para a conscientização e sensibilização da população, pois abrange desde indivíduos que estão inseridos no processo formal como também os que não estão.

Segundo Souza (2007), a preocupação com os problemas ambientais remonta a antigas civilizações orientais e da Grécia Clássica, as quais já estudavam a relação do homem com o ambiente. Ao longo do tempo diversos estudos sobre o nosso planeta e as relações do homem com o mesmo foram realizados, mostrando os malefícios causados pela exploração indevida do ambiente e a preocupação de todos em buscar soluções para os problemas ambientais existentes e em proteger o meio ambiente.

Em 1972, estimulado pela repercussão do Relatório *The limits of Growth* (Os limites do Crescimento Econômico) do Clube de Roma, associação na qual eram discutidos a crise da época e o futuro da humanidade, foi realizada a I Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano, em Estocolmo na Suécia, da qual participaram 113 países. Essa conferência é considerada o evento mais decisivo para a abordagem ambiental no mundo. Nela foi produzida a Declaração sobre o Ambiente Humano, estabeleceu-se o Plano de Ação Mundial e recomendou-se a instituição de um Programa de Educação Ambiental, que seria de grande importância para o combate à crise ambiental (DIAS, 2004).

Ainda de acordo com Dias, aconteceria, em 1977, o evento mais importante para a evolução da educação ambiental no mundo, a Conferência Intergovernamental de Educação Ambiental em Tbilisi (ex-URSS) organizada pela UNESCO com a colaboração do PNUMA. Esta é considerada o ponto culminante da primeira fase do Programa Internacional de Educação Ambiental, iniciado em 1975 em Belgrado. Nesta, definiu-se os princípios, objetivos e as características da EA, assim como as estratégias pertinentes no plano regional, nacional e

internacional.

A Educação Ambiental, no Brasil, surge no início da década de 1970, antes de sua institucionalização no governo federal que só ocorreu em 1973, com a criação da Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA). Outra conquista do movimento ambientalista brasileiro ocorreu em 1981, com a publicação da Lei nº 6.938, que dispunha sobre a Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), a qual estabelecia a necessidade da inclusão da educação ambiental em todos os níveis de ensino. Essa tendência foi fortalecida com a Constituição Federal de 1988, que estabeleceu, no inciso VI do artigo 225, “a necessidade de promover a Educação Ambiental em todos os níveis de ensino e a conscientização pública para a preservação do meio ambiente.” (BRASIL, 2007).

Em 1992, ocorreria a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (CNUMAD) no Rio de Janeiro (RIO - 92). Neste encontro, popularizou-se o conceito de desenvolvimento sustentável, e foram assinados cinco documentos, a Agenda 21, Convênio sobre a Diversidade Biológica (CDB), Convênio sobre as mudanças climáticas, Princípios para a Gestão Sustentável das Florestas, Declaração do Rio de Janeiro sobre meio ambiente e desenvolvimento, que direcionariam as discussões sobre as questões ambientais nos anos seguintes (DIAS, 2007).

Com a aprovação dos Parâmetros Curriculares Nacionais, em 1997, a Educação Ambiental passa a ser inserida no currículo escolar como um tema transversal, permeando todas as disciplinas. Em 1999, foi aprovada a Lei nº 9.795, que instituiu a Política Nacional de Educação Ambiental (PNEA), esta lei institucionaliza a EA, legaliza seus princípios e a obrigatoriedade de trabalhar o tema ambiental de forma transversal. A PNEA encontra-se em processo de implantação, porém os primeiros passos em busca da efetiva inserção da temática ambiental em ambientes de educação formal e não-formal já foram dados.

A Educação Ambiental deve estar presente no currículo escolar em todas as disciplinas, desta forma será possível analisar os temas que enfocam as relações entre a humanidade, o meio natural e as relações sociais, sem deixar de lado suas especificidades (VIEIRA, 2008).

A temática ambiental na escola deve fazer parte de todas as matérias do currículo,

não sendo, deste modo, necessária uma disciplina exclusiva para esta discussão, pois estes temas devem receber tratamento interdisciplinar devido a sua relevância social.

Nos Parâmetros Curriculares Nacionais o tema meio ambiente vai ser incluído como tema transversal: (...) os conteúdos de Meio Ambiente foram integrados às áreas, numa relação de transversalidade, de modo que impregne toda prática educativa, e, ao mesmo tempo, crie uma visão global e abrangente da questão ambiental, visualizando os aspectos físicos e históricos sociais, assim como as articulações entre a escala local e planetária desses problemas. (BRASIL, 2001).

Na prática, a Educação Ambiental, nas escolas, tem sido ligada geralmente a disciplina de Biologia, Ciências e Geografia, e outras vezes é abordada em eventos realizados pela escola em datas comemorativas, sem levantar maiores questionamentos sobre o assunto, o que descaracteriza a Educação Ambiental. Pois, seu objetivo é formar sujeitos críticos, capazes de intervir de forma positiva para solucionar os problemas ambientais.

O professor é o agente da educação e por tanto exerce grande influência na formação dos alunos. No tocante a educação ambiental, o desafio do educador é fazer com que os alunos se sintam parte integrante do meio, para que assim possam tomar atitudes que ajudem a minimizar os impactos ambientais sofridos pela natureza atualmente. Percebe-se assim, que o papel do docente é despertar a consciência crítica dos alunos, fazendo com que se tornem multiplicadores do conhecimento adquirido.

Porém, para que o educador possa desempenhar bem seu papel em relação a Educação Ambiental, faz-se necessário que haja uma formação continuada desses profissionais, pois muitas vezes este tema não é abordado de forma coerente e abrangente na graduação.

Por isso, faz-se necessária a formação adequada desses educadores, de maneira a sensibilizá-los de seu papel político-pedagógico no processo educativo, de modo a se tornarem democráticos, ativos e que possam também sensibilizar os seus educandos, para que a Educação Ambiental se realize de forma coerente na escola e perpassa para a sociedade. (SOUZA, 2007).

O que ocorre na realidade é que, por falta de conhecimento, a temática ambiental é tratada na sala de aula apenas como conteúdos voltados

para uma consciência conservacionista, e que abordam aspectos meramente naturalistas, deixando de lado o objetivo principal da Educação Ambiental, que é proporcionar ao mesmo tempo, o desenvolvimento do conhecimento e de atitudes, e habilidades que proporcionem não só a conservação do ambiente, mas também a melhoria da qualidade ambiental.

Diante da crise ambiental da atualidade, onde tanto se discute os problemas ambientais, tais como: aquecimento global, desertificação, escassez de água, entre outros tantos, se faz necessário que os indivíduos tenham um conhecimento acerca do meio ambiente e que, assim, sintam-se parte integrante do mesmo.

Para chegarmos ao sonhado desenvolvimento sustentável, “desenvolvimento que atende as necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de satisfazer as necessidades das futuras gerações” (MALHADAS, 2001), a proteção do ambiente tem que ser incorporada ao processo de desenvolvimento e não deve ser considerada isoladamente, para tanto, a Educação Ambiental é uma etapa imprescindível para formação da consciência e sensibilização ambiental, para o desenvolvimento de atitudes e condutas que favoreçam o exercício da cidadania, a preservação do ambiente e a promoção da saúde e do bem-estar do homem.

A Educação Ambiental capacita as pessoas para intervir nos problemas ambientais locais incentivando assim a participação da comunidade para desenvolver ações a fim de se evitar ou prevenir tais problemas. O conhecimento adquirido com a Educação Ambiental gera um conjunto de novas atitudes e valores sociais em relação ao interesse pela proteção e melhoramento do meio ambiente.

METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada na E. E. E. F. M. Arruda Câmara, localizada na cidade de Pombal – PB. Seu corpo docente é composto por 50 professores e o discente por aproximadamente 1000 alunos, distribuídos nos três turnos: manhã, tarde e noite. O público da escola é oriundo da zona rural e urbana do município de Pombal e de municípios vizinhos. Na escola, são ministrados os seguintes níveis de ensino: ensino fundamental, do 6º ao 9º ano; o médio, do 1º ao 3º ano e; o programa Pró-jovem Urbano.

A pesquisa foi do tipo exploratória, com aspectos qualitativos e quantitativos. Para o desenvolvimento desse trabalho, foram realizadas visitas à escola, onde foram entrevistados, de forma aleatória, 200 alunos e 10 professores, tendo sido aplicados questionários específicos para ambos os grupos, e a partir destes, coletados os dados.

Os dados coletados foram apresentados por meio de tabelas e gráficos, ao analisá-los procurou-se justificar o tema escolhido para este trabalho, apontando as metodologias e práticas utilizadas no ensino da temática nessa instituição e o nível de conhecimento dos alunos e professores em relação ao tema proposto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que há divergência entre professores e alunos com relação aos recursos utilizados para abordar a questão ambiental em sala de aula, conforme a Tabela 1.

Os alunos afirmaram que foi utilizado principalmente o livro didático, enquanto os professores apresentaram as palestras como principal meio. Outros recursos ainda foram citados, como: documentários, vídeos, jornais escritos e Internet.

No gráfico 1 visualiza-se as disciplinas que trabalham a educação ambiental, nas respostas dos alunos. 82% dos mesmos apontaram as disciplinas de Ciências/Biologia e Geografia como as que mais tratam a temática em sala de aula.

As disciplinas de Ciências/Biologia e Geografia são as que mais debatem a questão ambiental durante as aulas, por conter em seu programa conteúdos relacionados ao tema, mas a educação ambiental não deve ser restrita a estas disciplinas, segundo os PCNs (2001) os conteúdos de Meio Ambiente são integrados às diversas áreas numa relação de transversalidade, isso significa que: Cada professor, dentro da especificidade de sua área, deve adequar o tratamento dos conteúdos para contemplar o Tema Meio Ambiente, assim como os demais Temas Transversais. (PCNs, 2001).

O gráfico 2 mostra a frequência com que o tema é abordado em sala de aula. Visualiza-se que 33% dos alunos afirmaram que a frequência é mensal e 40% dos professores optaram pela alternativa outros, para a pergunta relacionada à frequência, justificando que falam do meio

ambiente quando o assunto exposto na aula permite, pois precisam cumprir o programa de conteúdos exigidos principalmente para o ensino médio, e por isso não tem como abordar os temas ambientais continuamente.

Assim como o ambiente precisa ser percebido em sua totalidade, a Educação Ambiental também necessita ser vista e praticada na sua integridade. É comum se ouvir educadores afirmarem que realizam práticas de Educação Ambiental em suas escolas, comunidades etc., porém, vê-se que são práticas aleatórias, descontinuadas e não sistematizadas. (SOUZA, 2007).

O gráfico 3 apresenta a visão dos alunos com relação a importância da Educação Ambiental para a sua formação. Perguntou-se para os alunos qual a importância da Educação Ambiental para sua formação. A grande maioria, 75%, respondeu que consideravam importante estudar o meio ambiente para entender os problemas ambientais e tornarem-se capazes de criar alternativas para solucioná-los.

O gráfico 4 ilustra que 100% dos professores consideraram importante trabalhar o meio ambiente na escola, pois acreditam que a educação ambiental contribuirá para a preservação do Planeta. Observou-se, nas justificativas dos docentes, que prevalece um sentimento preservacionista em relação ao meio ambiente, o que é confirmado por Travassos (2001) ao afirmar que muitos professores, preocupados com os problemas ambientais, acham que a educação ambiental tem que estar voltada para a formação de uma consciência conservacionista. Uma consciência, portanto, relacionada com aspectos naturalistas, que considera o espaço natural fora do meio humano.

Na avaliação do gráfico 5 foi observado que apenas 30% dos professores receberam algum tipo de capacitação sobre meio ambiente.

No gráfico 6 foi apresentado o número de alunos que consideram satisfatório os conhecimentos ambientais que possuem. Nota-se que a maioria dos alunos, ou seja, 58% consideram suficientes os conhecimentos que tem acerca do meio ambiente.

A tabela 2 expressa na avaliação de professores e alunos o desmatamento e as queimadas como sendo o problema ambiental mais sério. Assim, 50% dos professores e 38% dos alunos avaliam esses impactos como os responsáveis pela maior degradação ambiental.

Observa-se no gráfico 7 o número de

alunos e professores que consideram importante a implantação da disciplina Educação Ambiental. Visualiza-se que 93% dos alunos e 90% dos professores apoiam a implantação de uma disciplina para tratar exclusivamente da questão ambiental, o que está em desacordo com diversos documentos oficiais como os PCNs e a Política Nacional de Educação Ambiental, Lei nº 9.795 de 1999.

Segundo justificativa dos professores, a disciplina de Educação Ambiental ajudaria na conscientização ambiental dos alunos, visto que, essa tarefa não é cumprida por todas as disciplinas do currículo, como de fato deveria ser.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A proposta da Educação Ambiental é a transformação de valores e conseqüentemente de atitudes, contribuindo assim para a preservação ecológica e o desenvolvimento de sociedades ecologicamente equilibradas.

O estudo revelou que a temática ambiental é inserida nas aulas de forma aleatória, quando os conteúdos expostos permitem, não sendo realizado na escola nenhum trabalho contínuo de educação ambiental.

A maioria dos docentes não recebeu capacitação sobre o tema, o que dificulta ainda mais a inserção da Educação Ambiental como tema transversal, visto que, na escola as disciplinas que trabalham a Educação Ambiental são, principalmente, Ciências/Biologia e Geografia, e por isto posicionam-se a favor da inclusão de uma disciplina no currículo escolar que trate exclusivamente do tema o que mostra a falta de conhecimento, por parte dos mesmos sobre a legislação em vigor que trate do assunto, como também dos PCNs.

Com relação aos alunos, a maior parte considera suficientes os conhecimentos que tem acerca do meio ambiente, e também são a favor da inclusão da disciplina Educação Ambiental no currículo escolar.

O trabalho mostrou que a Educação Ambiental ainda não está implantada efetivamente na escola, e que para isto acontecer, é necessário primeiramente capacitar os profissionais da educação, dando condições para que os mesmos desenvolvam uma educação ambiental voltada para a formação de sujeitos conscientes do seu papel para com a

preservação e manutenção do Planeta.

REFERÊNCIAS

1. ADAMS, Berenice Gehlen. **O que é Educação Ambiental? - Definições de Educação Ambiental**. Projeto Apoema, 2005. Disponível em: <<http://www.apoema.com.br/definicoes.htm>>. Acesso em 07/09/2009.
2. BRASIL. Secretaria de Educação Continuada, Alfabetização e Diversidade. **Educação Ambiental: aprendizes da sustentabilidade**. Brasília: Secad/MEC, 2007.
3. _____. Secretaria de Educação Fundamental. **Parâmetros Curriculares Nacionais: terceiro e quarto ciclos: apresentação dos temas transversais**. Brasília: MEC/SEF, 2001.
4. _____. **Ministério do Meio Ambiente**. Lei nº 9795/1999. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/estruturas/eduamb/legislacao/20/legislacao18032009111654.pdf>>. Acesso em 07/09/2009
5. CAMARGO, Luiz Octávio de Lima (org.). **Perspectivas e resultados de pesquisa em educação ambiental**. São Paulo: Arte & Ciência, 1999.
6. DIAS, Genebaldo Freire. **Educação Ambiental: princípios e práticas**. 9 ed. São Paulo: Gaia, 2004.
7. DIAS, Reinaldo. **Gestão Ambiental: responsabilidade social e sustentabilidade**. 1ª ed. 2ª reimpr. São Paulo: Atlas, 2007.
8. MARCATTO, Celso. **Educação ambiental: conceitos e princípios**. Belo Horizonte: FEAM, 2002.
9. MALHADAS, Zióle Z. **Dupla Ação: conscientização e educação ambiental para a sustentabilidade**. Núcleo Interdisciplinar de Meio Ambiente e Desenvolvimento - NIMAD. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2001.
10. SOUZA, Joselma Maria Ferreira de. **Educação Ambiental no Ensino Fundamental: metodologias e dificuldades detectadas em escolas de município no**

interior da Paraíba. João Pessoa: Editora Universitária, 2007.

11. TRAVASSOS, Edson Gomes. **A educação ambiental nos currículos: dificuldades e desafios**. Revista de Biologia e Ciências da Terra. Volume 1, nº 2, 2001. Disponível em: <<http://eduep.uepb.edu.br/rbct/sumarios/pdf/e>

[ducamb.pdf](#)>. Acesso em 22/09/2009.

12. VIEIRA, Suzane da Rocha. **A Educação Ambiental e o currículo escolar**. Revista Espaço Acadêmico. Rio de Janeiro, nº 38, 2008. Disponível em: <<http://espacoacademico.com.br/083/83vieira.htm>>. Acesso em 22/09/2009.

