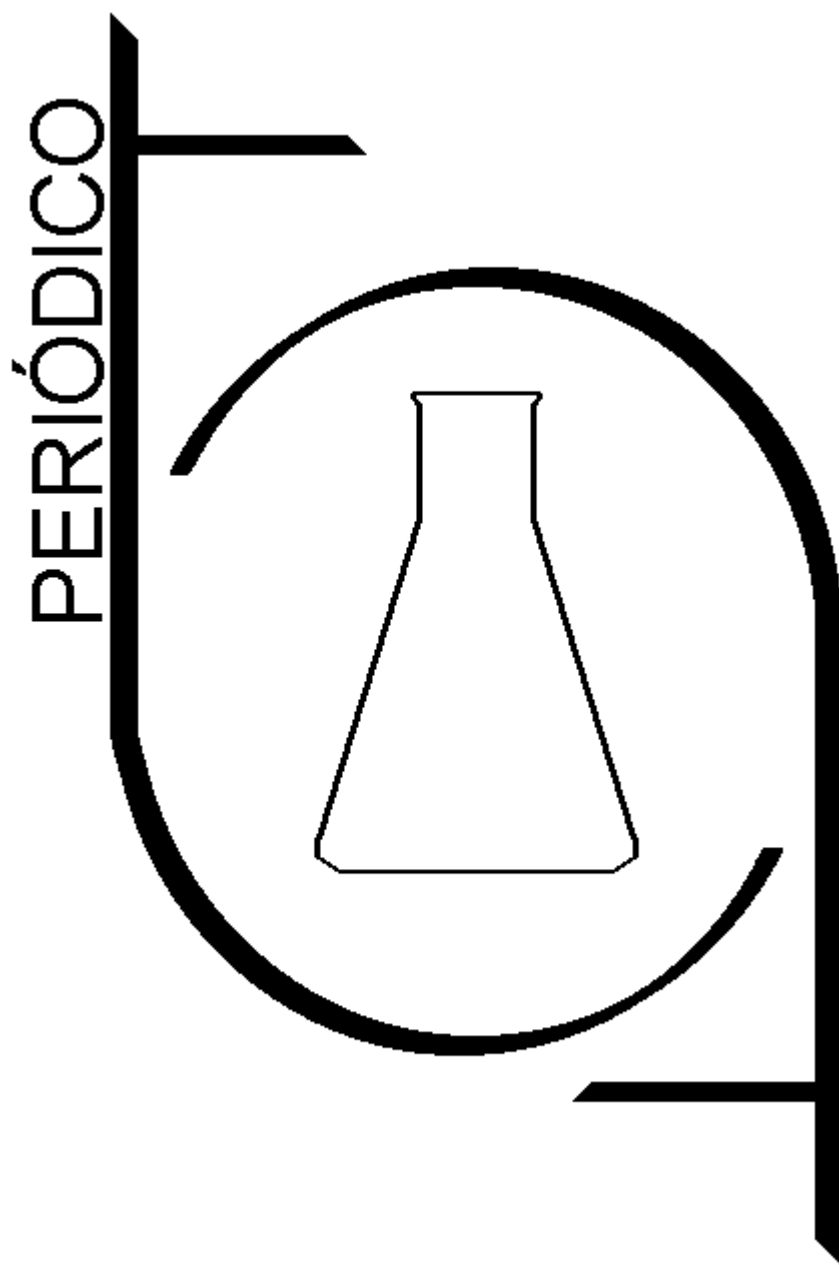


Tchê Química

Volume 12 - Número 24 - 2015 ISSN 2179-0302



Órgão de divulgação científica e informativa

www.periodico.tchequimica.com

PERIÓDICO Tchê Química

Volume 12

Número 24 – 2015

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

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

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

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

Descrição baseada em: Vol. 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 12

Número 24 – 2015

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Comissão Editorial

Editores-chefe

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

Editores técnicos

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

Corpo Editorial

Membros

- Lavinel G. Ionescu, Dr.,
lavinel@tchequimica.com, Brasil, RS.
- Monica Regina da Costa Marques, Dr.,
aguiar@tchequimica.com, Brasil, UERJ.
- Márcio von Mühlen, Dr.,
vonmuhlen@tchequimica.com, EUA, MIT.
- Elcio Jeronimo de Oliveira, Dr.,
elcio@tchequimica.com, Brasil, CTA.
- José Carlos Oliveira Santos, Dr.,
zecarlosufcg@tchequimica.com, Brasil, UFCG.
- Alcides Wagner Serpa Guarino, Dr.,
guarino@tchequimica.com, Brasil, UNIRIO.
- Roseli Fernandes Gennari, Dr.,
gennari@tchequimica.com, Brasil, USP.
- Lívio César Cunha Nunes, Dr.,
nunes@tchequimica.com, Brasil, UFPI.
- Denise Alves Fungaro, Dr.,
fungaro@tchequimica.com, Brasil, IPEN.
- Murilo Sérgio da Silva Julião, Dr.,
juliao@tchequimica.com, Brasil, UVA.
- Amit Chaudhry, Dr.,
chaudhry@tchequimica.com, Índia, Panjab University.
- Hugo David Chirinos Collantes, Dr.,
chirinos@tchequimica.com, Peru, UNI.
- Carlos E. de Medeiros J., Dr.
jeronimo@tchequimica.com, Brasil, PETROBRAS.
- Walter José Peláez, Dr.,
pelaez@tchequimica.com, Argentina, UNC.
- Rodrigo Brambilla, Dr.,
brambilla@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Joan Josep Solaz-Portolés, Dr.,
solaz@tchequimica.com, Espanha, UV.
- Aline Maria dos Santos Teixeira, Me.,
santos@tchequimica.com, Brasil, UFRJ.
- César Luiz da Silva Guimarães, Me.,
guimaraes@tchequimica.com, Brasil, IBAMA.
- Daniel Ricardo Arsand, Dr.,
arsand@tchequimica.com, Brasil, IFFarropilha.
- Paulo Sérgio Souza, Me.,
souza@tchequimica.com, Brasil, MD.
- Moisés Rômolo Cesário, Me.,
romolos@tchequimica.com, Brasil, UFRN.
- Danyelle Medeiros de Araújo Moura, Me.,
moura@tchequimica.com, Brasil, UFRN.
- Gabriel Rubensam, Me.,
grubensam@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Masurquede de Azevedo Coimbra, Me.,
coimbra@tchequimica.com, Brasil, Exército Brasileiro.
- Oana-Maria Popa, Me.,
popa@tchequimica.com, IPN, Romênia.

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](#), [EBSCO](#), [Latindex](#), [Sumários](#) e [Scopus](#).

* 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 Anita Garibaldi, 359/603.

Bairro Mon't Serrat. CEP: 90450-001

Porto Alegre – RS. Brasil.

Skype: tchequimica

www.periodico.tchequimica.com

tchequimica@tchequimica.com

Índice

Agenda - 116

Instruções para publicação / Instructions for publications - 117

Notas rápidas/Short reports – 117

Artigo / Article

BUDIMAN, Harry1; ZUAS, Oman

IIS

VALIDATION OF ANALYTICAL METHOD FOR DETERMINATION OF HIGH LEVEL CARBON DIOXIDE (CO₂) IN NITROGEN GAS (N₂) MATRIX USING GAS CHROMATOGRAPHY THERMAL CONDUCTIVITY DETECTOR

VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE NÍVEIS ELEVADOS DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) EM MATRIZ DE GÁS NITROGÊNIO (N₂) UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Página – 7

Artigo / Article

PEREIRA, Anna Karla dos Santos; SCHEIDT, Gessiel Newton, SANTOS, Lucas Samuel Soares

UFT

ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM MICROESFERAS DE QUITOSANA

STUDY OF THE ADSORPTION OF METHYLENE BLUE DYE IN CHITOSAN MICROSPHERES

Página – 28

Artigo / Article

CARDOSO, C. C.; CARVALHO, M. A.; COSTA, J. B. de S.; AMORIM, C. A. da C.; SILVA, R. O.; CAMPOS, A. F.