Tabela 1. Recursos Pedagógicos Utilizados para Abordar a Educação Ambiental em Sala de Aula

	Jornais Escritos	Revistas	Livros	Documentários	Vídeos	Internet	Palestras	Total
Alunos	2%	0%	50%	11%	16%	4%	17%	100%
Professores	0%	20%	0%	20%	10%	0%	50%	100%

Fonte: Questionário aplicado

Tabela 2. Avaliação do Problema Ambiental Mais Grave

	Desmatamentos e Queimadas	Produção de Lixo	Poluição e Contaminação das Águas	Extinção de Espécies	Aquecimento Global	Erosão e Degradação do Solo	Total
Alunos	38%	5%	16%	2%	36%	3%	100%
Professores	50%	10%	20%	0%	20%	0%	100%

Fonte: Questionário aplicado

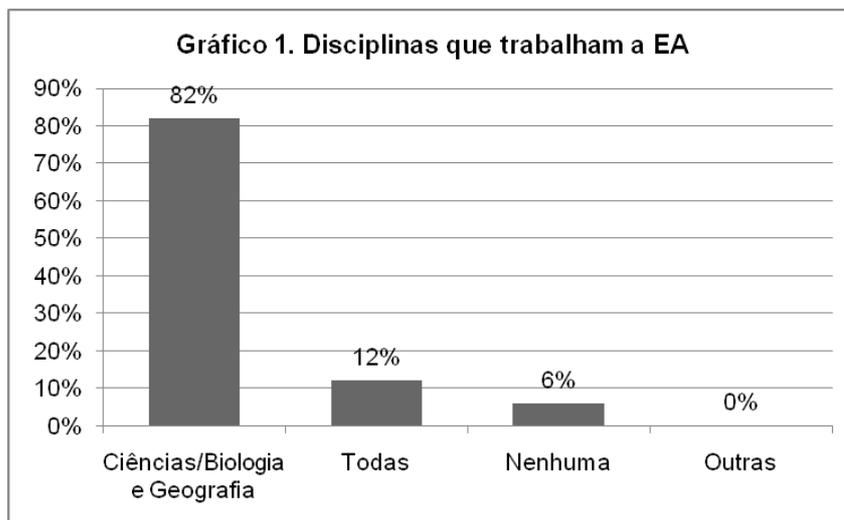


Gráfico 1. Disciplinas que trabalham a EA
Fonte: Questionário aplicado

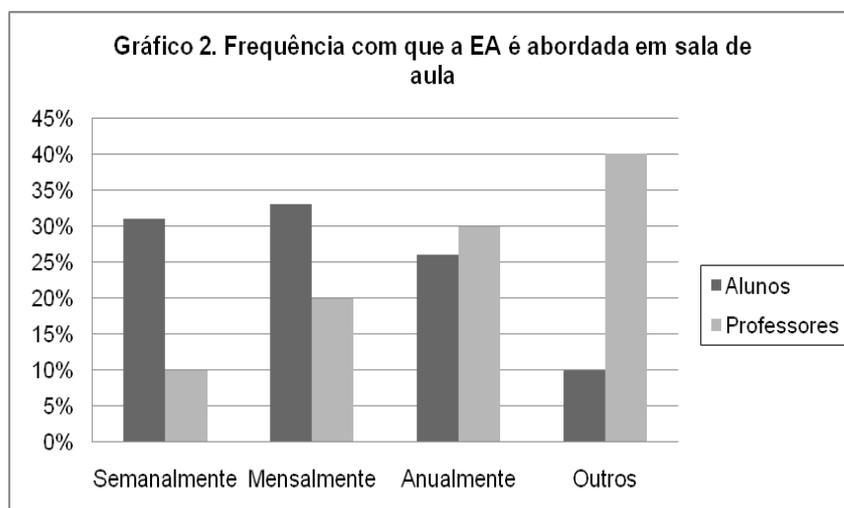


Gráfico 2. Frequência de abordagem da EA em sala de aula
Fonte: Questionário aplicado

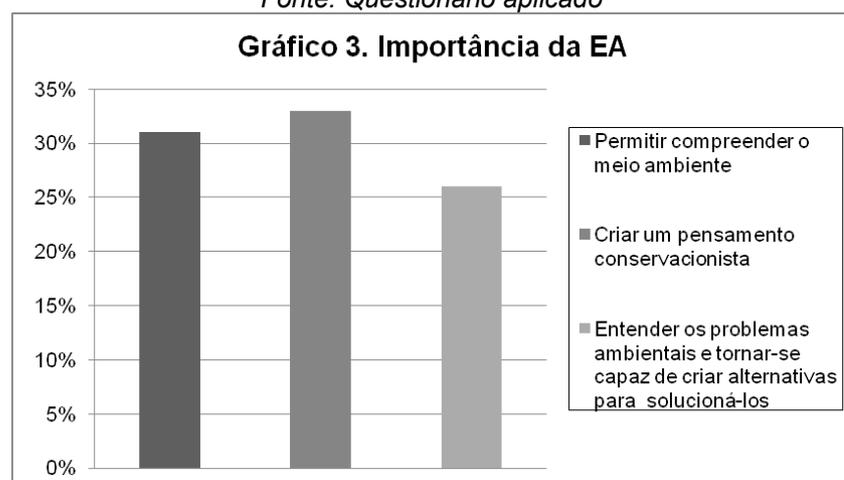


Gráfico 3. Importância da EA
Fonte: Questionário aplicado

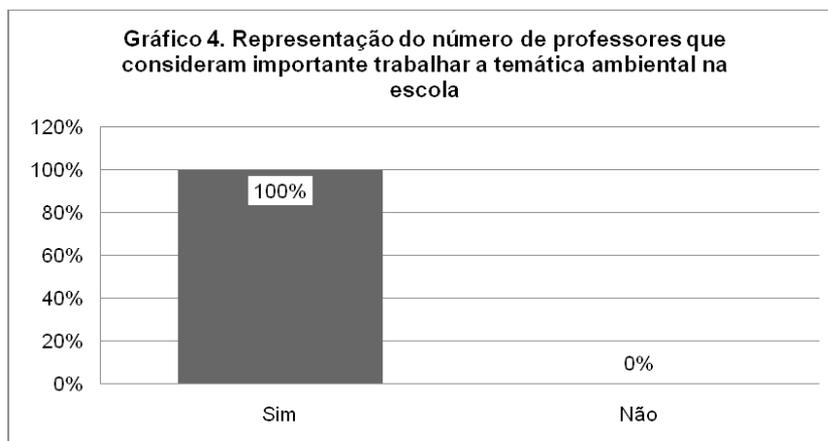


Gráfico 4. Importância da EA em sala na segundo os professores consultados
 Fonte: Questionário aplicado

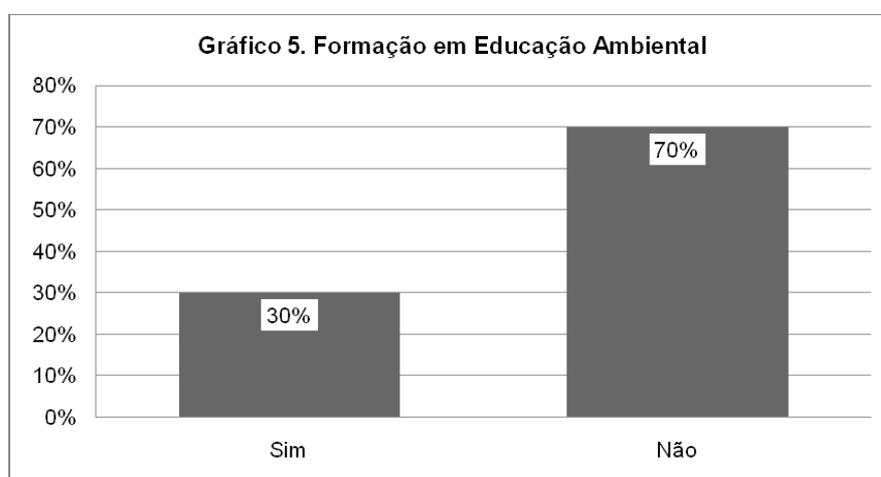


Gráfico 5. Formação de professores em Educação Ambiental
 Fonte: Questionário aplicado

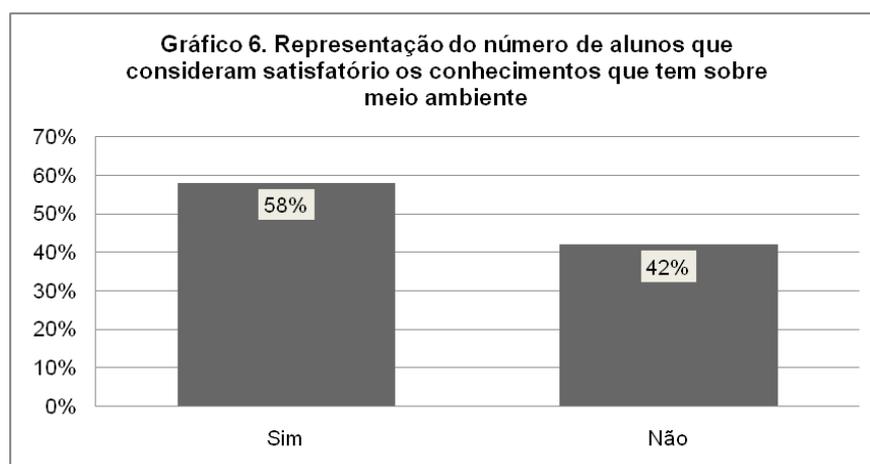


Gráfico 6. Satisfatoriedade dos alunos em torno dos conhecimentos sobre Meio Ambiente
 Fonte: Questionário aplicado

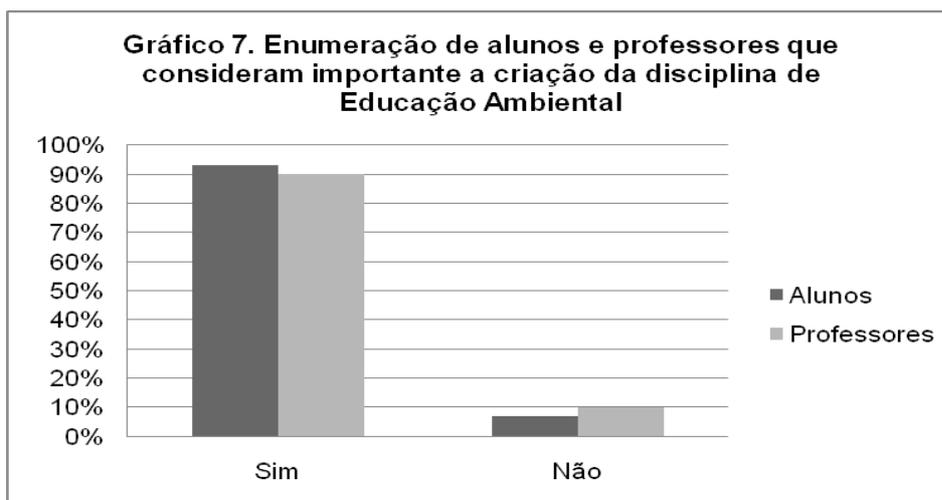


Gráfico 7. Importância da criação da disciplina Educação Ambiental

Fonte: Questionário aplicado



O IMPACTO DOS ÉSTERES DE FTALATO NO MEIO-AMBIENTE E NA SAÚDE HUMANA – SÃO ESSES COMPOSTOS, UM MAL NECESSÁRIO?



THE IMPACT OF PHTHALATE ESTERS IN THE ENVIRONMENTAL AND HUMAN HEALTH – ARE THESE COMPOUNDS, A NECESSARY EVIL?

DOS SANTOS, Marcel Silveira¹

Universidade Federal de Santa Catarina, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química Ambiental, Campus Universitário-Córrego Grande, cep 88040-900, Florianópolis – SC, Brasil
(fone: +55 48 3721 5230)

e-mail: marcelsilveira_gmc@hotmail.com

Received 28 February 2011; received in revised form 08 August 2011; accepted 14 August 2011

RESUMO

Ftalatos são um grupo de diésteres de ácido ftálico (dialquil ou alquil aril do ácido 1,2-benzenodicarboxílico)-utilizados como plastificantes para conferir flexibilidade aos materiais poliméricos. Como não estão ligados quimicamente ao polímero, esses compostos podem migrar para o meio ambiente e, conseqüentemente, são encontrados nos alimentos, no ar, água, solo e no corpo humano. Esta mini-revisão descreve a problemática do uso desses compostos, sua toxicidade e impacto no meio ambiente. Apresenta um comentário sobre os quatro ftalatos mais debatidos atualmente, dados mensurados e legislação atual sobre esses compostos.

Palavras-chave: Éster ftálico; DEHP; Plastificante; Toxicidade; PVC.

ABSTRACT

Phthalates are a group of diesters of phthalic acid (dialkyl or alkyl aryl esters of 1,2-benzenedicarboxylic acid) and they are primarily used as plasticizers (substances added to plastics to increase their flexibility). As the phthalates are not chemically bonded to the polymer, these compounds can migrate from the plastic material to the environment and, consequently, they are found in food, water, soil, air and in the human body. This article discusses the problem of using those compounds, their toxicity and impact on humans and environment. Comments about the four phthalates currently most discussed, measured values and current legislations are presented.

Keywords: Phthalic ester; DEHP; Plasticizer; Toxicity; PVC

INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas nos últimos anos. Como resultado da crescente conscientização desse problema, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental (Nogueira e Jardim, 1998).

A poluição nas diferentes fontes ambientais (água, solo e ar), que resulta como principal consequência do processo de industrialização ou simplesmente de atividades humanas, é um dos principais problemas que o homem tem para resolver ou, pelo menos, controlar. Os contaminantes ambientais podem ter diferentes características químicas e, em uma classificação preliminar, podem ser divididos em poluentes orgânicos, inorgânicos e espécies metálicas. Os contaminantes que possuem propriedades tóxicas ou cancerígenas têm recebido grande atenção atualmente (Kummrow, Umbuzeiro, 2006).

Um desses contaminantes é o famoso PVC - poli(cloreto de vinila), um material polimérico que se apresenta na sua forma original como um pó branco. Dentre os produtos à base de PVC, apenas 12% são considerados descartáveis com durabilidade de até 2 anos, 24% de 2 a 15 anos, e 64% entre 15 e 100 anos de vida útil (Instituto do PVC, 2010).

Quando contaminantes são tratados em sala de aula geralmente são abordados tópicos sobre emissões de CO₂, liberação de metais pesados e esgoto em rios, utilização de agrotóxicos na agricultura e ainda poluição sonora e visual. Entretanto, o aumento da contaminação do meio ambiente pode estar "oculto" em muitos produtos de bens de consumo. Oculto, porque não são conhecidos da população em geral e nem por parte da maioria dos estudantes e, também, porque inicialmente alguns compostos eram considerados inofensivos e de extrema importância na manufatura de muitos produtos industrializados.

Um dos contaminantes que se encaixa nesse perfil são os ésteres ftálicos (alquil aril do ácido 1,2-benzenodicarboxílico). Os ftalatos são uma classe de substâncias químicas usados em uma ampla variedade de bens de consumo. Aproximadamente 80% de todos os ftalatos são utilizados como plastificantes (Gómez-Henz e

Aguilar-Caballos, 2003). Esses compostos são utilizados como plastificantes para modificar algumas propriedades dos plásticos, como flexibilidade, especialmente o PVC. Esses aditivos são encontrados em cosméticos e produtos de cuidados especiais como perfume, laquê, sabão, xampu, esmalte para unhas e hidratantes corporais; em plásticos flexíveis e brinquedos; capas de chuva, papéis de parede, cortinas plásticas, embalagens para alimentos. Ftalatos também são usados em acabamentos de madeira, detergentes, adesivos, tubulações plásticas, lubrificantes, utensílios médicos, solventes, inseticidas, materiais de construção e assoalhos (U.S. National Library of Medicine, 2009; Mackintosh *et al.*, 2006).

A quantidade crescente das descobertas das aplicações deste aditivo em novos produtos fez que com a produção mundial de ftalatos aumentasse, do início da década de 90 até o ano de 2004, de 2 milhões para mais de 7 milhões de toneladas por ano, sendo um grande indicativo da sua importância econômica (Gómez-Henz e Aguilar-Caballos, 2003).

TOXICIDADE

A exposição humana aos ésteres de ftalato é significativa (U.S. National Library of Medicine, 2009). Esses compostos são encontrados em produtos alimentícios, na água, solo, ar e corpo humano pela migração a partir do material plástico para o ambiente (Ge *et al.*, 2007). A exposição humana a esses compostos se dá de diferentes formas: ingestão, inalação, absorção dérmica e até mesmo em injeções diretas como transfusões de sangue e aplicação de soro intradermicamente, devido à utilização de embalagens feitas de PVC (Chen *et al.*, 2008).

Pessoas enfermas, especialmente crianças cujo organismo ainda está em desenvolvimento, podem ser particularmente sensíveis a esse tipo de exposição, uma vez que elas passam longo tempo no interior das casas em contato prolongado com superfícies que contêm ftalatos, seja por absorção dérmica e/ou inalação.

O contato pela pele pode ser a mais importante forma de absorção de ftalatos originários de produtos de cuidados pessoais, como o sabonete. (Pocurrull *et al.*, 2001; Case Study, 2010).

IMPACTO SOBRE O AMBIENTE

Ftalatos têm sido usados como aditivos em produtos industriais desde a década de 30. São considerados universalmente como contaminantes ambientais. A importância comercial dos ftalatos é acompanhada do debate sobre seu impacto na saúde humana e ambiental. Enquanto alguns afirmam que certos ftalatos colocam em risco a saúde humana, outros grupos, geralmente associados com a produção de ftalatos, discutem que o risco posto por esses compostos é mínimo, desde que a dosagem seja em baixos níveis (Gómez-Henz e Aguilar-Caballos, 2003). Ésteres ftálicos causam distúrbios no sistema endócrino. Estudos têm mostrado que ésteres ftálicos são estrogênicos, podendo afetar o sistema reprodutor de mamíferos (Zhu, Feng e Sensenstein, 2005).

O sistema endócrino é formado pelo conjunto de glândulas que apresentam como atividade característica, a produção de secreções denominadas hormônios. Os “disruptores” endócrinos podem interferir na produção, secreção, transporte, metabolismo, efeitos de mediação e excreção de hormônios naturais, que regula o processo de desenvolvimento e suporte da homeostase endócrina no organismo (Latini *et al.*, 2006). Devido ao potente impacto na saúde humana, a Comissão Européia propõe proibir o uso de ésteres ftálicos em PVC utilizado na fabricação de brinquedos para bebês. Nos anos 80, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e muitos outros países classificaram os ésteres ftálicos como poluentes prioritários (Luks-Betlej *et al.*, 2001). A eliminação desses compostos do meio ambiente se dá por fotólise, hidrólise química e degradação por microorganismos. A via de eliminação mais estudada é a degradação por microorganismos, já que a fotólise e a hidrólise química são reações muito lentas (Staples *et al.*, 1997).

Estudos em animais que mostraram uma associação entre alguns ftalatos (ftalato de bis(2-etil-hexila) (DEHP), ftalato de di-*n*-butila (DnBP) e ftalato de butil benzila (BBP)) e toxicidade testicular, têm gerado uma grande preocupação sobre os potenciais efeitos adversos de mudanças ambientais em consequência de

lesões na saúde reprodutiva causadas por esses compostos (Fisher, 2004; Latini *et al.*, 2006). Alguns estudos relatam que ésteres ftálicos contaminam ambientes aquáticos em locais adjacentes de indústrias, provocando toxicidade aguda ou crônica em organismos aquáticos (Chen, Chen e Chung, 2007). Na Índia, ésteres ftálicos foram encontrados em concentrações maiores em consumidores rurais e urbanos de peixes do que em vegetarianos rurais e urbanos (Rao, Pereira e Mapuskar, 2007).

A Chamada “Síndrome do Ftalato” é caracterizada por má formação do epidídimo, do ducto deferente, vesículas seminais, próstata, genitália externa, criptorquidismo (ausência do testículo na bolsa escrotal) e lesão testicular, juntamente com mudanças permanentes (feminização) na retração daaréola/mamilo (estruturas sexualmente dimórficas em roedores) e desmasculinização do crescimento do períneo, resultando na redução da distância anogenital (AGD), ou seja, a distância do ânus até a base do escroto em machos e do ânus até a base dos genitais em fêmeas (Foster, Cattley e Mychresst, 2000; Foster, 2006; Gray *et al.*, 2007).

OS QUATRO ÉSTERES DE FTALATO MAIS DEBATIDOS ATUALMENTE

O que agrava ainda mais o quadro da utilização dos ésteres ftálicos é a baixa possibilidade real de substituí-los por outros compostos de mesma eficiência. Rahman e Brazel (2006) propuseram uma alternativa ao PVC que é a utilização de líquidos iônicos a temperatura ambiente. Os ftalatos apresentam características que um bom plastificante necessita: estabilidade, fluidez e baixa volatilidade. Entretanto, os plastificantes também devem apresentar baixa toxicidade, não ser extraível por água e alta permanência ou baixa migração, características não observadas para esses ésteres (Gómez-Henz e Aguilar-Caballos, 2003).

Então, porque os ésteres ftálicos ainda são tão utilizados na indústria? A resposta é simples. De todos os plastificantes conhecidos atualmente, os ftalatos apresentam o melhor custo benefício! Outros plastificantes que podem ser citados são: os trimetilatos (são os mais caros) e os epoxídicos que são de baixo custo,

baixa toxicidade, mas são muito suscetíveis ao ataque de microorganismos, perdendo sua aplicabilidade em embalagens de alimentos, por exemplo (Rodolfo e Mei, 2007).

Algo que agrava a rigidez de controle do uso industrial dos ftalatos é falta de atualização dos arquivos da EPA (arquivos da IRIS - Integrated Risk Information System - Sistema Integrado de Informação de Risco), desde o final da década de 80, sobre a avaliação de risco desses compostos (Gómez-Henz e Aguilar-Caballos, 2003).

SITUAÇÃO NO BRASIL

O Brasil ainda não possui legislações específicas proibindo o uso de ftalatos, ao contrário de alguns países da Comunidade Européia que já proíbem os ftalatos na composição de alguns cosméticos. Nenhuma legislação brasileira limita a quantidade de ftalatos em água potável. O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA apenas limita as concentrações de di-*n*-butil ftalato, bis(2-etil-hexila) ftalato e dimetil ftalato em 0,7; 1,0 e 0,25 mg kg⁻¹, respectivamente, em solos agrícolas (Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, 2006).

Algumas instituições nacionais realizam pesquisas verificando a quantidade desses compostos em diversos produtos. No ano de 2007, a empresa Faber-Castell foi notificada pela Associação de Defesa do Consumidor (Pro Teste) devido ao fato de sua borracha escolar TK Plast conter 5% em massa de ftalatos, ou seja, 50 vezes superior ao limite permitido por lei. O mais estranho desse caso, é que o produto possuía o selo do INMETRO. A Faber-Castell retirou os ftalatos do produto notificado em 13 de setembro de 2007 e incluiu nas capinhas a sigla “FC”, indicando que o produto não contém ftalatos (Pro Teste, 2009).

O Instituto Brasileiro do Consumidor (Idec) realizou testes com 17 brinquedos e em oito deles, foram encontrados ftalatos. Em alguns casos havia mais de 30% da substância além do limite permitido (Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor, 2010).

Os quatro ésteres ftálicos mais debatidos atualmente em relação a sua larga utilização e impactos na saúde humana e meio ambiente

são: ftalato de di-*n*-butila (DnBP), ftalato de butil benzila, (BBP), adipato de bis(2-etil-hexila) (DEHA) e o ftalato de bis(2-etil-hexila) (DEHP).

FTALATO DE DI-*n*-BUTILA (DnBP)

O DnBP é utilizado na preparação de repelentes de insetos, revestimentos para papel, solvente para tinturas e como agente de lubrificação têxtil. O DnBP é comumente encontrado em revestimentos de drogas em concentrações de até 9000 µg por cápsula (Benson, 2009; Wormuth, 2006). A Figura 1 exibe a estrutura química do ftalato em questão.

O tempo de meia-vida do DnBP em solução aquosa é de 22 anos. É reportado na literatura (Sarma *et al.*, 2007; Liao, Yen e Wang, 2006) que a degradação de DnBP no meio ambiente pode ocorrer facilmente por hidrólise, por fotodegradação e por biodegradação. O DnBP afeta o sistema endócrino e produz mudanças acentuadas no crescimento e desenvolvimento dos órgãos reprodutores masculinos. O DnBP age como um anti-andrógeno, alterando a indicação do caminho dependente ou independente durante o desenvolvimento do sistema reprodutor masculino. Em ratos machos, os efeitos do DnBP no desenvolvimento do trato reprodutor são associados com a diminuição da produção de testosterona, como resultado da baixa regulação de genes envolvidos no transporte de colesterol e do caminho da síntese da testosterona. Entretanto, não são completamente entendidos os mecanismos pelos quais o DnBP mostram esses efeitos (KIM *et al.*, 2007).

A fonte maior de exposição para o DnBP é na alimentação, possivelmente nos peixes e nos frutos do mar. Níveis em peixes variando de 78 a 200 ppb foram quantificados. Níveis entre 3,3 e 5,7 ng m⁻³ foram detectados no ar, próximo da cidade de Nova Iorque. Em quartos recém revestidos com materiais à base de PVC, os níveis de DnBP variaram de 15000 a 26000 ng m⁻³ (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1990). DnBP foi encontrado em algumas amostras de água potável nos EUA, fornecendo valores entre 0,5 e 5 ppb (U.S. Environmental Protection Agency, 2010).

Dos Santos *et al.* (2009) estudaram a

presença de ftalatos em embalagens de soros fisiológicos. O DnBP foi o ftalato encontrado em maior quantidade em todas as amostras, seguido por DEHP, DEHA e BBP.

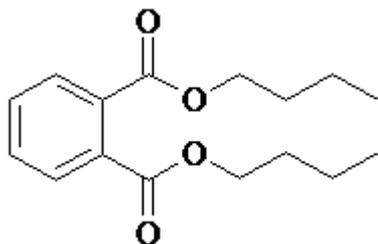


Figura 1. Estrutura química do ftalato de di-*n*-butila

FTALATO DE BUTIL BENZILA (BBP)

O BBP (Figura 2) é amplamente usado como plastificante de revestimentos de assoalhos à base de PVC. Também se encontra em adesivos, seladores e espumas de PVC (Mersiowsky, Weller e Ejlertsson, 2001). Esse ftalato sujeita, potencialmente, os humanos a uma exposição de 2 – 6 $\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$. Em mamíferos, o BBP é metabolizado a ftalato de mono-benzila (mBeP) e ftalato de mono-butila (mBuP) no sistema gastrointestinal e excretado na urina. O produto metabólico do ftalato mono-éster tem toxicidades similares ao éster original (Tyl *et al.*, 2004; IPCS, 1999). A concentração de BBP no ar dentro de lojas de materiais de construção é avaliada em 35 ng m^{-3} . Há pesquisas realizadas sobre o efeito do BBP na reprodução e metabolismo de Zn em ratos. Também em ratos, foram realizados estudos em que se comprovou que a exposição materna ao BBP causa efeitos diversos em seus descendentes (Erma e Miyawaki, 2002; Piersma *et al.*, 2000).

Com base na sua ampla distribuição, o BBP é considerado um dos mais importantes poluidores sintéticos do planeta e é motivo de alta preocupação para a saúde pública (Uriu-Adams *et al.*, 2001; Liu e Chen, 2006). Entretanto, entre os ftalatos, o BBP é o que menos afeta o ambiente aquático. Além de possuir uma baixa solubilidade em água, o BBP tende a se repartir em sedimentos. Em ambiente aquático, o BBP tem uma rápida taxa de biodegradação (Gledhill *et al.*, 1980).

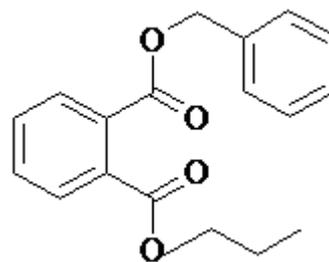


Figura 2. Estrutura química do ftalato de butil benzila

ADIPATO DE BIS(2-ETIL-HEXILA) (DEHA)

O DEHA (Figura 3) é vulgarmente conhecido como um ftalato apesar de ser um adipato. O DEHA surgiu como um composto para substituir os ftalatos DnBp, BBP e DEHP devido aos seus efeitos. Entretanto, a sua toxicidade é conhecida por causar, entre outras coisas, proliferação de peroxisoma hepática e infertilidade em ratos (Bergman e Alabanus, 1987; Lake *et al.*, 1997). Há poucos estudos envolvendo os danos causados pelo DEHA no sistema reprodutivo, se é que eles existem (IARC, 2000).

O DEHA é extensamente usado como plastificante. É empregado em filmes de PVC usados para embrulhar alimentos (Goulas *et al.*, 2000). Quando esses filmes entram em contato com alimentos gordurosos, como queijo e carne, uma migração significativa de DEHA pode ocorrer para os alimentos em quantidade que podem exceder 18 mg DEHA kg^{-1} . Esse é o valor limite proposto pelo Comitê Europeu para Alimentos (Dalgaard *et al.*, 2003). A quantidade de plastificante que migra da embalagem para o alimento depende de muitos fatores como o conteúdo do alimento, a concentração do plastificante na embalagem, a maneira e a temperatura em que o alimento foi estocado e também a área de contato (Petersen e Naamansen, 1998).

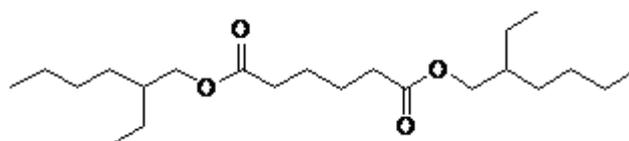


Figura 3. Estrutura química do adipato de bis(2-etil-hexila)

Kozyrod e Ziazaris (1989) determinaram a quantidade de DEHA em vários tipos de queijo e carnes embrulhados em filmes de PVC. Valores entre 31 e 429 mg kg⁻¹ e 49 e 151 mg kg⁻¹ foram encontrados, respectivamente. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos fixou, para o DEHA, uma concentração máxima admissível em água potável em 0,4 mg L⁻¹, valores acima desse pode causar um aumento do fígado e distúrbios no sistema reprodutor (Pocurrul *et al.*, 2001; U.S. Environmental protection Agency, 2009).

FTALATO DE BIS(2-ETIL-HEXILA) (DEHP)

O DEHP (Figura 4) é o ftalato mais abundante no ambiente. Ele é o plastificante mais comumente utilizado no mundo. É liberado no meio ambiente por volatilização e lixiviação de plásticos e outras fontes (Ge *et al.*, 2007). É o principal plastificante de utensílios médicos feitos de PVC, como bolsas para sangue ou nutrição parenteral, tubulações e catéteres. Pacientes que sofrem hemodiálises e transfusões de sangue estão potencialmente sujeitos a apresentarem elevados teores de ftalatos (Wittassek, 2007). Seu uso difundido somado com a persistência no meio ambiente resulta de sua presença no ambiente e na biota (Liao, Yen e Wang, 2006). Em mamíferos, incluindo o homem, o DEHP é rapidamente hidrolisado para MEHP (Figura 5), cujo composto é mais tóxico que o próprio DEHP, e 2-hetil-hexanol. Mais tarde é oxidado a ácido 2-etil-hexanóico (Gómez-Henz e Aguilar-Caballo, 2003).

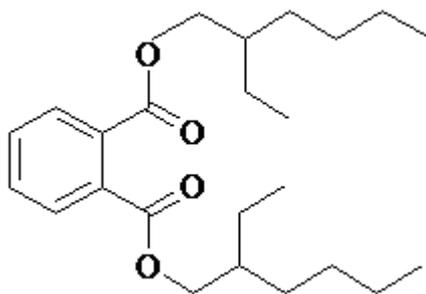


Figura 4. Estrutura química do ftalato de bis(2-etil-hexila)

O DEHP também causa, como outros ftalatos, efeitos tóxicos no sistema reprodutor masculino e feminino e interfere no desenvolvimento da descendência (Kaclock *et*

al., 2002). O DEHP provoca a síndrome metabólica, alterando o índice de massa corporal, causa obesidade abdominal e resistência à insulina (Fromme *et al.*, 2007).

Balafas, Shaw e Whitfield (1999) investigaram a presença de seis ftalatos em 136 materiais utilizados para embalagens de alimentos na Austrália. O DEHP foi encontrado em todas as amostras.

A EPA fixou uma concentração máxima admissível em água potável em 6 µg L⁻¹. A Agência para Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças (ATSDR) estima a exposição máxima diária de DEHP para a população geral de 2 mg por dia. Entretanto, a exposição ao DEHP em transfusões de sangue pode ser maior que 300 mg, equivalente a uma dose de 4,3 mg kg⁻¹ para um adulto pesando 70 kg (Ge *et al.*, 2007).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estipula que, para o armazenamento de alimentos é permitida a presença de DEHP em até 3% da matéria plástica (Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2010).

CONCLUSÕES:

O limite de segurança para a exposição humana aos ésteres de ftalato ainda é motivo de muito debate entre cientistas em todo mundo. A única certeza que se tem é sua presença em diversos produtos de bens de consumo. Crianças e bebês são os mais afetados por essa exposição. Inclusive, algumas recomendações podem ser dadas para que essa exposição seja minimizada em crianças, como, por exemplo, procurar pintar ou colar carpetes no quarto com vários meses de antecedência do nascimento da criança; comprar chupetas e mordedores sem aditivos; não conservar o alimento do bebê em filmes de PVC; ao comprar algum produto para perfumar o bebê, ler o rótulo do produto para evitar a presença de ftalatos; comprar mamadeiras com o material plástico mais rígido, pois é provável que contenham uma menor quantidade desses compostos.

Diversos estudos já quantificaram ftalatos em diversas matrizes, e mesmo que ainda não exista uma conclusão definitiva sobre o tema, os valores encontrados não podem ser ignorados já

que esses compostos são nocivos ao meio ambiente e à saúde humana.