UFRP

O USO DE FORNO DE MICRO-ONDAS DOMÉSTICO E LIQUIDIFICADOR NA SÍNTESE DE BIODIESEL

THE USE OF DOMESTIC MICROWAVE OVEN AND BLENDER IN BIODIESEL SYNTHESIS

Página – 42

Artigo / Article

BACKES, L. T. Hartmann; BERTOLIN, T. E.; ROMAN, S. S.; PAIVA, J. de O.; MANFREDINI, V.; CALIL, L. N.; FATURI, D. P.; MEZZARI, A.

UPF

VITAMINA C E O EFEITO PROTETOR EM CAMUNDONGOS SWISS TRATADOS COM INFUSÕES DE CHÁ VERDE

ASCORBIC ACID AND THE PROTECTIVE EFFECT IN SWISS MICE TREATED WITH GREEN TEA INFUSIONS

Página – 17

Artigo / Article

SIMÕES NETO, José Euzebio, SOUZA, Larissa Oliveira de; SILVA, Djaneide Marinalva da; SILVA, Flávia Cristiane Vieira da

UFRP

UTILIZAÇÃO DE ANALOGIAS EM AULAS DE QUÍMICA NO ENSINO SUPERIOR: O USO ABUSIVO COMO EFEITO DE CONTRATO DIDÁTICO

USE OF ANALOGIES IN CHEMISTRY CLASSES IN HIGHER EDUCATION: THE ABUSIVE USE AS DIDACTIC CONTRACT EFFECT

Página – 35

Artigo / Article

MARRUGO-GONZALEZ, A. J.; ORLOV, V. D.; FERNANDEZ-MAESTRE, R.

U. de Cartagena and Karazin Kharkov N. U.

1,3,5-TRIARIL 2-PIRAZOLINAS COM SUBSTITUINTE 8-HYDROXYQUINOLINIC: SÍNTESE, PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E ATIVIDADE BIOLÓGICA

1,3,5-TRIARYL 2-PYRAZOLINES WITH 8-HYDROXYQUINOLINIC SUBSTITUENT: SYNTHESSES, PHOTOPHYSICAL PROPERTIES, AND BIOLOGICAL ACTIVITY

Página – 51

Artigo / Article

FABRICIO, D. A. K.; ROCHA, C. L. F. da; REGULY, A.; STROHAECKER, T. R.

UFRGS

COMPARAÇÃO INTRALABORATORIAL NA MEDIÇÃO DO ENTALHE EM CORPOS DE PROVA CHARPY

INTRALABORATORY COMPARISON IN THE NOTCH MEASUREMENT OF CHARPY TEST SPECIMENS

Página – 63

Artigo / Article

MACHADO, Gabriella Eldereti

UFSM

A EXPERIMENTAÇÃO COMO ESTRATÉGIA PARA O ENSINO DE QUÍMICA NA PERSPECTIVA DE PAULO FREIRE

TRIAL AS A STRATEGY FOR TEACHING CHEMISTRY IN PERSPECTIVE PAULO FREIRE

Página – 68

Artigo / Article

SERRANO-AROCA, Á.; SOLAZ-PORTOLÉS, J. J.

UCV and UV

LOS POLÍMEROS EN LA EDUCACIÓN SECUNDARIA OBLIGATORIA Y BACHILLERATO EN ESPAÑA: ANÁLISIS DE LIBROS DE TEXTO Y OPINIÓN DEL PROFESORADO

POLYMERS IN COMPULSORY SECONDARY EDUCATION AND HIGH SCHOOL IN SPAIN: ANALYSIS OF TEXTBOOKS AND TEACHERS' OPINION

Página – 74

Artigo / Article

SILVA, J. M.; THEOPHILO, P. H. M.; BORGES, S. da S. S.

UFCE

TRATAMENTO DO RESÍDUO ORIUNDO DO MÉTODO DE MOHR COM IMOBILIZAÇÃO EM CÁPSULA DE PVC/CORPO DE PROVA

TREATMENT OF RESIDUE FROM THE MOHR METHOD WITH IMMOBILIZATION IN PVC CAPSULE/ BODY-OF-PROOF

Página – 82

Artigo / Article

FERNANDES, N. L.; BARRETO, N. M. B.; MACHADO, A. C.; ROCHA, G. P.

C. de T. SENAI Ambiental / S. FIRJAN

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DE DUREZA TOTAL EM MATRIZES AQUOSAS.

COMPARATIVE STUDY BETWEEN METHODOLOGIES USED FOR DETERMINATION OF THE TOTAL HARDNESS IN AQUEOUS MATRICES.

Página – 91

Artigo / Article

MARIA, M. A.; SIUVES, C. L. F.; FERREIRA, H. L. M.; CASTRO, P. de T. A.; JUNIOR, H. A. N.

SENAI FIEMG – CITSF and UFOP

AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DOS IMPACTOS DA MINERAÇÃO NO ECOSISTEMA AQUÁTICO DA BACIA DO RIBEIRÃO MACACOS, MG

ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION OF MINING IMPACTS ON AQUATIC ECOSYSTEM OF BASIN RIBEIRÃO MONKEYS, MG

Página – 96

Artigo / Article

DA COSTA, Maria Aparecida

IF – Itumbiara

ÁCIDOS E BASES: DESENVOLVIMENTO DE UMA SEQUÊNCIA DIDÁTICA PARA O ENSINO DE QUÍMICA

ACIDS AND BASES: DEVELOPMENT OF A SEQUENCE TEACHING FOR CHEMICAL TEACHING.

Página – 101

Artigo / Article

BARBOSA, L. S.; DA ROCHA, G. P.; TEIXEIRA, J. R. F.;

SENAI-RJ -CTS- Ambiental - FIRJAN

OS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE E A SUSTENTABILIDADE DOS LABORATÓRIOS ANALÍTICOS

THE PRINCIPLES OF GREEN CHEMISTRY AND THE ANALYTICAL LABORATORIES SUSTAINABILITY

Página – 111



VALIDATION OF ANALYTICAL METHOD FOR DETERMINATION OF HIGH LEVEL CARBON DIOXIDE (CO₂) IN NITROGEN GAS (N₂) MATRIX USING GAS CHROMATOGRAPHY THERMAL CONDUCTIVITY DETECTOR



VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE NÍVEIS ELEVADOS DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) EM MATRIZ DE GÁS NITROGÊNIO (N₂) UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA

BUDIMAN, Harry¹; ZUAS, Oman^{1*};

¹Gas Analysis Group, Research Center for Chemistry, Indonesian Institute of Sciences, Kawasan PUSPIPTK Serpong, Banten 15314 Indonesia
(phone: +62 21 7560 929; fax: +62 21 7560 549)

** Corresponding author*

e-mail: oman.zuas@lipi.go.id

Received 04 April 2015; received in revised form 04 June 2015; accepted 11 June 2015

RESUMO

Resultados precisos da medição de dióxido de carbono (CO₂) são de grande importância uma vez que os resultados (dados) são utilizados como base para tomada de decisões relacionadas a regulamentação do programa de monitoramento e aplicações da leis regulamentadas. Portanto, no presente estudo, um método para medição de grandes quantidades de dióxido de carbono em uma matriz de nitrogênio (N₂) utilizando cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (CG-DCT) foi validado para atingir o desempenho ótimo do método. Assim sendo, foram avaliadas a confirmação de identidade, seletividade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), repetibilidade, reprodutibilidade, precisão e linearidade do método. Os resultados mostram que o método CG-DCT tem boa precisão em termos de reprodutibilidade e repetibilidade tendo valores de 0,07 e 0,37%, respectivamente. Nenhum viés do método pode ser encontrado e uma excelente linearidade do método foi obtida na faixa de 2 – 13.97% mol/mol.. Deste modo, com base na avaliação dos resultados sob a critérios dados deste estudo, pode ser concluído que o método GC-TCD é confiável e adequado para a determinação de níveis elevados de CO₂ em matriz N₂.

Palavras-chave: dióxido de carbono, de validação de método, de cromatografia gasosa, detector de condutividade térmica (CG-DCT).