AGRADECIMENTOS:

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS:

1. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Boletim Alimentos e Alimentação – Embalagens. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/alimentacao/2005/03_05.htm>. Acesso em: 12 novembro 2010.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Di-n-Butyl Phthalate. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services. 1990.
3. Balafas, D., Shaw, K.J., Whitfield, F.B. Food Chemistry, **1999**, 65, 279.
4. Benson, R. Regul. Toxicol. Pharmacol. **2009**, 53, 90.
5. Bergman, K., Alabanus, L. Food Chem. Toxicol. **1987**, 25, 309.
6. Case Study: Phthalates [on-line]. Disponível em <http://www.chemicalbodyburden.org/cs_phthalate.htm>. Acesso em: 30 setembro 2010
7. Chen, C.Y., Chen, C.C., Chung, Y.C. Bioresour. Technol. **2007**, 98, 2578.
8. Chen, M.L., Chen, J.S., Tang, C.L., Mao, I.F. Environ. Int. **2008**, 34, 79.
9. Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA –. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006.
10. Dalgaard, M., Hass, U., Vinggaard, A.M., Jarfelt, K. Lam, H.R., Sorensen, I.K., Sommer, H.M, Ladefoged, O. Reprod. Toxicol. **2003**, 17, 163.
11. Dos Santos, M.S., Martendal, E., Budziak, D., Carasek, E. Anal. Sci. **2009**, 25, 865.
12. Ema, M., Miyawaki, E. Reprod. Toxicol. **2002**, 16, 71.
13. Fisher, J.S. Reproduction **2004**, 127, 305.
14. Foster, P.M.D., Cattley, R.C., Mylchreest, E. Food Chem. Toxicol. **2000**, 38, 597.
15. Foster, P. M. D. Int. J. Androl. **2006**, 29, 140.
16. Fromme, H., Bolte, G., Koch, H.M., Boehmer, S., Drexler, H., Mayer, R., Liebl, B. Int. J. Hyg. Environ. Health **2007**, 210, 21.
17. Ge, R.S., Chen, G.R., Tanrikut, C., Hardy, M.P. Reprod. Toxicol. **2007**, 23, 366.
18. Gledhill, W.E., Kaley, R.G., Adams, W.J., Hicks, O., Michael, P.R., Saeger, V.W., Leblanc, G.A. Environ. Sci. Technol. **1980**, 14, 301.
19. Gómez-Hens, A., Aguilar-Caballos, M.P. Anal. Chem. **2003**, 22, 847.
20. Goulas, A.E., Anifantaki, K I., Kolioulis, D. G., Kontominas, M.G. J. Dairy Sci. **2000**, 83, 1712.
21. Gray, L. E., Wilson, V. S., Howdeshell, K. L. Lambright, C. S.; Furr, J. Toxicol. Lett. **2007**, 170, 177.
22. IARC. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Some industrial chemicals, vol. 77. Lyon: IARC Press; 2000. p. 149-75.
23. Instituto do PVC [on-line]. Disponível em:<http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=65&subcanal_id=66>. Acesso em: 8 maio 2010.
24. Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor [on-line]. Teste com brinquedos encontra 390 vezes a quantidade de ftalatos permitida pela legislação. Disponível em <<http://www.idec.org.br/emacao.asp?id=1698>>. Acesso em: 09 junho 2010.
25. IPCS, Butyl benzyl phthalate, in: Concise International Chemical Assessment Document 17, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1999.
26. Kavlock, R., Boekelheide, K., Chapin, R., Cunningham, M., Faustman, E., Foster, P., Golub, M., Henderson, R., Hinberg, I., Little, R., Seed, J., Shea, K., Tabacova, S. Tyl, R., Williams, P., Zacharewski, T. Reprod. Toxicol. **2002**, 16, 529.
27. Kim, H.S., Kacew, S., Lee, B.M., Ryu, J. Y. Toxicology **2007**, 234, 103.
28. Kozyrod, R.P., Ziariaris, J. J. Food Prot. **1989**, 52, 578.
29. Kummrow, F., Umbuzeiro, G.A. Quim. Nova **2006**, 29, 528.
30. Lake, B. G., Brantom, P. G., Gangolli, S. D., Butterworth, K.R., Grasso, P. Toxicology **1997**, 123, 217.
31. Latini, G., Del Vecchio, A., Massaro, M.,

- Verotti, A., De Felice, C. *Toxicology* **2006**, 226, 90.
32. Liao, C.S., Yen, J.H., Wang, Y.S. *Chemosphere* **2006**, 65, 1715.
33. Liu, P.S., Chen, Y.Y., *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2006**, 210, 136.
34. Luks-Betlej, K., Popp, P., Janoszka, B., Paschke, H. *J. Chromatogr. A* **2001**, 938, 93.
35. Mackintosh, C.E., Maldonado, J.A., Ikonomu, M.G., Gobas, F.A.P.C. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 3481.
36. Mersiowsky, I., Weller, M., Ejlertsson, J. *Water Res.* **2001**, 35, 3063.
37. Nogueira, R.F.P., Jardim, W.F. *Quím. Nova* **1998**, 21, 69.
38. Petersen, J.H., Naamansen, E.T. *Zeitschrift fur Lebensmittel Untersuchung und Forschung* **1998**, 206, 156.
39. Piersma A.H., Verhoef, A., Biesebeek, J. D., Pieters, M.N., Slob, W. *Reprod. Toxicol.* **2000**, 14, 417.
40. Pocurrull, E., Peñalver, A., Ferre, J., Borrul, F., Marcé, R.M.J. *J. Chromatogr., A* **2001**, 922, 377.
41. Pro Teste [on-line]. *Pro teste exige recall de borracha*. Disponível em: <<http://www.proteste.org.br/map/src/459931.htm>> . Acesso em: 7 maio 2009.
42. Rahman, M., Brazel, C. *Pol. Degrad. Stability* **2006**, 91, 3371.
43. Rao, C.V., Pereira, C., Mapuskar, K. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2007**, 23, 319.
44. Rodolfo, A., Mei, L.H.I. *Polímeros: Ciên. Tecnol.* **2007**, 17, 263.
45. Sarma, P.N., Mohan, S.V., Shailaja, S., Ramakrishna, M. *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 1561.
46. Staples, A.C., Peterson, D.R., Parkenton, T.H., Adams, J.W. *Chemosphere* **1997**, 35, 667.
47. Tyl, R.W., Myers, C.B., Marr, M. C., Fail, P. A., Seely, J C., Brine, D.R., Barter, R. A., Butala, J.H. *Reprod. Toxicol.* **2004**, 18, 241.
48. Uriu-Adams, J.Y., Kevin, R.C., Nguyen, L.K., Horvath, B.J., Nair, R., Barter, R. A., Keen, C.L. *Toxicology* **2001**, 159, 55.
49. U.S. Environmental Protection Agency. 2009. National Primary Drinking Water Regulations: Minor Revisions to Public Notification Rule and Consumer Confidence Report Rule [on-line]. Disponível em: <<http://www.epa.gov/EPAWATER/2001/September/Day-07/w22522.htm>>. Acesso em: 26 maio 2009.
50. U.S. Environmental Protection Agency [on-line]. *Dibutyl phthalate*. Disponível em <<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/di-n-but.html>>. Acesso em: 08 julho 2010.
51. U.S. National Library of Medicine [on-line]. *Phthalates*. Disponível em <http://toxtown.nlm.nih.gov/text_version/chemicals.php?id=24>. Acesso em: 21 maio 2009.
52. Wittassek, M. Wismuller, G.A., Koch, H.M., Eckard, R., Dobler, L., Muller, J., Angerer, J., Schuter, C. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2007**, 210, 319.
53. Wormuth, M., *Risk Anal.* **2006**, 26, 803.
54. Zhu, J., Feng, Y.L., Sensenstein, R. *Anal. Chim. Acta* **2005**, 538, 41.

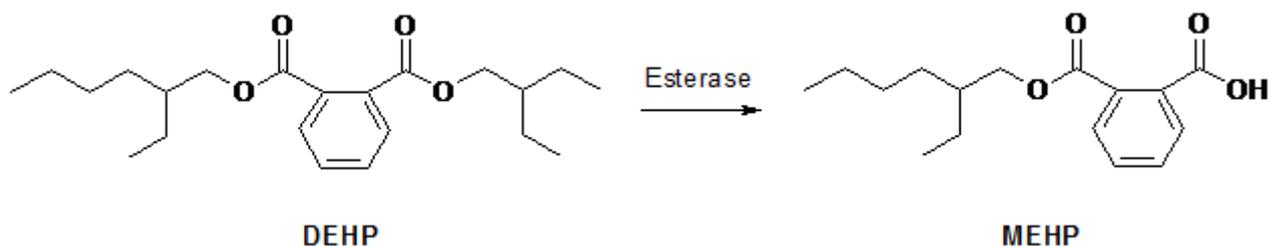


Figura 5. O metabolismo de DEHP para MEHP em animais.



UTILIZAÇÃO DO MS-VISUAL STUDIO E DO ARDUINO PARA MEDIÇÕES DE TEMPERATURA



USING MS-VISUAL STUDIO AND ARDUINO TO DO TEMPERATURE MEASUREMENTS

LORSCHETER, Thiago Aguirre¹; PAIM, João Paulo Silveira²; DE BONI, Luis Alcides Brandini³; SILVA, Isaac Newton Lima⁴.

^{1,2} Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS. Faculdade de Engenharia, Controle e Automação. Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Bloco B - Sala 101. CEP: 90619-900 Porto Alegre - RS - Brasil.

^{3,4} Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS. Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PGTEMA. Avenida Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Bloco D - Sala 107. CEP: 90619-900 - Porto Alegre - RS. Brasil.

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

Received 12 June 2011; received in revised form 27 June 2011; accepted 03 August 2011

RESUMO

Monitorar a variação da temperatura ao longo do tempo é uma tarefa importante, por exemplo, na análise dos resultados de muitas reações químicas. Neste trabalho foram desenvolvidos *softwares* para realizar a comunicação serial entre um computador (PC) e o Arduino, visando o registro simultâneo da temperatura medida por dois termopares tipo K ao longo do tempo. A magnitude da temperatura adquirida pelos termopares, instrumentos analógicos, foi convertida para sinal no formato digital através de um chip MAX6675 e enviada para o computador através do Arduino via porta serial. No computador estes dados foram expressos graficamente em tempo-real através do aplicativo desenvolvido para esta finalidade e armazenados em arquivos compatíveis com planilhas eletrônicas para análises matemáticas posteriores.

Palavras-chave: *Aquisição de dados, Arduino e MS-Visual Studio, Expressão gráfica de sinais analógicos, Medição de temperatura.*

ABSTRACT

This work was carried out as an exercise in developing open source software to interface with free hardware. In this work a software was developed to perform serial communication between a computer (PC) and the Arduino, aiming at the simultaneous recording of two temperatures measured by type K thermocouples as a function of time. The temperatures measured by the analog instruments, thermocouples type K, were converted into digital signals through the MAX6675 and sent to the PC via the Arduino serial port. At the computer these data were expressed graphically in real time through the application developed for this purpose and then stored in files compatible with spreadsheets for subsequent mathematical analysis.

Keywords: *Data acquisition, Arduino and MS-Visual Studio, Graphical expression of analog signals, Temperature measurement.*

INTRODUÇÃO

Monitorar a variação da temperatura ao longo do tempo é uma tarefa importante, por exemplo, na análise dos resultados de muitas reações químicas é possível entender por que um determinado produto não foi sintetizado ao observar-se que a reação foi conduzida na temperatura errada.

Este artigo descreve a utilização do MS-Visual Studio em conjunto com a plataforma de hardware livre Arduino, visando o monitoramento de dois sensores de temperatura termopar tipo K (cromel-alumel). E a construção do aplicativo de código aberto Lorscheiter Viewer 1.0. Para tanto é necessário certo conhecimento prévio de linguagem de programação .NET (Pandey e Nathan, 2002) e C/C++ (Davis, 2004).

Em virtude do termopar tipo K ser formado pela união de duas ligas metálicas cromel-alumel, compostas respectivamente de 90%Ni|10%Cr e 95%Ni|5%Al (Omega, 1999; Thermometrics Corporation, 2011), para aumentar a vida útil do instrumento, é relevante evitar a introdução deste tipo de termopar em ambientes incompatíveis com Al, Cr e especialmente Ni (Fisher Scientific, 2011; Oxford University 2004).

MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Lista de materiais e softwares:

- 1 computador com o sistema operacional MS-Windows 7 (ou equivalente)¹;
- Software MS-Visual C# 2010 Express² ou MS-Visual Studio³;
- Software Arduino 0022⁴;
- Software *Easily Applicable Graphical Layout Editor*⁵ (EAGLE,5.10.0);
- Software .NET Framework 4.0⁶
- MAX6675 Arduino library code⁷;
- 1 Arduino Mega 1280;
- 2 termopares tipo K;
- 2 shields com o conversor A/D

1 Vide referência do [MS-Windows 7](#).

2 Vide referência do [MS-Visual C# Express](#)

3 Vide referência do [MS-Visual Studio 2010](#).

4 Vide referência do [Arduino 0022](#).

5 Vide referência do [EAGLE 5.10.0](#)

6 Vide referência do [.NET Framework 4.0](#)

7 Vide referência do [MAX6675 Arduino library code](#)

MAX6675;

- Cabos e conectores em quantidade suficiente para;
- Equipamento para confecção de circuitos elétricos;

2.2. Preparando o MAX6675

O *datasheet* do componente MAX6675 é um manual com características e parâmetros para a utilização do MAX6675 (Campillo, 2011) e sua leitura é recomendável para evitar danificar o componente.

O circuito com o MAX6675 pode ser manufaturado localmente após a compra dos componentes requeridos ou adquirido de um fornecedor comercial (Adafruit Industries, 2011). A função do MAX6675 é amplificar e converter o sinal analógico, gerado pelo termopar tipo-k, para um sinal digital de 12 bits que o microprocessador do Arduino é capaz de fazer a leitura via protocolo SPI (*Serial Peripheral Interface* (Pérez, 2004)) da temperatura captada. O fabricante do componente fornece um pequeno circuito elétrico para alimentação e redução do ruído, conforme [Figura 1](#).

A placa de circuito impresso pode ser manufaturada através de técnica substrativa, como a serigrafia (*silk screen printing*), que estava disponível no laboratório (Jones 2004; Barbosa, 2006; Simões, 2008). Os componentes utilizados na construção da placa de circuito impresso estão disponíveis comercialmente. O roteamento da placa foi feito com o software Eagle 5.10.0 (Krug, 2011).

A medida de temperatura efetuada através dos termopares em um meio qualquer é enviada ao Arduino através de uma placa com um conversor analógico-digital (A/D) MAX6675 (Maxim, 2011; Campillo, 2002). Os dados relativos a temperatura, recebidos pelo Arduino, são enviados no formato decimal para um computador através da porta serial.

2.3. Configurando o Arduino MEGA

O Arduino MEGA deve ser conectado ao computador e o [Código 1](#), adaptado de Limor (2011), Fuller (2011) e Moussette (2011), deve ser inserido no Ambiente de Desenvolvimento Integrado do Arduino (IDE - *Integrated Development Environment*), conforme a [Figura 2](#).

Após inserir o código 1 no IDE do Arduino, o código deve ser enviado ao Arduino através do botão *Upload* (da IDE). Esta parte está completa.

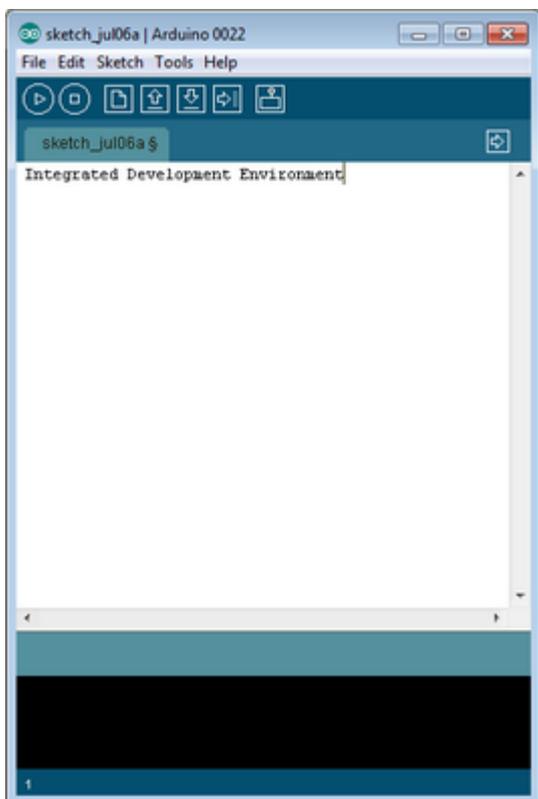


Figura 2. Vista do IDE do Arduino.

2.4. Preparando o software Lorscheiter Viewer

O aplicativo *Lorscheiter Viewer* 1.0. foi desenvolvido para apresentar graficamente os valores que o Arduino envia ao computador através da porta serial USB, e armazenar os mesmos de forma organizada para posteriores análises matemáticas. Este *software* é distribuído sob a licença GNU (2007).

O *software Lorscheiter Viewer* é compilado no *MS-Visual Studio*. Para isto basta abrir o código fonte disponível no [site](#) do aplicativo na IDE do *MS-Visual C# 2010 Express* ou do *Visual Studio*. O *software* deve ser compilado para uso e distribuição. A aparência do *software* é similar à [Figura 3](#).

2.5. Unindo todas as partes

Após montar, ou adquirir, a placa com o conversor A/D MAX6675 e conectar o mesmo ao Arduino ([Figura 4](#)) e está pronto para executar medições de temperatura em diferentes ambientes.

Na [Figura 4](#), o conversor está conectado ao Arduino através dos pinos PWM (*Pulse Width Modulation*) 2 a 7 e a segunda placa com o conversor MAX6675 é conectada ao Arduino, conforme a programação do Código 1, através dos pinos 8 a 12.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este experimento permitiu a montagem de um sistema de aquisição de dados que monitora e armazena a variação da temperatura através de dois sensores termopar tipo k. Sem proteção adicional aos termopares, as medições podem ser executadas em qualquer meio que não ataque quimicamente a liga metálica cromel-alumel.

Os sensores de temperatura podem ser substituídos por outros instrumentos de medição, desde que o código do Arduino seja devidamente atualizado e envie outros dados para o *Lorscheiter Viewer* no formato decimal através da porta de comunicação. Os dados devem manter a forma de um vetor, conforme o modelo apresentado por Fuller (2011).

Após o término do processo substrativo de preparo da placa do MAX6675, seus componentes foram soldados na mesma conforme a [Figura 5](#).



Figura 5. Placa do MAX6675, onde GND = *Ground*, VCC = *Common-collector voltage*, DO = *Data out*, CS = *Chip select* e CLK = *Clock*

CONCLUSÕES

A utilização de *softwares* e *hardwares* livres provém meios rápidos e práticos para a execução do monitoramento de parâmetros físicos. Neste trabalho isto possibilitou a construção de um instrumento para monitorar a variação da temperatura através de dois termopares tipo k. O mesmo instrumento também pode ser utilizado para monitorar a temperatura de reações químicas compatíveis.

Os *softwares* desenvolvidos para este trabalho (Lorscheiter Viewer e ARDUINO L.D.A.) podem ser utilizados independentemente um do outro, todavia é interessante sua utilização em conjunto, em virtude da facilidade do gerenciamento dos dados obtidos através do sistema de monitoração. Ambos *softwares* são distribuídos sob a licença GNU.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a PETROBRAS e ao CNPq. Ao programa Microsoft *Developer Network (MSDN) Academic Alliance*. Ao Laboratório de Processos Ambientais (LAPA-PUCRS).

REFERÊNCIAS

1. Campillo, Fe. MAX6675 DS. Disponível, em: <<http://datasheets.maxim-ic.com/en/ds/MAX6675.pdf>>. Acesso em jul 2011.
2. MAXIM. MAX6675 Cold-Junction-Compensated K-Thermocouple-to-Digital Converter (0°C to +1024°C). Disponível, em <<http://www.maxim-ic.com/datasheet/index.mvp/id/3149>>. Acesso em jul 2011.
3. <http://windows.microsoft.com/pt-BR/windows/home>, acessada em Julho 2011.
4. <http://www.microsoft.com/visualstudio/pt-br>, acessada em Julho 2011.
5. <http://arduino.cc/en/Main/Software>, acessada em Julho 2011.
6. Free Software Foundation. *The GNU General Public License v3.0*. <<http://www.gnu.org/licenses/gpl.html>>, acessada em Julho 2011.

7. FULLER, Lynn. *Graphing sketch for multiple analog signals*. Disponível em <http://people.rit.edu/lffeee/Processing_Display_Analog_Signal_Fuller.pde>. Acesso em Jul. 2011.
8. MAX6675 Arduino library code. <<https://github.com/adafruit/MAX6675-library>>, acessada em Julho 2011.
9. Limor. Thermocouple sensor tutorial. Disponível em: <<http://www.ladyada.net/learn/sensors/thermocouple.html>>. Acesso em jul 2011.
10. MOUSSETTE, Camille. Sensors, serial communication and data logger. Disponível em <http://www.interactiondesign.se/wiki/courses:2010.12.01.intro_prototyping>. Acesso em jul 2011.
11. <http://www.cadsoft.de/downloads/>, acessada em Julho 2011.
12. BARBOSA, Luís Antônio de Araújo. A tecnologia de fabricação de placas de circuito impresso. Disponível em <<http://bt.fatecsp.br/system/articles/528/original/48.pdf>>. Acesso em Jul 2011.
13. JONES, David L. PCB Design Tutorial. Disponível em <www.alternatezone.com/electronics/files/PCBDesignTutorialRevA.pdf>. Acesso em Jul 2011.
14. SIMÕES, Luis. Desenho Electrotécnico. Disponível em <http://www.estv.ipv.pt/PaginasPessoais/eduardop/Desenho/Acetatos/Desenho%20Electrotécnico%20-%20Apresentação_.pdf>. Acesso em Jul 2011.
15. DAVIS, Stephen Randy. **C++ for Dummies**. 5Ed. John Wiley & Sons, Inc.432p.
16. PANDEY, Nitin; NATHAN, Senthil. **Visual Studio.Net All in One Desk Reference for Dummies**. 1Ed. John Wiley & Sons, Inc. 960p.
17. KRUG, Rodrigo. CadSoft Eagle 5.10, Uma Aplicação Prática. Disponível em <http://www.ee.pucrs.br/~rodrigok/repositorio/mc_esp/Tutorial_Eagle_Final_pt.pdf>. Acesso em Jul 2011.
18. Adafruit Industries. Thermocouple Amplifier (MAX6675) breakout board - v1.0. Disponível em <<http://www.adafruit.com/products/269>>. Acesso em Jul 2011.

19. <http://www.microsoft.com/visualstudio/en-us/products/2010-editions/visual-csharp-express>, acessada em Julho 2011.
20. <http://lorscheiterviewer.blogspot.com/>, acessada em Julho 2011.
21. Fisher Scientific. **Material Safety Data Sheet Nickel Metal**. Disponível em <<http://fscimage.fishersci.com/msds/16240.htm>>. Acesso em Jul 2011.
22. Oxford University. **Safety data for Nickel**. Disponível em <<http://msds.chem.ox.ac.uk/Nl/nickel.html>>. Acesso em Jul 2011.
23. Omega. **Revised Thermocouple Reference Tables Type K**. Disponível em <www.omega.com/temperature/z/pdf/z204-206.pdf>. 1999. Acesso em Jul 2011
24. Thermometrics Corporation. **TYPE K THERMOCOUPLE (Chromel / Alumel)**. Disponível em <<http://www.thermometriccorp.com/thertypk.html>>. Acesso em Jul 2011
25. <http://msdn.microsoft.com/pt-br/netframework/default.aspx>, acessada em Julho 2011.

Código 1 (Parte do Arduino)

```
/*
ARDUINO L.D.A. (Leitor de Dados do Arduino) 1.0.
(Julho, 2011)
Este programa envia dados de vários sensores
através da porta serial em 9600 bauds na forma de
vetores para serem graficamente representados em
um PC pelo programa Lorscheiter Viewer 1.0 (ou
superior ou equivalente)

Referências do programa estão disponíveis em:
*http://www.ladyada.net/learn/sensors/thermocouple.html
*http://people.rit.edu/lffeee/Processing_Display_Analog_Signal_Fuller.pde
*http://www.interactiondesign.se/wiki/courses:2010.12.01.intro_prototyping
```

Copyright (C) <2011> <Luis Alcides Brandini De Boni>
labdeboni@gmail.com

This program is free software: you can redistribute it and/or modify it under the terms of the GNU General Public License as published by the Free Software Foundation, either version 3 of the License, or any

later version.

This program is distributed in the hope that it will be useful, but WITHOUT ANY WARRANTY; without even the implied warranty of MERCHANTABILITY or FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. See the GNU General Public License for more details.

You should have received a copy of the GNU General Public License along with this program. If not, see <<http://www.gnu.org/licenses/>>.

```
*/
//The comments inside the code are not translated yet.

#include "max6675.h" //chama a biblioteca do
MAX6675, que foi previamente
//instalada na pasta "libraries" do IDE do
Arduino.

//Primeiro termopar
int thermoDO = 4; //DO (Saída de dados)
int thermoCS = 5; //CS (chip select)
int thermoCLK = 6; //CLK (Relógio)

// Segundo termopar
int athermoDO = 10;
int athermoCS = 11;
int athermoCLK = 12;

MAX6675 thermocouple(thermoCLK, thermoCS,
thermoDO); // termopar 1
//Primeiro termopar
int vccPin = 3;
int gndPin = 2;

MAX6675 athermocouple(athermoCLK, athermoCS,
athermoDO); // termopar 2
// Segundo termopar
int avccPin = 9;
int agndPin = 8;

void setup() {
Serial.begin(9600);
// Configura os pinos do Arduino como GND e VCC
pinMode(vccPin, OUTPUT); digitalWrite(vccPin,
HIGH);
pinMode(gndPin, OUTPUT); digitalWrite(gndPin,
LOW);

pinMode(avccPin, OUTPUT); digitalWrite(avccPin,
HIGH);
pinMode(agndPin, OUTPUT); digitalWrite(agndPin,
LOW);

Serial.println("MAX6675 Carregando....");
// Aguarda a estabilização do chip MAX6675
delay(1000); //espera 1 segundo para atualizar os
```

```

dados
}
void loop() {
  Serial.print(thermocouple.readCelsius()); // termopar
  Serial.print(thermocouple.readCelsius()); // termopar
  Serial.println( );
  delay(1000);
  Serial.println( );
}

```

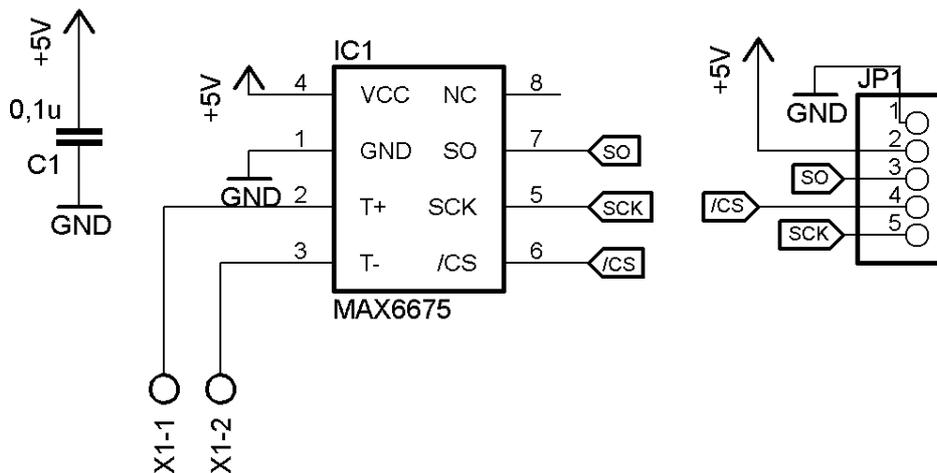


Figura 1. Circuito elétrico para alimentação e redução do ruído do MAX6675

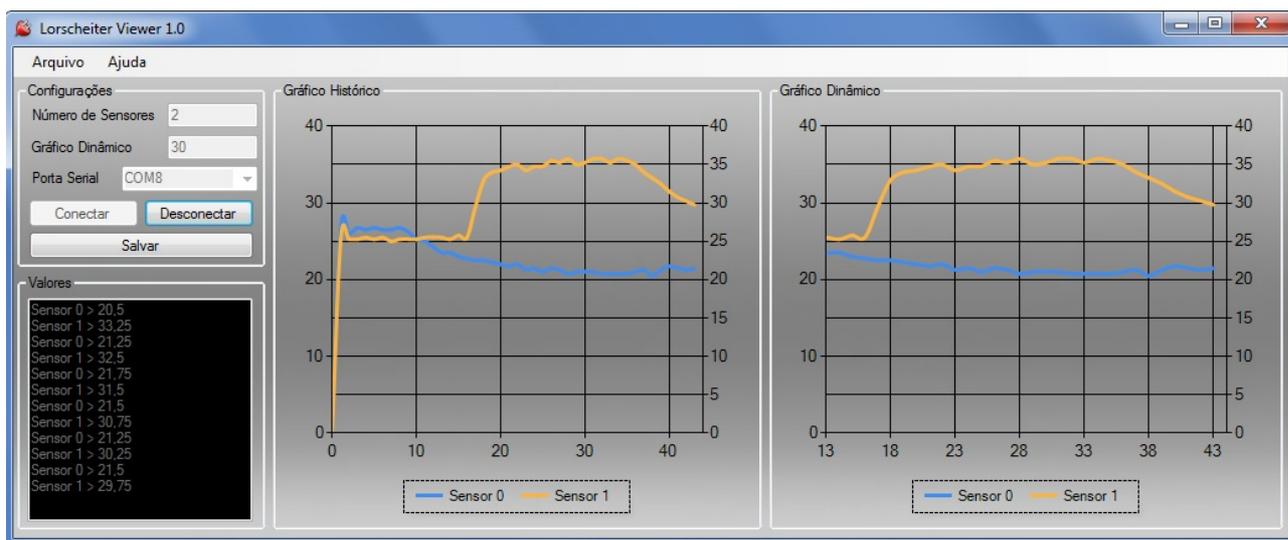


Figura 3. Print Screen do software Lorscheiter Viewer 1.0

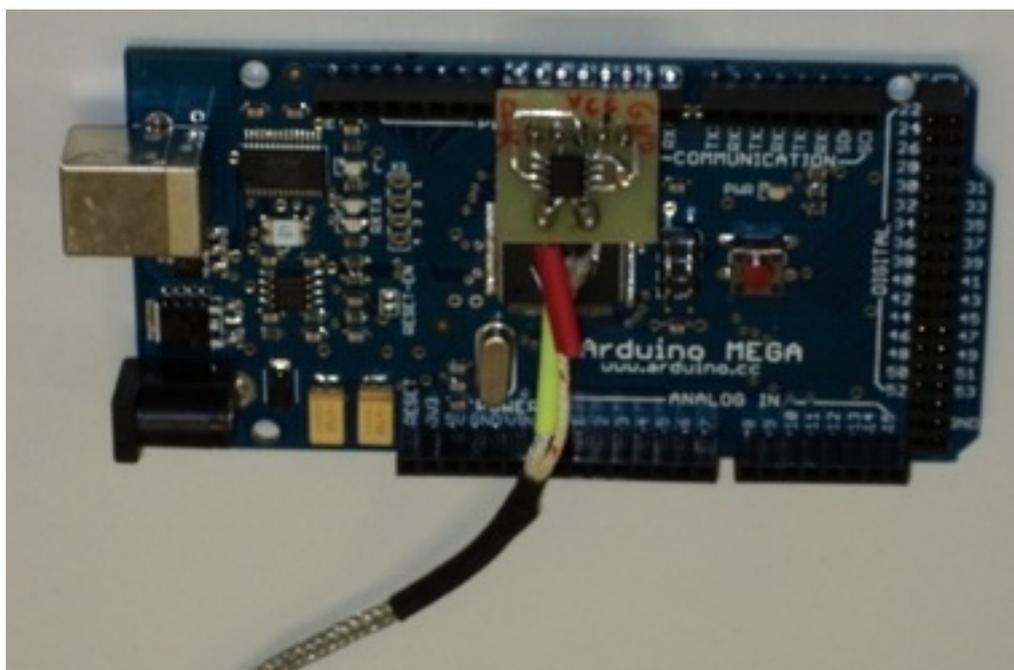


Figura 4. MAX6675 conectado ao Arduino Mega através dos pinos PWM 2 a 7. O segundo termopar é conectado através dos pinos 8 a 12.



POLARIZABILIDADES ELETRÔNICAS DOS MALEATOS DE NEODÍMIO E ÉRBIU HIDRATADOS



ELECTRONIC POLARIZABILITIES OF NEODYMIUM AND ERBIUM MALEATES HYDRATED

LIMA, Francisco José Santos^{1*}; MELO, Roseane Maria de¹; SILVA, Ademir Oliveira da¹.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Ciências Exatas e da Terra – Instituto de Química

e-mail: limafjs@yahoo.com

Received 20 July 2011; received in revised form 03 August 2011; accepted 09 August 2011

RESUMO

A força do oscilador e a polarizabilidade eletrônica têm sido usadas para avaliar modificações nos níveis de energia de íons metálicos nos compostos de coordenação. A primeira propriedade avalia a perturbação nos estados de energia causada pela força do campo ligante dos grupos de átomos que se encontram ligados com o metal. A segunda propriedade avalia a facilidade na qual o campo elétrico da radiação promove uma transição eletrônica. Neste trabalho foram avaliadas estas propriedades para os maleatos de neodímio e de érbio hidratados. De acordo com os resultados, foi possível observar que há um significativo aumento na deformação da nuvem eletrônica do íon Nd^{3+} , na transição de menor energia. No maleato de érbio também foi observado um aumento na polarizabilidade, na transição de menor energia. Isto nos leva a concluir que, nestes sistemas, a região espectral de baixa energia influenciou mais na deformação da nuvem eletrônica das espécies.

Palavras-chave: *Compostos de Coordenação, Lantanídeos, Espectroscopia.*

ABSTRACT

The oscillator strength and the polarizability electronic have been used to evaluate modifications in the levels of energy of metallic ions in the coordination compound. The first property evaluates the disturbance in the states of energy caused by the force of the ligand field of the groups of atoms that are linked with the metal. The second property evaluates the easiness in which the electric field of the radiation promotes an electronic transition. In this work they were appraised these properties for the neodymium and erbium hydrated maleates. In agreement with the results, it was possible to observe that there is a significant increase in the deformation of the electronic cloud of the ion Nd^{3+} , in the transition of smaller energy. In the erbium maleate an increase was also observed in the polarizability, in the transition of smaller energy.. We ended that, in these systems, the spectral area of low energy influenced more in the deformation of the electronic cloud of the species.

Keywords: *Coordination Compounds, Lanthanides, Spectroscopy*

INTRODUÇÃO

A síntese de compostos de coordenação atualmente tem como propósito avaliar algumas propriedades físicas e químicas que possam evidenciar, em curto prazo, uma solução promissora de arranjos químicos experimentais que venham disponibilizar uma alternativa aos sistemas pesquisados em diversas áreas industriais e comerciais. Dentre as diferentes propriedades apresentadas pelos sistemas complexos, a interação com a radiação eletromagnética é uma das mais evidentes. A polarizabilidade eletrônica é compreendida como uma alteração que ocorre na distribuição dos elétrons das espécies, quando um campo eletromagnético como a luz, interage com sistemas moleculares, reorganizando sua configuração, ao causar uma transição eletrônica entre níveis de energia diferentes (Lima et al, 2007).