ABSTRACT

High accurate result of carbon dioxide (CO₂) measurement is of great importance since the result (data) is used as the foundation for decision making related to regulated monitoring program and law enforcement. In this study, therefore, method for measurement of high level of carbon dioxide (CO₂) in nitrogen (N₂) matrix using gas chromatography thermal conductivity detector (GC-TCD) was validated to achieve the optimum performance of the method. For this purposes, identity confirmation, selectivity, limit of detection (LoD), limit of quantitation (LoQ), repeatability, reproducibility, accuracy, and linearity of the method were evaluated. The result shows that the GC-TCD method has good precision in term of repeatability and reproducibility having values of 0.07 and 0.37%, respectively. No bias of the method can be found and an excellent linearity of the method was obtained in the range of 2 - 13.97% mol/mol. Thus, based on the result evaluation under given criteria of this study, it can be concluded that the GC-TCD method is reliable and suitable for determination of high level of CO₂ in N₂ matrix.

Keywords: carbon dioxide, method validation, gas chromatography thermal conductivity detector (GC-TCD).

INTRODUCTION

Anthropogenic CO₂ is the primary greenhouse gas that contributes to air pollution and global warming (Lindenmaier *et al.*, 2014). The anthropogenic CO₂ is mainly resulted from the combustion of fossil fuels in power generation, industrial, residential, and transport sector (Lindenmaier *et al.*, 2014; Metz *et al.*, 2005; Miguel Olaizola 2003; M Olaizola *et al.*, 2002). In addition to CO₂, other gases are also generated during such combustion process including N₂, O₂, CO, H₂O, SO_x and NO_x (Metz *et al.*, 2005). In a combustion system, the stack gas may contain CO₂ gas at various levels, depending on the type of fuel used. For example, 3-4% by volume of CO₂ concentration can be generated from a power plant processing operated by using natural gas fuel while up to 15% when coal is used (Metz *et al.*, 2005).

The increasing of atmospheric CO₂ level from time to time due to the emission from anthropogenic source has devised the more stringent of regulations with the purpose to keep the concentration at allowable levels. Although the more stringent discharge regulated limit of pollutant has improved for meeting the air quality standards; it is also predictable that this action alone might not enough to ensure an adequate protection of atmospheric environment. In order to evaluate the adequacy of the regulation for protecting the atmospheric environment, an efficient control via regulatory monitoring programs and its enforcement are essential. Therefore, to provide the CO₂ data with high level of validity, a reliable measurement of CO₂ gas is extremely required. Owing to the fact that valid and reliable of CO₂ analytical data is used as the basis for regulatory decision making related to control of air pollution and to implement the regulation of CO₂ emission.

There are numbers of analytical method are accessible and have been used for analyzing of CO₂ including gas chromatography (Zuas *et al.*, 2014), non-dispersive infrared spectroscopy (Pandey & Kim, 2000), Fourier transform infrared spectroscopy (Esler *et al.*, 2000), cavity ring down spectroscopy (Budiman, Deullae *et al.*, 2009). Among others, the chromatography-based technique (GC) is one of the most preferred techniques over the last century due to its inexpensive of operational cost (Barwick, 1999). As nowadays, the GC is easily

available worldwide to both government and private sector including university, research institute and industry. In spite of the progress that has been made, there is still effort remaining that can be directed toward validation of the GC method for a specific purpose.

According to ISO 17025, validation of a analytical method is required to obtain a reliable result before the method is used. In testing laboratory, the method validation is a part of quality assurances to ensure that a high quality of analytical result can be achieved (Budiman, Krismastuti, *et al.*, 2009; Taverniers, Bockstaele, *et al.*, 2004; Taverniers, Loose, *et al.*, 2004; Thompson *et al.*, 2002). In general, method validation means a procedure used by laboratory to investigate whether the method performance for determination of a particular analyte meets required criteria (Taverniers, Bockstaele, *et al.*, 2004; Taverniers, Loose, *et al.*, 2004; EURACHEM Guide, 1998). This article details the validation of GC-TCD method for measurement of CO₂ in the gas mixture. The evaluation was focused on the following validation parameters including confirmation of identity and selectivity, limit of detection, limit of quantitation, precision, accuracy, and linearity. An optimum condition and the limitation of the analytical system are discussed.

EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Certified and working standard gas mixtures (SGM in short) having composition as listed in Table 1 were utilized in all experiment runs. Both certified and working SGM were purchased from a specialty gas company (MESA, USA). The concentration values of gas components in the certified SGM are traceable to National Institute of Standards and Technology (NIST), USA.

2.2. Instruments

A GC Model 6890 equipped with a TCD detection (Hewlett Packard Agilent, CA, USA) was used for measurement of high level of CO₂ in N₂ matrix. The gas sample from cylinder was introduced to the GC system through mass flow controller type 5890E (Brooks Instrument,

Hatfield, USA) in order to maintain the gas sample at constant flow. The mass flow controller was installed just before the sample loop of the GC system.

Calibration system model CMK (MCZ GmbH, Dieseltrasse, Germany) was utilized for diluting the SGM using zero gas to produce different concentration of the SGM. The concentration of gas components in the SGM depends on both control ranges of the mass flow controller and concentration of gas component in SGM cylinder. This CMK instrument was only used in the work to investigate the linearity of the methods.

Table 1. Composition of gas components in the mixture of certified and working SGMs.

Gas Components	Concentration (% mol/mol)	
	Certified SGM	Working SGM
CO ₂	13.97	2.12
CO	3.18	3.44
C ₃ H ₈	2.18	1.81
N ₂	80.67	92.63
Relatives Uncertainty	±2% from reported concentration	No uncertainty stated

2.3. Procedure

All parameters of method validation including confirmation of identity, selectivity, LoD, LoQ, repeatability, reproducibility, linearity, accuracy, and roughness were determined by adopting the procedures as detailed in EURACHEM Guide (EURACHEM Guide, 1998) using GC-TCD with optimum operating conditions as shown in Table 2. The injection of CO₂ containing SGM sample to the GC-TCD system was carried out at least seven replications in entire stages of method validation to obtain the reliable data.

RESULTS AND DISCUSSION:

3.1. Confirmation of identity and selectivity

Similar to other GC experiments, in this GC analysis, the response identity of each gas

component in the SGM have to be clearly identified before a quantitative analysis is carried out. The optimization of the GC-TCD was performed to obtain a good separation of CO₂ from other gas components presence in the SGM. Figure 1 presents a typical chromatogram of SGM, showing that peak of CO₂ was detected at retention time of 6.21 min.

Table 2. Optimum operating conditions of the GC-TCD system used in this study.

Apparatus	Agilent 6890 GC System
Injection	
Flow rate sample	100 mL/min
Loop volume	2 mL
Valve box temperature	100°C
Column	
Column	Porapak Q, packed column stainless steel, 1/8inch OD, 6 feet, 80-100 mesh
Oven temperature	Program temperature, 40°C (3.5 min), 60°C/min, 200°C (2 min)
Gas carrier & flow rate	Helium with ultra-high purity grade (99.999%), 40 psi (28.5 mL/min)
Detector	
Temperature	250°C
Gas reference & flow rate	Helium, 20 mL/min
Gas make up & flow rate	Helium, 7 mL/min

Selectivity is the capability of method to discriminate and quantify the response of target component with the presence of other components as interference (NATA, 2013; EURACHEM Guide, 1998; Huber, 2010). Figure 1 illustrates good separation of CO₂ relative to other gas components and no interference nearby the CO₂ peak was found, indicating that separation of each gas component was clearly obtained. It is indicated by the resolution (R) with value larger than 1.5 and its high selectivity factor (α) (Taylor, Kanfer, Walker, & Patnala, 2013), as listed in Table 3.

Considering the general application of the

GC-TCD for measuring the CO_2 in a real sample, the presence of some following impurities including CO , NO , NO_2 , N_2O , O_2 and hydrocarbons (such as CH_4 and C_3H_8) may affect to the GC separation (resolution) process. It would be a widely acceptable idea that optimization of the GC parameters and conditions for obtaining a good separation is very crucial. In this study, a GC- TCD equipped with Porapak Q column was used under an optimized condition, where the most possible detectable components among those impurities are CO and hydrocarbons (Sarkar & Haselden, 1975), while other impurities such as NO , NO_2 , N_2O , and O_2 would be undetectable (Yinghong & Yuesi, 2010; Thijssse, 1978; Lamb *et al.*, 2012). Moreover, although the CO and C_3H_8 hydrocarbon are detectable using the present GC-TCD system, but they can be well-separated as shown in Fig. 1. Thus, it can be argued that not all those impurities would interfere the CO_2 measurement under the optimized instrument conditions of this study.

3.2. Limit of detection (LoD) and Limit of quantitation (LoQ)

Limit of detection (LoD) is defined as the lowest amount of analyte that can be detected which is not necessarily quantified as an exact value (NATA, 2013; CDER, 1994; EURACHEM Guide, 1998; Huber, 2010; Kaiser & Ritts, 2006). Meanwhile, limit of quantitation (LoQ) is the lowest concentration of an analyte that can be quantitatively determined with appropriate precision (repeatability) and accuracy (Huber, 2010; EURACHEM Guide, 1998). The LoD and LoQ assessment are equally important with the investigation of other method validation parameters (Huber, 2010). At the LoQ level, the quantitative analysis is able to be carried out however it produces the inaccuracy and imprecise result since the uncertainty contribution at this lower level is larger than the measurement result itself. Only qualitative analysis is possible at the concentration of LoD level (Huber, 2010; Taverniers, Loose, *et al.*, 2004). The LoQ evaluation establishes the minimum concentration of analyte that can be reliably determined. When the quantification produces a value below the LoQ level, it could make the quite high uncertainty which associated with the measurement. Consequently, the unreliable measurement would occur.

For the determination of LoD and LoQ of CO_2 target component, a signal to noise (S/N) ratio method as proposed by Mcnair & Miller (1998) was used. Based on this method the ratio values of LoD and LoQ are 3:1 and 10:1, respectively. The S/N ratio method is suitable for application under which the concentration of the component in the SGM used is very close to the LoD of the component to be determined. In this study, the CO_2 in the SGM was diluted using CMK gas calibration system in order to close its concentration to the LoD of CO_2 as the target component. In addition to S/N ratio, a regression curve is another method that can also be used to estimate the LoD and LoQ of the target component in a GC analysis. However, the regression curve method can be applied for determining the LoD and LoQ when the concentration of the component in an SGM is not close to LoD of the component to be determined (NATA, 2013; EURACHEM Guide, 1998). Table 3 lists the calculated of LoD and LoQ values of CO_2 as target component, which were obtained using S/N ratio method.

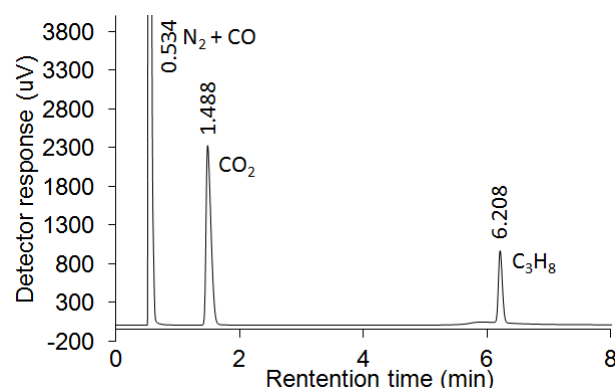


Figure 1. A typical chromatogram of gas component in the SGM.

3.3. Repeatability

Investigation of repeatability precision was carried out to evaluate the closeness between measured values in number of measurements under the same analytical condition during a short period of time (NATA, 2013; AOAC International, 2007). For examining the repeatability of the method, at least seven replication of measurement of certified SGM at same day were carried out and its relative standard deviation (%RSD) was calculated, and the results are presented in Table 3.

Table 3. Results of method validation for the CO₂ measurement in N₂ matrix using GC -TCD

Parameters	Result
Selectivity (α)	2.80 ^a 4.18 ^b
Resolution (R)	15.32 ^a 63.11 ^b
LoD, μmol/mol	3.13
LoQ, μmol/mol	10.47
Precision	
Repeatability relative standard deviation, %	0.07
Reproducibility relative standard deviation (RSD), %	0.37
CV Hortwitz, %	2.69
0.67 CV Hortwitz, %	1.80
Accuracy	
Bias, % mol/mol	0.002
Precision of method (σ), % mol/mol	0.15
±2σ, % mol/mol	0.30

^a calculated by comparison with peak of N₂ and CO

^b calculated by comparison with peak C₃H₈

The calculated %RSD can be compared with the precision data from existing reference/standard method. Since no information of precision from reference/standard methods are available for a comparison with the precision parameter of this work, therefore, the precision comparison was made by using the prediction of relative standard deviation of precision that is theoretically calculated using Hortwitz function in (Eq. 1) (Jorhem & Engman, 2001; Linsinger & Josephs, 2006; Taverniers, Loose, *et al.*, 2004; Walker & Lumley, 1999).

$$CV_{Hortwitz}() = 2^{(1-0.5\log c)} \quad (Eq. 1)$$

Where c is the concentration of analyte stated in decimal fraction. The requirement of %RSD for repeatability is between half and two-third times of a theoretical values determined by Hortwitz function (Taverniers, Loose, *et al.*, 2004). The %RSD of CO₂ for repeatability precision was found to be 0.07, as listed in Table 3. The repeatability of the method is categorized acceptable since the %RSD is less than 0.67 of coefficient of variability Hortwitz (CV Hortwitz)

(Table 3). It means that our laboratory performed the method with sufficient precision. Therefore, repeating the set of measurement is not necessarily to be carried out further to obtain a lower relative standard deviation of repeatability (Walker & Lumley, 1999).

3.4. Intermediate precision

Seven repeated measurements at different days during three months period of time were conducted to check intra-laboratory reproducibility (intermediate precision) of method and results were shown in Fig 2. Two standard deviations from the average value of measurements were set as warning limit while three standard deviations were used as control limit. The method would have an analytical system under control if no higher than 5% of the measured values is surpassing warning limit (Taverniers, Loose, *et al.*, 2004). If the measured values are higher than 5%, the analytical system of the method is out of control. Consequently, the action should be taken by re-conducting the measurement such as repeating the set of measurement, re-optimizing the analytical instrument, controlling the environmental condition, and re-calibrating the instrument.

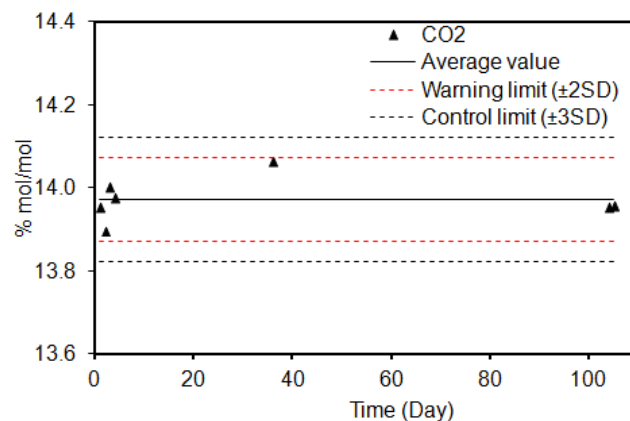


Figure 2. Reproducibility for determination of CO₂ in certified SGM during period of three months.

Figure 2 shows that the entire measured values fall between the warning limit. As the repeatability precision, CV Hortwitz is also used for the basis of acceptable criteria for the intermediate precision. The relative standard deviation of intermediate precision should require

0.5 - 2 times of CV Horwitz (Taverniers, Loose, *et al.*, 2004). Table 3 presents that %RSD of CO₂ for intermediate precision is 0.37 %. This value indicates shows that the intermediate precision of method was acceptable because the relative standard deviation of intermediate precision fulfills the requirements of %RSD ≤ CV Horwitz (Table 3).

3.5. Accuracy

Accuracy of analytical results is defined as the closeness of agreement between measured and accepted (true) value of target analyte. In this work, the accuracy of method was investigated by measuring the concentration of gas CO₂ in certified SGM using GC-TCD and comparing the result with concentration of CO₂ stated in the certificate. The accuracy of analytical data is dependent on two factors i.e., the bias and precision of analytical method (AOAC International, 2007; EURACHEM Guide, 1998; Pintar, 2013; Taverniers, Loose, *et al.*, 2004; Walker & Lumley, 1999). The bias of method is the difference between measured value and the value stated in the certificate of the certified SGM, and it can be calculated by using (Eq. 2). The bias of analytical method for CO₂ measurement is presented in Table 3.

$$\Delta = \bar{X} - Y \quad (\text{Eq. 2})$$

Where $\bar{X}$ is the average of measured value of target gas component in the SGM, Y is the value stated in certificate SGM. In laboratories validation of method, the use of an internationally traceable standard or also called certified reference materials (CRMs in short) is very important, because CRMs could give useful information for elucidating all aspects of bias including method, laboratory and run bias (Taverniers, Bockstaele, *et al.*, 2004; Taverniers, Loose, *et al.*, 2004).