Força do Oscilador e Polarizabilidades Eletrônicas

Os parâmetros espectroscópicos avaliados neste trabalho foram a força do oscilador e a polarizabilidade eletrônica, que são obtidos a partir das seguintes expressões respectivamente: (Lima et al, 1996; 2007).

$$P_{ok} = 4,319 \times 10^{-9} \frac{9\eta}{(\eta^2 + 2)^2} \cdot \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (\text{Eq. 1})$$

e

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 Me} \sum \frac{P_{ok}(\nu_{ok}^2 - \nu^2)}{(\nu_{ok}^2 - \nu^2)^2 + 4\nu^2 \nu^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

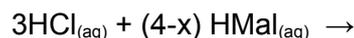
Diversos autores na literatura têm usado a equação (1) para interpretar a influência do campo ligante nos níveis de energia de íons metálicos em compostos de coordenação e associado alguns valores para justificar certas propriedades aplicativas destes sistemas moleculares (Davidenko and Lugina, 1968; Yatsimirskii and Davidenko, 1979; Sinha, 1982, Iftkhar, 1987, Khan et al., 2004). Estas propriedades têm como propósito avaliar como os sistemas que absorvem luz se comportam quando determinadas transições neles ocorrem. A primeira equação avalia a probabilidade de uma transição, e de certa forma, mede a intensidade da luz absorvida bem como a

perturbação que ocorre no meio; e a segunda, o grau da distorção eletrônica causada na reorganização da configuração eletrônica quando ocorre a mudança de elétrons de um estado de energia para outro em uma molécula. As duas informações são bastante úteis para interpretar a intensidade da interação que ocorre entre os ligantes (iônico ou neutro), e o elemento que será avaliado pela transição, que nesse caso é um íon lantanídeo (neodímio ou érbio).

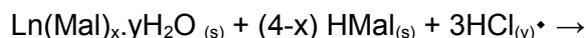
O objetivo desse trabalho foi de observar o comportamento das propriedades ópticas destes compostos através da força do oscilador e das polarizabilidades eletrônicas e, através destes, concluir como as espécies ligantes facilitam na promoção dos elétrons e na forma de organização dos níveis de energia nestes sistemas moleculares.

PARTE EXPERIMENTAL

As sínteses dos sais de maleatos de neodímio hidratados foram preparadas a partir dos respectivos cloretos hidratados, obtidos em etapa anterior por Melo et al. (2009), pela adição do ácido maleico em solução aquosa numa proporção 1:4 e, em sequência, secados, lavados com água destilada para retirada do excesso de ácido e posteriormente secados novamente sob vácuo, para a formação do sal, segundo o processo:

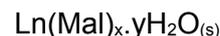


(banho Maria 60 °C)



(lavado com água destilada, filtrado) →

(secado sob vácuo) →



As microanálises das amostras (análise complexométrica e microanálise de C e H), permitiram a obtenção das seguintes estequiometrias: $\text{La}(\text{mal})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{mal})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{mal})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Após a síntese, os compostos foram caracterizados por análise térmica,

condutância molar, espectros na região do infravermelho, difração de raios-x e modelagem molecular, conforme descrito em MELO *et al*, 2009. Neste trabalho, foram calculadas as polarizabilidades eletrônicas a partir dos espectros dos sais de neodímio e érbio em solução etanólica, tal como descrito em LIMA *et al*, 2010. Os espectros foram registrados em um equipamento UV-visível Nicolet Evolution 100 e as seqüências dos experimentos se encontram visualizadas no fluxograma da Figura 1. A força do oscilador foi calculada mediante equação 1 e pelo uso do programa SIMP2FOS, desenvolvido em linguagem QBASIC. As polarizabilidades foram calculadas a partir da equação 2 e pelo uso do programa POLAZ-F, desenvolvido em linguagem QBASIC. Os gráficos das polarizabilidades eletrônicas dos maleatos estão mostrados nas Figuras 2 e 3 e foram obtidos a partir dos baricentros das transições e da força do oscilador, que se encontram descritas na Tabela 1, juntamente com outras informações. Os valores de polarizabilidades estão disponibilizados na Tabela 2. Correlações de força do oscilador e polarizabilidades eletrônicas versus baricentro das transições estão mostrados na Figura 4.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros na região do visível dos maleatos de neodímio e de érbio apresentaram duas bandas de absorção relevantes nas regiões pesquisadas, no intervalo de 400 a 760 nm. As transições do neodímio que se apresentaram mais intensas foram as hipersensitivas $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$, $^4G_{9/2}$ (491 – 544 nm) e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ (559 – 614 nm). Para o érbio foram as transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ (510 – 535 nm) e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (630 – 685 nm), sendo a primeira hipersensitiva. A segunda transição do érbio não é considerada uma transição hipersensitiva por não se alterar muito com a mudança do ambiente químico. Ainda assim temos registrado a sua ocorrência, por se apresentar com uma intensidade comparável à primeira transição, e por isso foram avaliados os parâmetros espectrais para a mesma.

Analisando as transições para o neodímio, influenciadas pelo campo ligante do íon maleato, percebeu-se que, na transição de menor energia, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ (559 – 614 nm), os valores da força do oscilador e da

polarizabilidade foram mais elevados, indicando que a influência do campo causa uma maior probabilidade na transferência do elétron entre esses níveis e a distorção da configuração é mais acentuada nesta transição hipersensitiva do que na outra transição, também hipersensitiva, registrada. Estes valores estão mostrados nas Tabelas 1 e 2 e Figuras 2 e 4. Para o érbio, observou-se que a força do campo ligante dos íons maleatos provocou um maior valor na força do oscilador, para a transição hipersensitiva $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, que ocorre numa região de maior energia (510 – 535 nm). No entanto, o mesmo aumento não foi observado para a polarizabilidade eletrônica nesta transição. Para a polarizabilidade, o maior valor observado foi para a transição não hipersensitiva $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, que ocorre numa faixa de energia mais baixa, no intervalo de comprimentos de onda de 630 a 685 nm, como mostram as Tabelas 1 e 2 e Figuras 3 e 4. Uma possível explicação para a inversão no caso do composto de érbio deve-se ao fato de a força do oscilador, na transição hipersensitiva que ocorre numa região de maior energia, não possuir uma probabilidade relevante a ponto de compensar o valor do conteúdo energético para o deslocamento do elétron entre os níveis envolvidos. Já na transição não-hipersensitiva, a força do oscilador é menor, como esperado, mas apesar de ocorrer com uma menor probabilidade, esse efeito é compensado pelo menor gasto energético, originando por isso uma maior polarizabilidade. Em termos práticos, a eficiência da transferência de elétrons é maior, pois é necessário menos energia para provocar uma reorganização eletrônica no sistema.

Foi observado também que o efeito do potencial iônico apresenta uma correlação direta com o comportamento das transições e das propriedades espectrais observadas. Nas transições de menor energia, percebeu-se que, para o neodímio, apresenta força do oscilador e polarizabilidades eletrônicas maiores que para o érbio, como pode-se observar nas Tabelas 1 e 2 e nas Figuras 2, 3 e 4. Para as transições de maior energia, o érbio apresentou maior força do oscilador e maior polarizabilidade eletrônica. Isto nos leva a crer que o maior potencial iônico do érbio induz na transição de maior energia, uma maior probabilidade de transição e uma maior deformação na nuvem eletrônica do érbio.

CONCLUSÕES

De acordo com os valores obtidos, foi possível observar que há um significativo aumento na deformação da nuvem do íon Nd^{3+} na segunda transição em relação ao maleato de érbio. Isto mostra que, nestes sistemas, apenas o aumento no caráter covalente da ligação (que oscila entre 0,100 e 1,620 para o Nd^{3+} e na faixa de 0,200 para o Er^{3+}) (Lima *et al.*, 2010), não justifica necessariamente um aumento de polarizabilidade nos íons. Percebe-se, principalmente, que é fundamental que a região espectral do elétron óptico proporcione um efeito de probabilidade de transição interessante, e que a força do oscilador, que é função do coeficiente de absorção integrado, contribui significativamente para isso. Neste sentido, acredita-se que a polarizabilidade eletrônica pode ser aplicada no acompanhamento da evolução dos estados eletrônicos intermediários da transição, sendo compreendida como uma medida da facilidade com que a nuvem eletrônica de um átomo pode ser distorcida, em função do efeito da interação da radiação eletromagnética com sistemas químicos possibilitando dessa forma, uma melhor avaliação na reorganização eletrônica para direcionar uma melhor aplicação dos mesmos.

AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC / UFRN / PROPESQ / CNPq, pelo incentivo à pesquisa em química fundamental, e ao laboratório NEPGN (espectros na região visível).

REFERÊNCIAS:

1. Davidenko, N. K. And Lugina, L. N.; 1968 - Spectra and Structure of the Aquo-ions of Neodymium, Europium, and Erbium - Russ. J. Inorg. Chem., 13, 512-17.
2. Iftikhar, k. 1987- Hypersensitivity in the 4f–4f absorption spectra of lanthanide(III) complexes – Inorg. Chim. Acta, 129, 261-

264.

3. Khan, A. A., Hussain, H. A., And Iftikhar, K., 2004 - 4f–4f Absorption Spectra And Hypersensitivity In Nine-Coordinate Ho(III) And Er(III) Complexes In Different Environments – Spect. Acta Part A 60, 2087–2092.
4. Lima, F. J. S.; Brito, H. F.; Silva, A. G.; Silva, A. O; Braga, C. C. M; Lima, A. J. P; Cardoso, M. C. C. 1996 – O Uso da Força do Oscilador na Avaliação de Intensidades Espectrais - Anais da Associação Brasileira de Química, 45; (1), 31-35.
5. Lima, F. J. S.; Silva, A. G.; Silva, A. O.; Santos, J. E., 2007 – Estudos Espectroquímicos de Cloretos Hidratados de Samário e Disprósio e seus Complexos com Acetato de Etila – Revista Tchê-Química, 04, 31-37.
6. Lima, F. J. S., Melo, R. M., Lima, F. J. S., Silva, A. O. E Braga, C. C. M., 2010 - Parâmetros de Ligação e Força do Oscilador dos Maleatos de Neodímio e Érbio Hidratados - Revista Tchê-Química, 07, 14, 52-56.
7. Melo, R. M., Lima, F. J. S., Silva, A. O. E Braga, C. C. M., 2009 – Síntese e Caracterização dos Maleatos de Lantânio, Neodímio e Érbio. - Revista Tchê-Química, 06, 11, 31-42.
8. Sinha, S. P., 1982 - Some Spectroscopic Aspects of the Lanthanides - An. Acad. Ciênc. do Estado de São Paulo, 36, 1-71.
9. Yatsimirskii, K. B. And Davidenko, N. 1979 – Absorption Spectra and Structure Of Lanthanide Coordination Compounds in Solution – Coord. Chem. Rev, 27, 223-273.

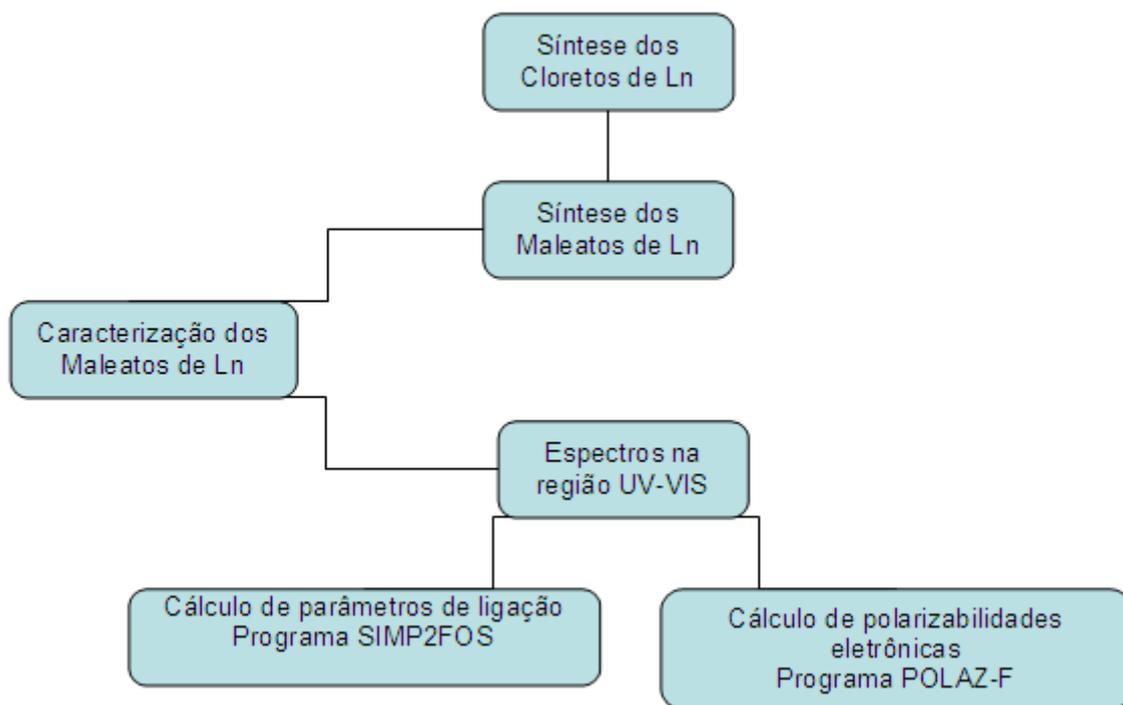


Figura 1. Fluxograma da ordem dos experimentos

Tabela 1. Dados experimentais das transições pesquisadas para os maleatos de neodímio e érbio.

	Neodímio		Érbio:	
Faixa (nm)	491 - 544	559 - 614	510 - 535	630 - 685
Transição	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}$	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2} (*)$
Baricentro da transição (cm ⁻¹)	19341,21	17069,74	19148,06	15244,45
Baricentro da transição (x10 ¹⁴ Hertz)	5,798	5,118	5,741	4,570
Força do oscilador (x10 ⁻⁶)	3,856	7,966	6,594	4,952

(*) – transição não-hipersensitiva

Tabela 2. Dados experimentais da polarizabilidade a partir dos valores da frequência da transição e da força do oscilador.

Transição (*)	Neodímio		Érbio	
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a (**)
Polarizabilidade Estática (x10 ⁻²⁸ cm ³)	0,734	1,953	1,285	1,523
Polarizabilidade Máxima (x10 ⁻²¹ cm ³)	1,610	4,836	2,836	4,223
Polarizabilidade Mínima (x10 ⁻²¹ cm ³)	-1,610	-4,836	-2,836	-4,223
Polarizabilidade Fora de Fase (x10 ⁻²¹ cm ³)	3,220	9,673	5,673	8,45

(*) Nd - 1^a transição: $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}$; 2^a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$

Er - 1^a transição: $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$; 2^a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$

(**) – transição não-hipersensitiva

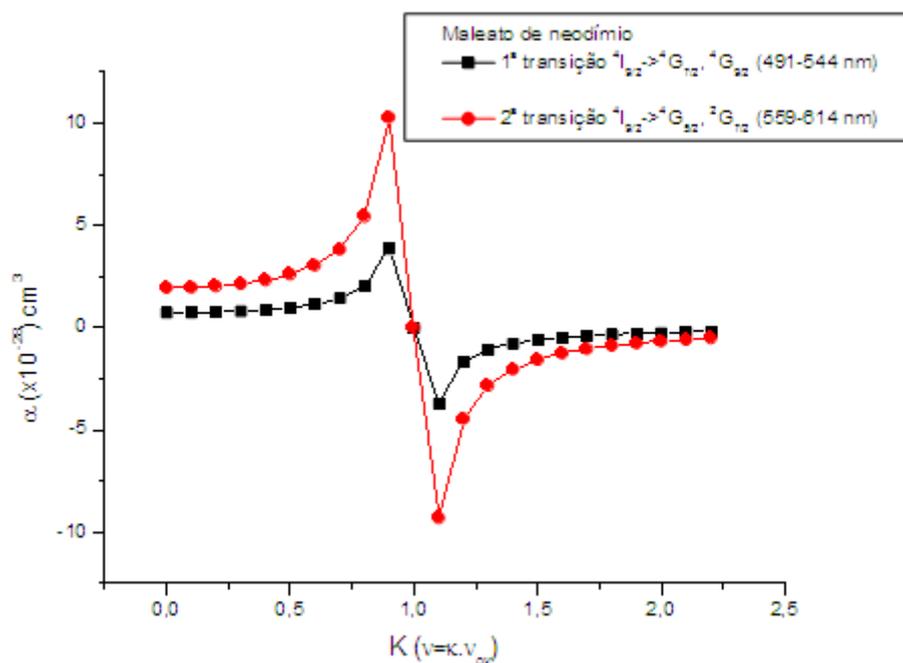


Figura 2. Polarizabilidades do Neodímio (1^a e 2^a transição)

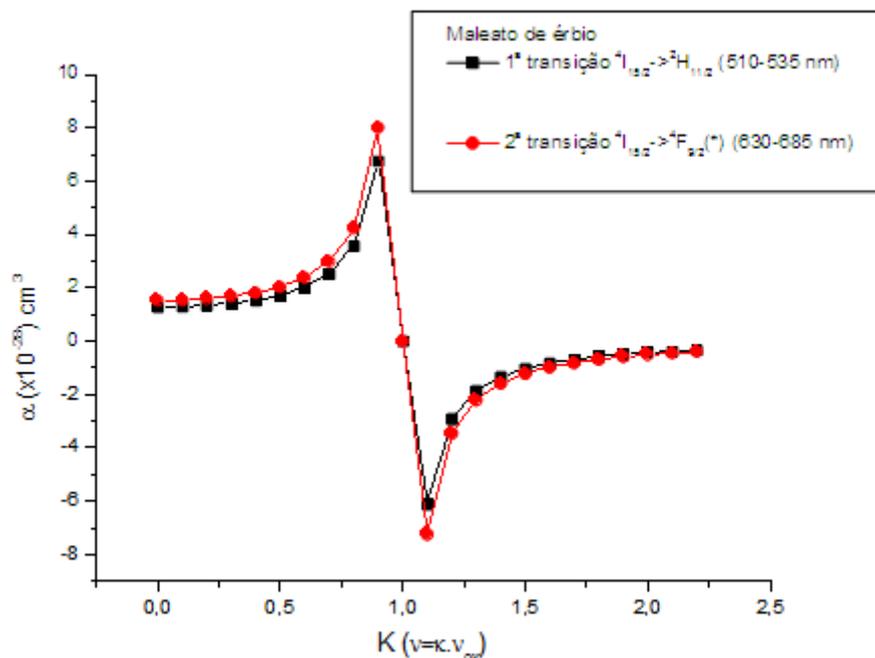


Figura 3. Polarizabilidades do Érbio (1ª e 2ª transição).