As mentioned before, precision of analytical method (σ) is also affect the accuracy of analytical data. The assessment of precision of analytical method value includes three different data sources i.e., repeatability, reproducibility, and uncertainty value from certificate of certified SGM where the following equation is used (Eq. 3) (Walker & Lumley, 1999).

$$\sigma = \sqrt{S_b^2 + \frac{S_w^2}{n} + \mu_{RM}^2} \quad (\text{Eq. 3})$$

Where S_b is standard deviation from reproducibility, S_w is standard deviation from repeatability and μ_{RM} is the uncertainty stated in SGM certificate. In Table 3 the obtained value of precision of analytical method (σ) is listed as 0.15%. According to ISO Guide 33:2000 "Uses of certified reference materials" (ISO GUIDE 33, 2000), the method of laboratory is found no presence of bias if the observed bias of method falls within $\pm 2\sigma$ at confidence level 95% (Eq. 4).

$$-2\sigma < \bar{X} - \mu < 2\sigma \quad (\text{Eq. 4})$$

From Table 3, it can be seen that the obtained value of bias of analytical method for measurement of CO₂ are 0.002 % mol/mol. Since the values of bias (0.002 % mol/mol) falls within $\pm 2\sigma$ (0.30% mol/mol); thus, it can be concluded that there is no evidence of bias can be found in the analytical method used.

3.6. Linearity

Linearity is the ability of the method to demonstrate that the test results is proportional to the concentration of sample (Taverniers, Loose, *et al.*, 2004; Huber 2010). In this work, to investigate the linearity range of method, a calibration curve was generated from eight different concentrations of SGM ranging from 1% mol/mol to 13.97% mol/mol and the results are listed in Fig 3. The 1 - 4% mol/mol of CO₂ concentration ($\approx 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$, and 4.0) were obtained by diluting the 13.97 % of CO₂ SGM using ultra-high purity N₂ gas. Each concentration level was analyzed in two replications and the results are shown in Fig. 3. The data in Table 3 suggests that the linearity criteria of the method was obviously attained with %RSD < 2% for each concentration level, while the determination coefficient (R^2) was found to be >0.9999. In this method validation study, the acceptance criterion for the linearity was set more stringent than for a routine work (%RSD<5%, $R^2>0.995$), because the method will be used for confirming the concentration of the components in the primary SGM, which has relative uncertainty of about 0.1%.

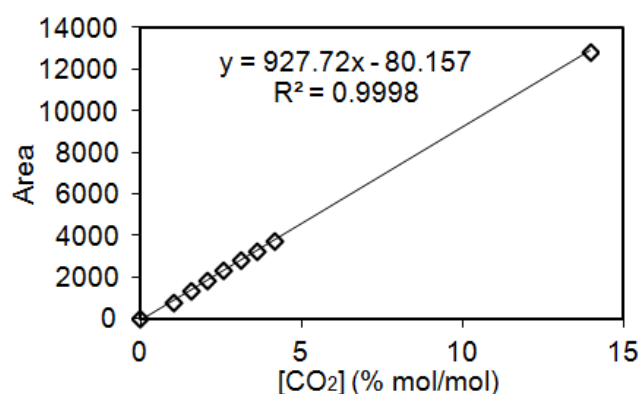


Figure 3. Calibration curve showing all data points for CO₂ measurement using GC-TCD method.

Figure 3 shows a calibration curve for all data points from CO₂ measurement in the SGM. From Fig 3, it can be clearly observed that the two lowest data point i.e., 1 and 1.5% mol/mol are preferably being deviated from linearity. It is proven by establishment of the graphic of relative response or sensitivity as a function of concentration, as described in Fig 4. Relative response is calculated by dividing the area response with the respective concentration. The linearity evaluation of method was carried out by examining each data point and it should lie in the range value of 95% and 105% of constant response (R_c) (Kaiser & Ritts, 2006; Taverniers, Loose, *et al.*, 2004). The lowest concentration of 1% mol/mol is presence below 95% of the constant response line that are reflected to be outside of the linear range, as described in Fig 4. while the second of low data point, 1.5% mol/mol, was nearly in the line of 95% range value. Consequently, the first two data points i.e., data 1 and 1.5% mol/mol were eliminated from data set.

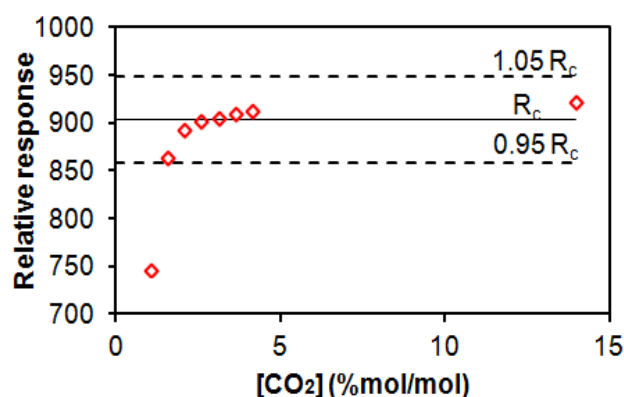


Figure 4. Graph of relative response versus CO₂ concentration for linearity evaluation

Table 4. Data used for linearity evaluation

[CO ₂] %mol/mol	Area	SD	%RSD
0	0	-	-
1.03	771.00	139.68	18.12
1.55	1339.65	39.00	2.91
2.07	1845.03	10.54	0.57
2.59	2330.36	0.72	0.03
3.10	2805.37	9.91	0.35
3.62	3293.12	1.31	0.04
4.14	3776.40	6.97	0.18
	12878.1		
13.97	0	16.69	0.13

Moreover, examination of %RSD value of each data point is another approach to determine the linearity of an analytical method (Kaiser & Ritts, 2006). In this basis, it can be seen from Table 4 that data point 1 and 1.5% mol/mol had %RSD of 18 and 3, respectively. These two data point are obviously greater than 2%RSD of acceptable criterion. Thus, the data from the first two lowest concentrations were eliminated from the curve. This finding is in good agreement with the result from linearity assessment using relative response plot criterion as previous described.

Fig 5 shows the graph after elimination of the first two data of concentration level (1 and 1.5% mol/mol). As can be obviously seen that the value of R^2 has increased to a better value of 1, indicating that method evaluation have fulfilled the required regression criterion with $R^2 > 0.9999$.

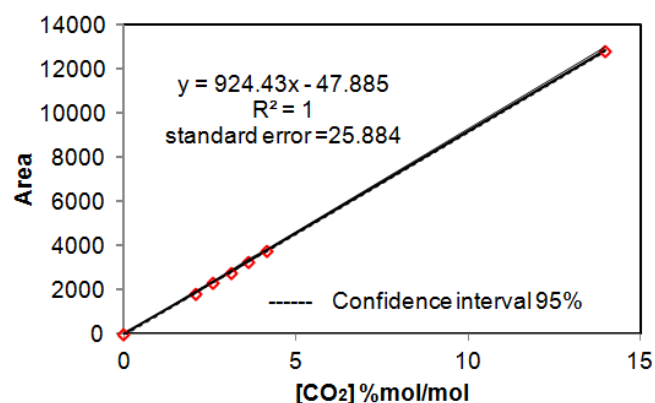


Figure 5. Calibration curve using data points except the two of very low concentration data of analysis CO₂ in N₂ matrix using GC-TCD

In addition, the linearity assessment of calibration curve was also carried out by means of a method called the "lack of fit test". The lack of fit test is used to determine whether the

regression model adequately fits the data and follows the linear model (Miller, 1991; Van Locco, Elskens, Croux, & Beernaert, 2002). Normally, the test values for lack of fit test follows the F-distribution from which the significance of test value can be assessed. Under the F-distribution The critical value of $F_{(x,y)}$ are taken from the reference table with degree of freedom $x = n-2$, $y = n(p-1)$ at 95% confidence level where n is the amount of standard and p is the number of measurements for each standard. The analyses of variance for residual, pure error, and lack of fit gave the values as listed in Table 5. The sum and mean squares were calculated to test for lack of fit. The calculated significance of F value (1.4) as listed in Table 5, was found to be smaller than the critical value of $F_{5,7}$ (3.97) at 95% probability. Therefore, it can be concluded from the test that there is no significance lack of fit to the linear model. In other words, the calibration curve of analysis CO_2 in N_2 matrix using GC-TCD fits to the linear model. Based on the result of linearity assessment, the linearity of the method has been established ranging from 2 - 13.97 %mol/mol.