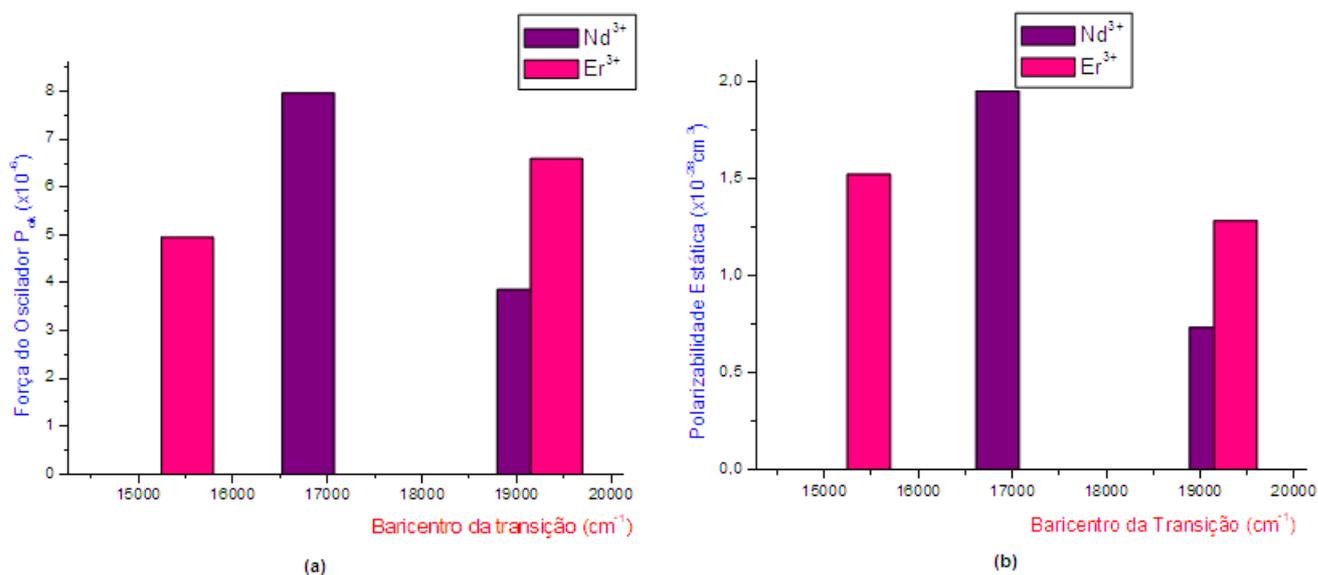


Figura 4. Influência da força do campo ligante do íon maleito nas transições pesquisadas dos íons Nd³⁺ e Er³⁺, avaliadas pela força do oscilador (a) e polarizabilidade eletrônica (b).



DISTRIBUIÇÃO DE ^{226}Ra e ^{228}Ra EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA REGIÃO SUL DO ESTADO DE SÃO PAULO

DISTRIBUTION OF ^{226}Ra AND ^{228}Ra IN UNDERGROUND WATER INTO THE SOUTH REGION OF SAO PAULO STATE

CARVALHO DE JESUS, Sueli¹; CHIRINOS, Hugo²;

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP
Gerência de Metrologia das Radiações
Av. Profº Lineu Prestes, 2242, São Paulo – SP

² Universidade Nacional Micaela Bastidas de Apurimac, Facultad de Ingenieria Civil sede Cotabambas, Cotabambas - Apurimac

*e-mail: hdccoll@hotmail.com

Received 12 July 2011; received in revised form 02 August; accepted 03 August 2011

RESUMO

Estudos de monitoração dos radionuclídeos naturais no meio aquático são muito importantes para garantir seu controle em níveis aceitáveis, que não prejudiquem o meio ambiente e o ser humano. Neste trabalho foram analisadas as concentrações de isótopos naturais de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas subterrâneas localizadas em Cananéia, Iguape e Ilha Comprida, na região sul do Estado de São Paulo, através do método de contagem de alfa e beta total. Foram observadas concentrações de ^{226}Ra variando de 0,80 a 23 mBqL⁻¹ em Abril/2009 (período chuvoso) e 0,63 a 12 mBqL⁻¹ em Agosto/2009 (período seco). As concentrações de ^{228}Ra variaram de 18 a 39 mBqL⁻¹ em Abril/2009 e 15 a 72 mBqL⁻¹ em Agosto/2009. As razões das atividades $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ estiveram no intervalo de 3,3 a 31,7 no período chuvoso e 1,1 a 26,7 no período seco. A comparação dos valores de ^{226}Ra e ^{228}Ra obtidos evidenciaram uma predominância da atividade do isótopo de ^{228}Ra . As doses calculadas não excederam o nível de referência de dose efetiva comprometida recomendada pela Organização Mundial de Saúde (WHO).

Palavras-chave: Radionuclídeos, Cananéia, Iguape, concentração de radio.

ABSTRACT

Monitor of natural radionuclides in aquatic raw is very important to guaranty the normal control level in the environmental medium and the human. In this report were available the concentration of ^{226}Ra and ^{228}Ra in Cananeia's underground water, Iguape and Comprida Island into the south region of Sao Paulo state, by gross alpha and beta counting method. The concentration of ^{226}Ra was variety into the interval 0.80 to 23 mBqL⁻¹ in April/2009 (rain period) and into the interval 0.63 to 12 mBqL⁻¹ in August/2009 (dried period). The concentration of ^{228}Ra was variety into the interval 18 to 39 mBqL⁻¹ in April/2009 and into the interval 15 to 72 mBqL⁻¹ in August/2009. The Activities ratio of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ was variety into the interval 3.3 to 31.7 at rain period and 1.1 to 26.7 at dried period. To compare the yield values of ^{226}Ra and ^{228}Ra these show high activity of the ^{228}Ra isotope. The calculate dose no arising the reference of effective dose level available by WHO.

Keywords: Radionuclides, Cananeia, Iguape, radium concentration.

INTRODUÇÃO

Os radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e do ^{232}Th tem sido utilizados em larga escala e com excelentes resultados para se estimar a contribuição do aporte de substâncias naturais e antropogênicas para a região costeira brasileira. Principalmente os isótopos naturais de Ra, que vem sendo determinados em vários compartimentos aquáticos, com intuito de verificar seu comportamento neste ambiente. Estes radionuclídeos encontram-se em águas subterrâneas e podem ser detectados em concentrações muito baixas, além disso, são considerados conservativos.

A presença de Ra nas águas subterrâneas é proveniente de fontes naturais, ou seja é proveniente da interação desta água com o solo, as rochas ou depósitos minerais com os quais ela se encontra em contato constante no aquífero (Moore, 2003). A concentração de Ra na água subterrânea dependerá dos mecanismos de transferência e da quantidade de Ra na fonte, dos mecanismos que removam o Ra da água e dos processos mecânicos que mobilizam o Ra para além da fonte.

O Ra também pode ser incorporado indiretamente pela água subterrânea, como consequência de atividades humanas que visam explorar minerais contendo quantidades apreciáveis de U e Th, como parte do ciclo do combustível nuclear. Além disso, vários outros minerais de importância econômica podem apresentar teores consideráveis de radionuclídeos naturais, tal como minerais ricos em fosfato (apatita), em cobre, em ouro e no carvão (Oliveira, 1998). Isto é devido à presença de U e seus produtos de decaimento de meia-vida longa nestes minerais, como o ^{226}Ra , o ^{230}Th , o ^{210}Pb e o ^{210}Po .

Os isótopos ^{226}Ra e o ^{228}Ra são os radionuclídeos mais importantes presentes em águas subterrâneas. Embora eles constituam o mesmo elemento, seu comportamento nos sistemas rocha-água pode ser bastante diferente. A primeira diferença a ser notada é que estes radionuclídeos pertencem a séries de decaimento radioativas naturais distintas. O ^{226}Ra é o quinto membro da série do ^{238}U e decai por emissão alfa. Devido ao fato do U formar complexos solúveis em soluções oxidantes, particularmente com carbonatos e fosfatos, ele

pode ser transportado com maior facilidade pela água subterrânea. Em condições redutoras, o U precipita a partir da água subterrânea e se concentra em depósitos minerais secundários (Williams, 1990). Assim, as concentrações de ^{226}Ra em águas subterrâneas podem variar amplamente e podem ser maiores na proximidade de locais aonde há enriquecimento em urânio.

A Organização Mundial da Saúde preconiza que a atividade total combinada de ^{226}Ra e ^{228}Ra na água potável não deve exceder 0,185 Bq/L (Who, 2003). Além disso, recomenda que seja cumprido o nível de referência de dose efetiva comprometida de 0,1 mSv, considerando-se o consumo diário de 2L de água por um ano (Oliveira *et. al.*, 2001). Abaixo deste valor, a água é considerada aceitável para o consumo humano e nenhuma ação para reduzir o conteúdo de radioatividade se torna necessária. Uma vez que o crescimento de atividade potencialmente contaminadora que compromete a qualidade das águas subterrâneas vem colocando em risco a saúde humana, o Ministério da Saúde (2004) do Brasil, estabeleceu limites de 0,1 Bq/L para a atividade alfa global e 1 Bq/L para a atividade beta global, para fins práticos de monitoração rotineira das águas subterrâneas.

MATERIAL E MÉTODOS:

2.1 Área de Estudo

O Sistema Cananéia-Iguape localiza-se no litoral sul de Estado de São Paulo (48° W - 25° S), com uma área aproximada de 200 km² (Figura 1). Este sistema pertence ao Complexo Lagunar-Estuarino Iguape-Cananéia-Paranaguá (Saito, 2002), com uma área total de cerca de 5800 km², localizado na fronteira entre os Estados de São Paulo e Paraná, e que se estende por 200 km de litoral. Trata-se de um ecossistema bastante diversificado, que abrange um conjunto de lagunas, braços de mar, baías, estuários, restingas, ilhas e morros isolados (Tessler, 1982).

Na região há um predomínio de massas de ar tropical no verão, com intensa precipitação pluviométrica e, de massas de ar polar no inverno, com menor precipitação. O índice mais

alto de precipitação pluviométrica tem o seu maior valor médio mensal em março, e mínimo em agosto, a média anual é de 2200 mm (CRH-RB, 2010).

A média anual da temperatura do ar é de 21,2°C, com média de variação diária de 6,7°C. As temperaturas mais elevadas ocorrem nos meses de Janeiro, Fevereiro e Março, com média de 24,5°C para Janeiro e, os menores em julho e Agosto, com média de 17,8°C para Julho. A temperatura média da água é de 23,8°C, com variação média diária de 7,9°C. As temperaturas mais altas ocorrem em Janeiro, com média de 27,7°C, e as mais frias em Julho, com média de 19,8°C (CRH-RB, 2011).

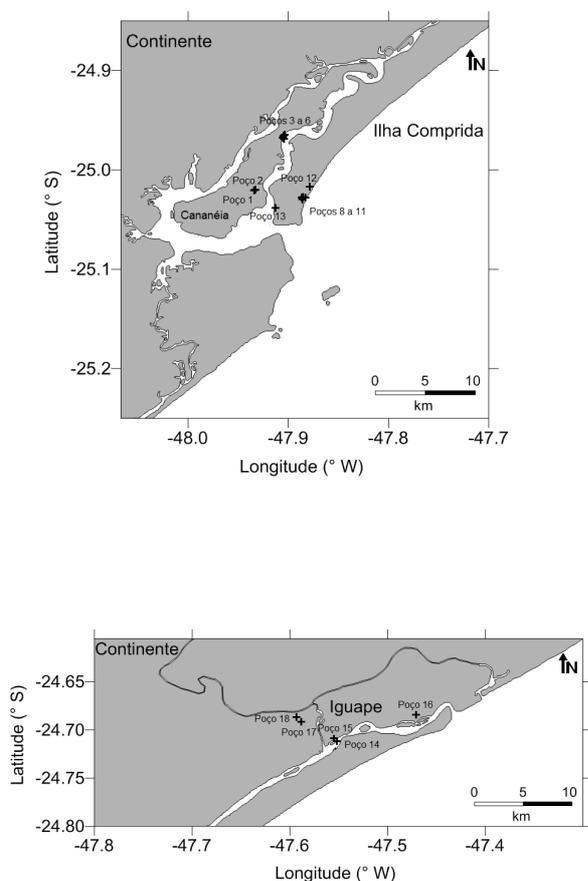


Figura 1 – Localização dos pontos de coleta das amostras de água subterrâneas em Cananéia, Ilha Comprida e Iguape.

2.2 Metodologia

As amostras de água subterrâneas foram coletadas em 18 poços localizados entre a região de Cananéia, Ilha Comprida e Iguape. Para se ter uma maior confiabilidade e por consequência uma resposta representativa dos resultados, foram realizadas duas campanhas de amostragem, uma em Abril de 2009, período chuvoso, e a outra em Agosto de 2009, período seco.

Na Figura 1 encontram-se as localizações dos pontos de coleta das amostras de águas subterrâneas coletadas no período de Abril/2009 (período chuvoso) e Agosto/2009 (período seco) na região de Cananéia, Iguape e Ilha Comprida.

Para determinação das concentrações do ^{226}Ra e ^{228}Ra , as amostras inicialmente foram aciduladas adicionando-se 10 mL de HNO_3 65%, evitando-se perdas de adsorção dos radionuclídeos a serem determinados, em seguida foram filtradas, evitando a presença de partículas em suspensão. A pré-concentração das amostras foi realizada evaporando um volume de 5L para 1L. Os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra foram determinados por co-precipitação com sulfato de bário em pH 4,5 – 5,0 na presença de EDTA. O rendimento químico gravimétrico obtido para o $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ foi de $(90 \pm 5)\%$. As mostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ foram medidas 21 dias após a co-precipitação. Os valores das concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra foram realizadas pelas contagens alfa e beta total de um precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770 (Oliveira, 2005; Oliveira, 2009; Moore, 2008). As salinidades foram determinadas a partir de um salinômetro indutivo de marca Beckman – RS-10.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As concentrações de atividade dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra determinadas nas águas subterrâneas em Abril/2009 tiveram valores variando de 0,63 a 12 mBqL^{-1} para o ^{226}Ra , enquanto para o ^{228}Ra a variação é de 18 a 39 mBqL^{-1} . As concentrações de atividade dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra coletadas em Agosto/2009 obtiveram valores de concentração de atividade

do ^{226}Ra variando de 0,8 a 8,8 mBqL^{-1} e de ^{228}Ra variando de 17,2 a 72,0 mBqL^{-1} .

Tabela 1 - Localização das amostras de água subterrânea coletadas em Cananéia e Ilha Comprida e Iguape.

Amostras	Vol. (L)	T (°C)	Latitude	Longitude
Cananéia/Poço 1	10	21,2	25°01.231' S	047°56.028' W
Cananéia/Poço 2	10	21,5	25°01.204' S	047°55.965' W
Cananéia/Poço 3	10	21,8	24°57.953' S	047°54.288' W
Cananéia/Poço 4	10	22,5	24°58.135' S	047°54.246' W
Cananéia/Poço 5	10	21,2	24°58.070' S	047°54.327' W
Cananéia/Poço 6	10	22,9	24°57.879' S	047°54.220' W
Cananéia/Poço 7	10	24,0	-	-
Ilha Comprida/Poço 8	10	22,8	25°01.671' S	047°53.177' W
Ilha Comprida/Poço 9	10	21,1	25°01.624' S	047°53.115' W
Ilha Comprida/Poço10	10	22,3	25°01.664' S	04°52.975' W
Ilha Comprida/Poço11	10	23,6	25°01.802' S	047°53.149' W
Ilha Comprida/Poço12	10	24,6	25°01.033' S	047°52.700' W
Ilha Comprida/Poço13	10	22,1	25°02.295' S	047°54.755' W
Iguape/Poço 14	10	20,5	24°42.700' S	047°33.113' W
Iguape/Poço 15	10	21,0	24°42.516' S	047°33.286' W
Iguape/Poço 16	10	18,8	24°41.046' S	047°28.230' W
Iguape/Poço 17	10	21,8	24°41.500' S	047°35.300' W
Iguape/Poço 18	10	20,1	24°41.198' S	047°35.609' W

A razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ nas águas subterrâneas coletadas no período chuvoso variaram de 3,3 a 31,7 sendo o maior valor encontrado no poço 10, que se localiza na Ilha Comprida. Para o período seco variaram de 1,1 a 26,7, e o maior valor encontrado foi no poço 12. Esses altos valores indicam que neste local há uma grande troca desses isótopos de Ra com os sedimentos.

As Figuras 2 e 3 mostram como é a distribuição dos isótopos de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas subterrâneas coletadas durante o período chuvoso e seco respectivamente. Observou-se que no poço 4 teve uma alteração proporcional nas concentrações dos dois isótopos durante período seco. Além disso, observou-se na Figura 3 maiores valores de ^{228}Ra nos poços 16 e 17, sendo respectivamente 72 mBq/L e 54 mBq/L , a água desse local é proveniente de poços naturais de Iguape. O local encontra-se próximo as margens do Rio Ribeira de Iguape e, portanto, apresenta um grande contato das águas do rio com as águas subterrâneas. Os valores determinados, no entanto, não ultrapassam os limites recomendado pelo ministério da saúde do Brasil de 1 Bq/L .

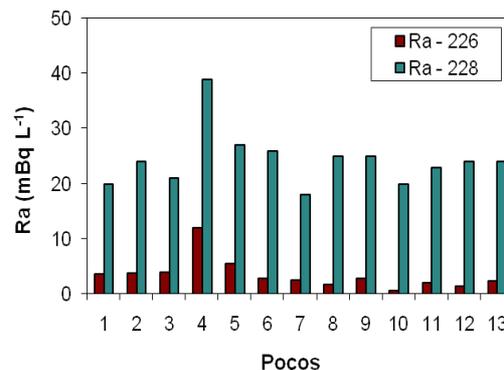


Figura 2 - Distribuição das concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas subterrâneas coletadas no período chuvoso (Abril/09).

Observou-se que as concentrações de ^{226}Ra não apresentaram distribuição idêntica ao do ^{228}Ra . Portanto, a predominância dos isótopos de ^{228}Ra em todas as amostras estudadas, é um reflexo da presença de uma concentração maior de ^{232}Th em relação ao ^{238}U nas rochas do aquífero no qual a água subterrânea está armazenada.

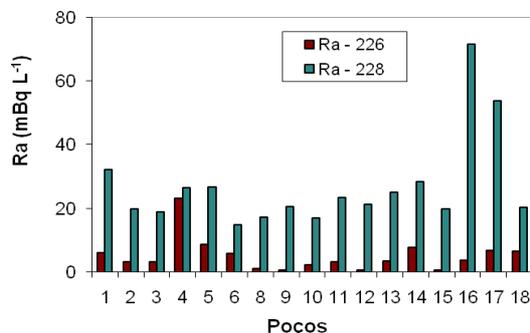


Figura 3 - Distribuição das concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas subterrâneas coletadas no período seco (Agosto/09).

A Figura 4 mostra como se distribuem os isótopos de radio ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas subterrâneas em função da salinidade, nas amostras de águas subterrâneas das regiões de Cananéia, Ilha Comprida e Iguape, coletadas em Abril/09, que variou de 0,02 a 0,11, tendo se

obtido o valor máximo na amostra do poço 10, em Ilha Comprida. Na Ilha Comprida, dois poços apresentaram salinidades ligeiramente acima de zero, indicando a influência da proximidade do mar, uma vez que estes pontos se localizam a poucos metros da praia. Em Agosto/09 os valores variaram de 0,02 a 0,31, o maior valor observado no poço 16, localizado em Iguape. É importante ressaltar que a maioria dos valores obtidos de salinidade nas águas subterrâneas foram inferiores a 1, indicando baixa salinidade nas águas subterrâneas estudadas.

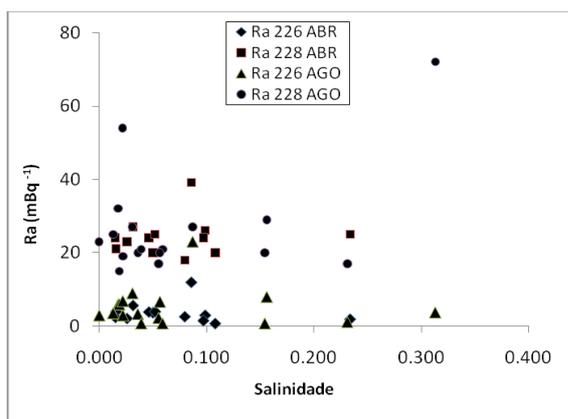


Figura 4 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra em função da salinidade observada nas amostras de água subterrânea de Cananéia, Iguape e Ilha Comprida em Abril e Agosto de 2009.

Para os cálculos das doses efetivas comprometida potenciais recebidas pelos indivíduos do público que consomem estas águas subterrâneas, foram feitas a partir dos valores máximos de concentrações de atividade de ^{226}Ra e de ^{228}Ra . Os valores obtidos se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 – Estimativa de dose efetiva comprometida nas águas subterrâneas.

He ^{226}Ra (mSv/ano)	He ^{228}Ra (mSv/ano)
2.4×10^{-3}	3.5×10^{-2}

Os valores obtidos demonstram que as

doses calculadas não excederam níveis de referência de dose efetiva comprometida de 0,1mSv.

CONCLUSÕES:

A ocorrência dos isótopos de Ra em águas subterrâneas estudadas é governada pelo comportamento físico e químico do Urânio, do Tório e do Rádio, nos aquíferos. O ^{228}Ra apresentou maior concentração de atividade em todas as amostras de água subterrâneas estudadas. Quanto aos padrões de qualidade radioativa, as águas subterrâneas estudadas na região de Cananéia, Iguape e Ilha Comprida não ocasionam danos adicionais à saúde humana, caso essas águas venham a ser ingeridas. Portanto, com relação ao critério da presença dos isótopos naturais de Ra, demonstraram que as unidades não apresentaram impacto de atividades antrópicas, podendo ser classificadas como zonas primitivas, cujos resultados denotam pequena ou mínima intervenção humana.

REFERÊNCIAS:

1. CRH- RB - Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. Relatório de situação dos recursos hídricos da UGRHI 11- *Relatório Zero*. Disponível em: http://geolig.igc.usp.br/geoproc/rs_ugrhi_r_b/. Acesso em: 05 de março 2011.
2. Ministério da Saúde. Normas e padrão da potabilidade da água destinada ao consumo humano, 2004, Portaria n°518, D.O.U. de 25/03/2004, República Federativa do Brasil.
3. Moore, W.S. Sources and fluxes of submarine groundwater discharge delineated by radium isotopes. *Biogeochemistry*, 2003. vol. 66, p. 75-93.
4. Moore, W.S; Oliveira. J. Determination of residence time and mixing processes of Brazil, inner shelf waters using natural Ra isotopes. *Estuare, Coastal and Shelf Science*, 2008, v. 76, p.512-521.
5. Oliveira, J. Determinação dos níveis de radioatividade natural em águas utilizadas para abastecimento público no Estado de São Paulo. Tese de Doutorado. *Instituto*

- de Pesquisas Energéticas e Nucleares, **1998**, São Paulo,.
6. Oliveira, J.; Braga, E.S.; Jesus, S.C.; Abrahão, F.F.; Santos, G.F.; Chiozzini, V. Assessment of natural radium isotopes and Rn in water samples from Cananéia-Iguape estuarine complex, São Paulo. *International Nuclear Atlantic Conference – INAC*, **2009**. Rio de Janeiro, Brazil.
 7. Oliveira, J.; Mazzilli, B.P.; Sampa, M.H.O.; Babalas, E. Natural radionuclides in drinking water supplies of São Paulo State, Brazil and consequent population doses. *Journal of environmental radioactivity*. **2001**. V. 53, p. 99-109.
 8. Oliveira, J.; Braga, E.S.; Furtado, V.V.; Charette, M. Determinação do tempo de mistura de massas d'água costeiras na Plataforma do Estado de São Paulo, utilizando-se isótopos naturais de Ra como traçadores. *International Nuclear Atlantic Conference- INAC*. **2005**, Santos, SP, Brasil,.
 9. Saito, R. T. Radionuclídeos (^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{210}Po e ^{137}Cs) no sistema costeiro Cananéia-Iguape: Estudos Ambientais. Dissertação (Mestrado) - *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo*, **2002**. São Paulo.
 10. Tessler, M. G. Sedimentação atual na região lagunar de Cananéia - Iguape, Estado de São Paulo. Dissertação (Mestrado) – *Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo*, **1982**. São Paulo, 2 vol.
 11. Williams, A.R.; Kirchmann, R.J. Radium - a historical introduction. In: *The Environmental Behaviour of Radium, Technical Report 1990*. Series, nº310, chapter.1, v.1, pp. 3-10, IAEA, Vienna.
 12. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). In: *Guidelines for drinking water quality. Recommendations*, 2003. vol.1, 2nd edition, United Nations, Geneva

Agenda

ENTEQUI - 4º Encontro Nacional de Tecnologia Química

Data: 22 e 23 de agosto de 2011
Local: Rio de Janeiro/RJ – BRASIL
Realização: Associação Brasileira de Química
Informações: <http://www.abq.org.br/entequi/>
E-mail: abqeventos@abq.org.br
Telefone: (0XX21) 2224-4480
Fax: (0XX21) 2224-6881

CBQ - 51º Congresso Brasileiro de Química

Data: 9 a 13 de outubro de 2011
Local: São Luis/MA – BRASIL
Realização: Associação Brasileira de Química
Informações: <http://www.abq.org.br/cbq/>
E-mail: abqeventos@abq.org.br
Telefone: (0XX21) 2224-4480
Fax: (0XX21) 2224-6881

12º Congresso Internacional de Tintas - ABRAFATI 2011

Data: 21 a 23 de novembro de 2011
Local: São Paulo/SP – BRASIL
Realização: Associação Brasileira de Tintas
Informações: <http://www.abrafati.com.br/>
E-mail: fernanda@abrafati.com.br
Telefone: (0XX11) 3054-1480

16º Encontro Nacional de Química Analítica - 16º ENQA

Data: 23 a 26 de outubro de 2011
Local: Campos do Jordão/SP – BRASIL
Realização: Sociedade Brasileira de Química
Informações: <http://www.usp.br/enqa2011/index.asp>
E-mail: enqa@enqa.com.br
Telefone: (0XX11) 3031-2858
Fax: (0XX11) 3815-5579

Analítica Latin America 2011 - Congresso e Feira Internacional

Data: 20 a 22 de setembro de 2011
Local: São Paulo/SP – BRASIL
Informações: <http://www.analicanet.com.br/>
E-mail: analitica@nm-brasil.com.br
Telefone: (0XX11) 3205-5000
Fax: (0XX11) 3205-5070

XXXVII Colloquium Spectroscopicum Internationale - XXXVII CSI

Data: 28 de agosto a 2 de setembro de 2011
Local: Búzios - Rio de Janeiro/RJ – BRASIL
Realização: Sociedade Brasileira de Química
Informações: <http://www.csixxxvii.org/>
E-mail: csi37@xxxvii.org

XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - XVIII SIBEE

Data: 28 de agosto a 1º de setembro de 2011
Local: Bento Gonçalves/RS – BRASIL
Informações: <http://www6.ufrgs.br/xviii-sibee/Index.html>
E-mail: sibee18@gmail.com

ABNT NBR 15635. Requisitos de Boas Práticas Higiênico-Sanitárias e Controle Operacionais Essenciais

Data: 20 de Agosto de 2011
Realização: ABQ RS.
Informações: Fone: (51) 3225.9461 ou (51) 3227.7677
Celular: (51) 8433.1332
E-mail: abqrs@abqrs.com.br
<http://www.abqrs.com.br/>

FISPQ E GHS

Data: 26 de Agosto de 2011
Realização: ABQ RS.
Informações: Fone: (51) 3225.9461 ou (51) 3227.7677
Celular: (51) 8433.1332
E-mail: abqrs@abqrs.com.br
<http://www.abqrs.com.br/>

Elaboração de Manual de Boas Práticas (MPB), Procedimentos Operacionais Padronizados (POPs) e Planilhas de Controle

Data: 31 de Agosto de 2011
Realização: ABQ RS.
Informações: Fone: (51) 3225.9461 ou (51) 3227.7677
Celular: (51) 8433.1332
E-mail: abqrs@abqrs.com.br
<http://www.abqrs.com.br/>

Boas Práticas de Fabricação (BPF)

Data: 17 de Setembro de 2011
Realização: ABQ RS.
Informações: Fone: (51) 3225.9461 ou (51) 3227.7677
Celular: (51) 8433.1332
E-mail: abqrs@abqrs.com.br
<http://www.abqrs.com.br/>

Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais

Data: 23 e 24 de Setembro de 2011

Realização: ABQ RS.

Informações: Fone: (51) 3225.9461 ou (51) 3227.7677

Celular: (51) 8433.1332

E-mail: abqrs@abqrs.com.br

<http://www.abqrs.com.br/>

Cosméticos Orgânicos

Data: 14 de setembro de 2011

Realização: CRQ-IV e Sinquisp promovem curso na área de cosméticos

Informações:

[http://www.crq4.org.br/default.php?](http://www.crq4.org.br/default.php?p=cursos_palestras.php&id=14)

[p=cursos_palestras.php&id=14](http://www.crq4.org.br/default.php?p=cursos_palestras.php&id=14)

1º Curso Fundamental de Manuseio e Transporte de Produtos Perigosos – PP10

Data: 20 a 23 de setembro de 2011

Realização: Indax Comunicação

Informações:

[http://www.crq4.org.br/default.php?](http://www.crq4.org.br/default.php?p=cursos_palestras.php&id=27)

[p=cursos_palestras.php&id=27](http://www.crq4.org.br/default.php?p=cursos_palestras.php&id=27)

Validação de métodos de análises

Data: 22 e 29 de outubro de 2011

Realização: CRQ e & Microbióticos Análises Laboratoriais

Informações:

<http://www.crq4.org.br/sms/files/file/Folder-1.pdf>

Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle - APPCC

Data: 22 de Outubro de 2011

Realização: ABQ RS.

Informações: Fone: (51) 3225.9461 ou (51) 3227.7677

Celular: (51) 8433.1332

E-mail: abqrs@abqrs.com.br

<http://www.abqrs.com.br/>

ISO 22000

Data: 19 de Novembro de 2011

Realização: ABQ RS.

Informações: Fone: (51) 3225.9461 ou (51) 3227.7677

Celular: (51) 8433.1332

E-mail: abqrs@abqrs.com.br

<http://www.abqrs.com.br/>

Curso de Formação de Auditores BPF e APPCC

Data: 16 e 17 de Dezembro de 2011

Realização: ABQ RS.

Informações: Fone: (51) 3225.9461 ou (51) 3227.7677

Celular: (51) 8433.1332

E-mail: abqrs@abqrs.com.br

<http://www.abqrs.com.br/>

Introduction to Sustainable Next-Generation Biofuels

27 September 2011, Sao Paulo, Brazil

Informações: <http://www.greenpoweracademy.com>

Renewable Power Economics

22 September 2011, Istanbul, Turkey

<http://www2.greenpowerconferences.co.uk/>

... a química da comunicação

identidade visual corporativa	mídia audiovisual
- logomarcas	- comerciais
- manual de identidade visual	- spots
	- vts
mídia impressa	- jingle
- material de expediente	
- folders	mídia digital
- flyers	- webdesign
- catálogos	- news letter
- portfólios	- blog
- revistas e livros	- email
- cartões de visita e comemorativos	- popup
- banners, outdoors e frontlight	- site
- anúncios	
- brindes	pesquisa
- certificados	- de mercado
- displays	- de satisfação
- mala-direta	- política

PLENA
comunicação e propaganda
54.3242.5080 | 54.9122.9193

av. borges de medeiros | sala 04 | espaço domus | nova prata | rs
www.plenapublicidade.com.br

Instruções para publicação

Artigos originais devem ser enviados por meio eletrônico para o endereço disponibilizado no [site da revista](#). Deve ser utilizado o *template* disponibilizado no site ([.DOC](#); [.ODT](#); [DOCX](#)).

Instructions for publications

Original papers should be sent electronically to the address provided on the [journal's website](#). The template available on the site should be used ([.DOC](#); [.ODT](#); [DOCX](#)).

Notas rápidas

DILMA ASSINA MP QUE DETERMINA A REDUÇÃO DO PERCENTUAL DE MISTURA DE ÁLCOOL NA GASOLINA - 28/04/2011

“A presidente Dilma Rousseff assinou hoje a Medida Provisória (MP) 532, que determina a redução do percentual mínimo de mistura de álcool anidro na gasolina. Atualmente, esse percentual varia entre 20% e 25% e, agora, poderá variar de 18% a 25%. A mesma MP também muda a classificação do etanol de produto agrícola para combustível. Com a mudança, a comercialização, estocagem, importação e exportação do etanol estarão sob controle da Agência Nacional do Petróleo (ANP), a partir de agora, e não mais do Ministério da Agricultura. A medida será publicada na edição de sexta-feira do Diário Oficial da União. As duas medidas aumentam a capacidade do governo de regular o setor e são tentativas de reduzir a pressão inflacionária do álcool combustível, provocada pelo aumento dos preços do produto na entressafra da cana-de-açúcar.”

Finalmente foi tomada uma medida sensata em relação à questão do mercado sucroalcooleiro no Brasil. Ainda que modesta, tal medida assinada pela presidente Dilma Rousseff é um começo para tentar minimizar o efeito da adição de álcool na gasolina além de alterar com justiça a classificação do etanol para combustível e não produto agrícola. A partir de agora, novas e importantes medidas regulatórias nesse setor poderão aparecer sem o sentimento de domínio absoluto da cadeia produtora de cana frente aos preços abusivos que vinham sendo praticados deliberadamente.

Eduardo Goldani

EXPANSÃO CHINESA

Extremamente educado, portador de inteligência e visão ímpares, o Chefe do Estado-Maior do PLA (*People's Liberation Army*), Cheng Bingde, afirmou "A China nunca teve a intenção de desafiar os EUA (militarmente)". Em um ano especial para a nação asiática, no qual a mesma lançou ao mar seu primeiro navio aeródromo e aos céus seu primeiro caça *stealth*. É razoável aceitar que o Chefe do Estado-Maior do PLA leu e segue a risca as recomendações do antigo manual de Sun Tzu.

Luis De Boni