Table 5. The analysis of residual variance

Source of variation	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F
Residual	7238.628	12		1.4
Pure error	538.593	7	957.148	
Lack of fit	6700.035	5	1340.007	

3.7. Roughness

The roughness of an analytical method is a measure of method capacity which remains unaffected by minor changes of the experimental conditions during analysis (EURACHEM Guide; 1998). In this study, the roughness of method is examined by measuring the effect of small changes in instrument conditions including flow rate, oven temperature and detector temperature of GC-TCD. For the roughness evaluation, effect of changes of instrument conditions on the mean values of the CO_2 measurement was investigated (NATA, 2013; EURACHEM Guide, 1998; Taverniers, Loose, et al., 2004). The degree of roughness was statistically evaluated to indicate the difference among the mean values of the CO_2 measurement using the least significant difference test in one way analysis of variance

(ANOVA). A 95% confidence limit ($p < 0.05$) was applied for the indication the possible significant difference resulted from the small changes of the instrument conditions and the results are listed in Table 6. According to the results of statistical analysis as shown in Table 6, it can be observed that the small changes in flow rate, oven temperature and detector temperature of GC-TCD for analysis of CO_2 have no significant effect ($p > 0.05$) on the results of analytical measurement.

Table 6. Roughness test of analysis of CO_2 using GC-TCD

Intrument condicions	Mean values (%mol/mol)	s	p-values
Flow rate			
28 mL/min	13.948	0.03	0.511
28.5 mL/min*	13.971	0.05	
29 mL/min	13.955	0.02	
Oven temperature			
39°C (3.5 min),	13.943	0.02	0.388
59°C/min,			
40°C (3.5 min),	13.971	0.05	
60°C/min,	13.942	0.03	
41°C (3.5 min),			
61°C/min,			
Detector temperature			
249°C	13.933	0.01	0.12
250°C*	13.971	0.05	
251°C	13.955	0.02	

*optimum condition applied in the method validation

CONCLUSIONS:

From the above discussion, it can be concluded that validation is an important step to be started before an instrument is continuously used for long period after method development. All results for all assessed parameters of validation provide a sufficient evidence for proving the reliability of the GC-TCD method and the method is fit for determination of CO_2 in N_2 matrix. The use of validated method would have enormous advantage not only for the method

developer but also to the user because it can build a degree of confidence for data generated using such validated method.

ACKNOWLEDGMENTS:

The authors would like to express their great gratitude to the Research Center for Chemistry, Indonesian Institute of Sciences (RCCChem-LIPI) for financial supporting this study under project "Competency Development Program"(Project No. SP.DIPA-079.01.2. 52434). The authors are also very much thankful to anonymous reviewers for their valuable comments, which helped the authors to improve the manuscript.

REFERENCES:

1. AOAC International, *How to Meet ISO 17025 Requirements for Method Verification*, the Analytical Laboratory Accreditation Criteria Committee (ALACC), **2007**.
2. Barwick, V.J., *J. Chromatogr. A*, **1999**, 849, 13-33
3. Budiman, H., Deullae, M., Moon, D.M., Lee, J., Kim, J.S., *Carbon Isotopic and Matrix Effect in Commercial Cavity Ring Down Spectrometer CO₂ Instruments* The 43th Conference of Korean Society of Analytical Science, Rep of Korea, **2009**
4. Budiman, H., Krismastuti, F.S.H., Nuryatini, *Indo. J. Chem*, **2009**, (2), 247-253
5. Center for Drug Evaluation and Research (CDER), *Reviewer Guidance Validation of Chromatographic Methods*, the Analytical Method Technical Committee of the Chemistry Manufacturing Controls Coordinating committee, **1994**.
6. Esler, M. B., Griffith, D. W. T., Wilson, S. R., Steele, L. P., *Anal. Chem.*, 2000, 72, 216-221
7. EURACHEM Guide, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, **1998**.
8. ISO GUIDE 33, *Uses of certified reference materials*, , **2000**.
9. Huber, L. *Validation of Analytical Methods*, Agilent Technologies, **2010**.
10. Jorhem, L. & Engman, J. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, 370, 178–182.
11. Kaiser, H.J. & Ritts, B. Validation of analytical methods used in cleaning validation. In *Analytical Methods Validation*. Institute of Validation Technology, **2006**, 15–30.
12. Kanfer, I., Walker, R.B., Patnala, S. *Encyclopedia of Pharmaceutical Science and Technology*, Fourth Edition Chromatographic Methods of Analysis: Gas Chromatography. **2013**, 37–41.
13. Lamb, A., Larson, K. A., Tollefson, E. L. *J Air Pollution Contr. Assoc.* **1973**, 23(3), 200-202.
14. Lindenmaier, R., Dubey, M.K., Henderson, B.G., Butterfield, Z.T., Herman, J.R., Rahn, T., Lee, S.H. *PNAS*, **2014**, 111(23), 8386–8391.
15. Linsinger, T.P.J. & Josephs, R.D. *Trends in Anal. Chem.*, **2006**, 25(11), 1125–1130.
16. Van Locco, J., Elskens, M., Croux, C., Beernaert, H. *Accred. Qual. Assur.*, **2002**, 7, 281–285.
17. McNair, H.M. & Miller, J.M., *Basic gas chromatography*, New York: John Wiley & Sons, Inc, **1998**.
18. Metz, B., Davidson, O., de Conick, H., Loos, M., Meyer, L. eds. *Carbon Dioxide Capture and Storage*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, **2005**.
19. Miller, J.N. *Analyst*, **1991**, 116(January), pp.3–14.
20. National Association of Testing Authorities (NATA), *Guidelines for the validation and verification of quantitative and qualitative test methods*, **2013**.
21. Olaizola, M., Bridges, L., Flores, S., Griswold, L., Mrency, J., Nakamura, T. Microalgal removal of CO₂ from flue gases: CO₂ capture from a coal combustor, **2002**.
22. Olaizola, M. *Biotech. Bioprocess Eng.* **2003**, 8, 360–367.

23. Pandey, S.K., Kim, K.H., *Anal. Chem.*, **2000**, 72(1), 206-215
24. Pintar, A. *Accred. Qual. Assur.*, **2013**, 18, 225–233.
25. Sarkar, M.K., Haselden G.G. *J. Chromatograp. A.*, **1975**, 104 (2), 425-428.
26. Taverniers, I., Bockstaele, E. Van & Loose, M. De. *Trends in Anal. Chem.*, **2004**, 23(7), 480–490.
27. Taverniers, I., Loose, M. De & Bockstaele, E. Van. *Trends in Analytical Chemistry*, **2004**, 23(8), 535–552.
28. Thijsse, Th. R. *Atmosph. Environ.* **1978**, 12, (10), 2001-2003.
29. Thompson, M., Ellison, S.L.R. & Wood, R. *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74(5), pp.835–855.
30. Walker, R. & Lumley, I. *Trends in Anal. Chem.*, **1999**, 18, 594–616.
31. Yinghong, W. & Yuesi, W. *Advanced Atmosph. Sci.*, **2010**, 27, 1322–1330.
32. Zuas, O., Krisnandi, Y.K., Wibowo, W., Kim, J.S., Gunlazuardi, J. *Advanced Mater. Res.*, **2014**, 896, 134-140



VITAMINA C E O EFEITO PROTETOR EM CAMUNDONGOS SWISS TRATADOS COM INFUSÕES DE CHÁ VERDE



ASCORBIC ACID AND THE PROTECTIVE EFFECT IN SWISS MICE TREATED WITH GREEN TEA INFUSIONS

BACKES, Luana Taís Hartmann¹; BERTOLIN, Telma Elita²; ROMAN, Silvana Souza³; PAIVA, Janaine de Oliveira⁴; MANFREDINI, Vanusa⁵; CALIL, Luciane Noal⁶; FATURI, Daliane Paula⁷; MEZZARI, Adelina^{8*}

^{1,2,3}Universidade de Passo Fundo – UPF, Programa de Pós Graduação em Envelhecimento Humano no PPGEH, Faculdade de Educação Física e Fisioterapia, Campus I - BR 285, Bairro São José - Passo Fundo/RS, CEP 99052-900 (fone: +55 54 9926 1469).

^{4,7}Universidade de Passo Fundo – UPF. Faculdade de Educação Física e Fisioterapia, Campus I - BR 285, Bairro São José - Passo Fundo/RS, CEP 99052-900 (fone: +55 54 9926 1469).

⁵ Universidade Federal do Pampa Campus Uruguaiana – UNIPAMPA, Curso de Especialização em Ciências da Saúde, Rua Pedro Álvares Cabral, 35, Bairro Centro – CEP 99700-000, Erechim/RS (fone +55 54 3426 1052)

^{6,8}Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Faculdade de Farmácia, Departamento de Análises, Avenida Ipiranga, 2752 - CEP: 90610-000, Porto Alegre - Rio Grande do Sul (fone +55 51 3308 2105).

* Autor correspondente
e-mail: mezzari@ufrgs.br

Received 10 February 2015; received in revised form 1 May 2015; accepted 1 May 2015

RESUMO

O uso de plantas medicinais é expressivo devido aos seus efeitos benéficos, porém as dosagens muitas vezes não são adequadas. O presente estudo teve como objetivo investigar a toxicidade do chá verde e o efeito protetor da vitamina C. Foram utilizados 36 camundongos swiss, distribuídos em 6 grupos (n=6): Controle, 1 ml/kg de solução salina 0,9%; Experimental 1, extrato de *Camellia sinensis* na concentração de 0,5%; Experimental 2, extrato de *Camellia sinensis* na concentração de 10%; Experimental 3, extrato de *Camellia sinensis* na concentração de 0,5% associado à vitamina C na concentração de 40mg/mL; Experimental 4, extrato de *Camellia sinensis* na concentração de 10% associado à vitamina C na concentração de 40mg/mL e Experimental 5, solução de vitamina C na concentração de 40 mg/mL. Os resultados obtidos foram estatisticamente significativos para peso corporal e órgãos (fígado, rins, baço e cérebro) no grupo de maior concentração de chá verde e nos grupos onde a vitamina C estava associada, sugerindo uma toxicidade leve nos grupos que receberam esses tratamentos.

Palavras-chave: *Camellia sinensis*, Histologia, Toxicologia.

ABSTRACT

The use of medicinal plants is expressive because it's beneficial effects, however the dosages some times are not adjusted. The study had for objective to investigate the toxicity of the green tea and the protective effect of vitamin C. Had been used 36 mice swiss, distributed in 6 groups (n=6): Control group with 1 ml/kg of saline solution 0.9%; Experimental group 1 with extract of *Camellia sinensis* in 0,5% concentration; Experimental group 2 with extract of *Camellia sinensis* in 10% concentration; Experimental group 3 with extract of *Camellia sinensis* in 0,5% concentration associate with vitamin C in 40mg/mL concentration; Experimental group 4 with extract of *Camellia sinensis* in 10% concentration associate with vitamin C in 40mg/mL concentration and Experimental group 5 with vitamin C solution in 40mg/mL concentration. The results had been significant for corporal weight and agencies (liver, kidneys, dull and brain) in the group of bigger concentration of green tea and in the groups where vitamin C was associated, allowing itself to suggest a light toxicity in the groups that had received these treatments.

INTRODUÇÃO

As plantas vêm sendo utilizadas milenarmente para fins terapêuticos, onde são empregadas em diversas formas; como pomadas, xaropes, cataplasmas, decocção, infusão, tinturas, banhos e chás.

O chá surgiu em 2.375 A.C, na China, durante o império de Sheng Nung, e acabou se tornando uma das bebidas mais populares em todo mundo, principalmente por serem ricos em compostos biologicamente ativos que contribuem para prevenção de várias doenças (Trevisinato, 2000).

A espécie *Camellia sinensis* é um arbusto ou árvore de pequeno porte, de origem asiática, pertencente à família Theaceae. Apresenta folhas simples, alternas, inteiras, com margem serrada e textura coriácea (Lorenzi, 2002). É designado genericamente como chá-da-índia ou chá-verde, *oolong* e chá-preto; em referência ao produto resultante do preparo diferencial das folhas. As folhas recém-coletadas e imediatamente estabilizadas caracterizam o chá-verde e, quando submetidas à fermentação, rápida ou prolongada, constituem o tipo *oolong* e o chá-preto, respectivamente (Weisburger, 1997).

O chá de *Camellia sinensis* é um dos mais difundidos tendo várias de suas propriedades terapêuticas comprovadas. Atualmente o chá verde é considerado um alimento funcional que, quando consumido cotidianamente, pode trazer benefícios fisiológicos à saúde, graças aos seus componentes ativos (Saigg, 2009). Sua composição química é muito variada, contendo água, proteínas, carboidratos, vitaminas (principalmente a vitamina C e K), sais minerais, metilxantinas, cafeína, teofilina, teobromina, tanino, flúor, flavonoides e as catequinas, os quais são os principais responsáveis pelos efeitos benéficos do chá (Hernandez, 2004).

Segundo Kassim (2009), os flavonoides apresentam ação antioxidante, anti-inflamatória, antialérgica, anticarcinogênica e têm a capacidade de se complexar com macromoléculas como as proteínas e

polissacarídeos. As catequinas, que correspondem à aproximadamente 26,7% dos compostos presentes no chá verde; além de serem potentes antioxidantes, são também sequestradores de radicais livres, quelantes de metais reduzindo sua absorção e também inibidores de lipoperoxidação (Schimitz, 2005).

Embora muitos estudos *in vivo* tivesse atribuído à *Camellia sinensis* propriedades fisiológicas, os resultados ainda são controversos em relação ao uso benéfico do chá verde (Nishiyama, 2010). Os polifenóis presentes neste chá, por exemplo, têm uma forte afinidade por metais, sendo assim considerados poderosos quelantes de ferro e cobre, principalmente quando ingeridos simultaneamente, impedem a absorção desses metais. Esse efeito do chá verde e de seus componentes pode levar à deficiência desses minerais (Valenzuela, 2004) no organismo humano.

Segundo Smith (2002) altas doses de chá verde podem causar efeitos adversos pela presença da cafeína que, quando consumida em grandes quantidades pode induzir alterações no sistema nervoso central, sistema cardiovascular, pressão arterial, homeostase do cálcio, qualidade do sono e no controle motor, incluindo a irritabilidade.

O elevado consumo de chá em todo o mundo tem despertado o interesse da comunidade científica quanto as suas propriedades terapêuticas. Porém algumas plantas são produtoras de várias substâncias tóxicas, as quais servem aparentemente para sua defesa contra vírus, bactérias, fungos e animais predadores. Entretanto, são poucos os estudos toxicológicos e genotóxicos envolvendo essas substâncias (Fonseca, 2004). A população em geral ingerem as substâncias “naturais” sem o devido conhecimento de sua composição química e toxicidade. Desta forma, permanece ainda o escasso conhecimento sobre seus efeitos colaterais, especialmente sobre o material genético, podendo assim desencadear várias doenças e alterações metabólicas (Varanda, 2006).

A vitamina C ou Ácido Ascórbico (AA) atua como um excelente antioxidante sobre os radicais livres e efeito protetor contra danos celulares. É uma vitamina hidrossolúvel e termolábil, essencial para o organismo humano, pois participa de diversos processos metabólicos e fisiológicos (Barbosa, 2010). Elimina diretamente radicais livres de oxigênio e de óxido nítrico bem como está envolvida na reciclagem de α -tocoferil em α -tocoferol. Embora sua função antioxidante seja bem reconhecida, não há evidências claras do real efeito benéfico sobre a imunidade. A vitamina C também pode também ter efeito pró-oxidante onde a mistura ferro/ácido ascórbico é conhecida por gerar radicais OH- induzindo a peroxidação lipídica (Isidório, 2008).

O chá verde é uma bebida acessível, de fácil preparo e tem sido considerado de grande importância na prevenção e tratamento de câncer. No entanto, faz-se necessário mais estudo para melhor compreender seus mecanismos de ação sobre as células de diferentes órgãos.

O presente estudo visa avaliar possíveis efeitos maléficos do chá verde e também investigar o provável efeito protetor da vitamina C, contribuindo com o conhecimento tanto da comunidade científica como da população em geral, visto que o uso de infusões como tratamento alternativo de doenças e como prevenção faz parte da cultura popular.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação dos extratos aquosos de *Camellia sinensis*

Os extratos aquosos de *Camellia sinensis* foram obtidos por infusão do pó das folhas da planta, adquirido comercialmente pela Indústria Farmacêutica Laboratório Cangeri Ltda, Porto Alegre. Os extratos foram preparados nas concentrações 0,5% e 10% onde foram utilizadas 0,5 g e 10 g do pó do chá, respectivamente e homogeneizados em 100 ml de água destilada. Os extratos foram armazenados em frascos âmbar, no abrigo da luz. As dosagens utilizadas foram testadas previamente, *in vitro*.

Delineamento experimental

Este projeto foi submetido à avaliação e aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da Universidade Regional Integrada URI - Campus Erechim, RS, com o número 014/TCA/09. Os experimentos seguiram as normas éticas de experimentação animal determinadas pela Comissão Nacional de Ética em Pesquisa/Conselho Nacional de Saúde/Ministério da Saúde (CONEP/CNS/MS), atendendo aos padrões éticos da Resolução nº 714, de 20 de junho de 2002, do Conselho Federal de Medicina Veterinária.

Para o desenvolvimento do estudo foram testados 36 camundongos fêmeas da linhagem Swiss, com 60 dias de idade, pesando entre 25 e 35 gramas, procedentes do Laboratório de Experimentação Animal da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim-RS.

Antes do início dos experimentos os animais foram mantidos nas condições normais do biotério, com foto período de 12 horas de claro e escuro, ruídos mínimos, temperatura ambiente $22 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade mantida por ar condicionado ($55 \pm 3^\circ\text{C}$). Os animais tiveram livre acesso à alimentação e água.

Os animais foram divididos aleatoriamente em seis grupos, com seis animais em cada grupo, Tabela 1.

Tabela 1. Grupos de animais e seus respectivos tratamentos

Durante 14 dias, os animais de cada grupo foram pesados diariamente para posterior cálculo de peso corporal corrigido e receberam 1 mL/kg das soluções por gavagem conforme os tratamentos determinados para seus grupos. Após 24 horas do último tratamento os camundongos foram eutanasiados em câmara de CO_2 e a seguir colocados em decúbito dorsal, onde por meio de uma incisão com bisturi na região ventral, abdome, se realizou a remoção dos rins, fígado, cérebro e baço para serem pesados e realizado o cálculo de peso absoluto e relativo. No fígado e nos rins, que são os órgãos alvo de toxicidade, foi realizada a análise histológica.

Análise histológica

Para essa análise os fígados e rins coletados foram fixados em solução de formol tamponado 10% para que as células não sofressem autólise e os tecidos ficassem mais endurecidos, facilitando assim às etapas subsequentes. Após se realizou a desidratação dos tecidos com banhos sucessivos em álcool, etanol, de teor crescente 70%, 80%, 95% e 100% bem como a diafanização com xilol. Posteriormente as peças foram incluídas em parafina e cortadas em fatias com 4µm de espessura, estas foram colocadas em lâminas histológicas. A seguir as lamina histológicas foram coradas com hematoxilina-eosina (HE) e recobertas com lamínulas para análise em microscopia de luz clara.

A análise microscópica do tecido hepático foi determinada pelos parâmetros patológicos de necrose, congestão vascular, megalocitose, infiltração celular, eosinofilia, vacuolização citoplasmática, hipercromasia, dilatação sinusoidal. Na avaliação do tecido renal foram considerados os parâmetros de tumefação celular, vacuolização citoplasmática, congestão vascular, dilatação tubular, células apoptóticas e espaço de filtração glomerular.

A avaliação das alterações teciduais e o grau de dano hepático e renal foram numerados gradualmente, seguindo escores que vão de 0 a 3, onde 0 indica ausência de dano, 1 indica dano baixo, 2 indica dano moderado e 3 dano intenso.

O número de animais foi organizado em tabelas de acordo com o escore a eles atribuído para posterior análise dos dados.

Análise estatística

A análise do peso dos órgãos dos animais tratados e controles foram realizados pelo teste Mann Whitney do ANOVA e posteriormente foi utilizado o teste de Duncan para verificar as diferenças entre os grupos.

As alterações histológicas foram avaliadas pelo teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, seguido do teste Dunn do Bioestat. A diferença foi considerada significativa quando o $p < 0,05$.

RESULTADOS

Peso corporal e órgãos

Na análise do peso corporal corrigido foi verificado que ocorreu diminuição significativa no peso corpóreo dos animais dos grupos exp2, exp3, exp4 e exp5 em relação ao grupo controle e exp1, Tabela 2.

Tabela 2. Peso corporal de animais tratados com o extrato aquoso de *Camellia sinensis* nas doses de 0,5%; 10%; 0,5% associado à vitamina C; 10% associado à vitamina C e na vitamina C.

Foi observado que o peso relativo ao fígado apresentou um aumento significativo nos grupos exp3, exp4, exp5 em relação aos grupos controle e exp1, Tabela3.

Foi verificado que no peso de rim absoluto o grupo exp2 demonstrou diferença estatística na redução de peso em relação ao grupo controle, enquanto os grupos exp3 e exp5 apresentaram aumento significativo do peso de rim absoluto em comparação com o grupo exp2. O peso de rim relativo demonstrou aumento significativo de peso nos grupos exp3, exp4, exp5 quando comparados com os grupos controle, exp1 e exp2, Tabela 3.

O peso absoluto de baço demonstrou aumento significativo no grupo exp2 em relação ao grupo controle, já os grupos exp3, exp4 e exp5 apresentaram diminuição de peso absoluto em comparação ao grupo exp2. O peso relativo do baço no grupo exp2 teve um aumento significativo quando comparado aos grupos controle e exp1, Tabela 3.

Em relação ao cérebro, o peso absoluto foi significativamente menor nos grupos exp2 e exp4 em comparação ao grupo controle. Quanto ao peso relativo do cérebro, foi verificado que o grupo exp5 apresentou aumento significativo em relação aos grupos controle, exp1 e exp2, Tabela3.

Tabela 3. Peso de órgãos dos animais tratados com o extrato aquoso de *Camellia sinensis* nas doses de 0,5%; 10%; 0,5% associado à vitamina C; 10% associado à vitamina C e na vitamina C.

Análise histológica

Na análise histológica realizada nos fígados e rins destes animais não foram observadas diferenças significativas entre os diferentes grupos, Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Análise histológica do tecido hepático dos grupos tratados com o extrato aquoso de *Camellia sinensis* nas doses de 0,5%; 10%; 0,5% associado à vitamina C; 10% associado à vitamina C e na vitamina C.

Tabela 5. Análise histológica do tecido renal dos grupos tratados com o extrato aquoso de *Camellia sinensis* nas doses de 0,5%; 10%; 0,5% associado à vitamina C; 10% associado à vitamina C e na vitamina C.

DISCUSSÃO

Apesar da comprovada eficiência terapêutica de muitas plantas, os prováveis efeitos tóxicos que as mesmas podem apresentar quando usadas inadequadamente ainda são desconhecidos ou, muitas vezes, ignorados. Com a crescente utilização dessas plantas, tem também aumentado a preocupação com o uso das mesmas, visto que na medicina tradicional, na maioria das vezes, não existem critérios quanto à forma de utilização quanto no preparo, bem como na dosagem e contraindicações. Isto tem sido tradicionalmente considerado que o consumo de produtos naturais não é prejudicial à saúde.

A avaliação e o acompanhamento dos pesos corporais são importantes indicadores dos efeitos tóxicos das substâncias. O peso total dos órgãos exerce importante efeito no metabolismo corporal, onde uma diminuição ou um aumento no peso bruto dos órgãos poderá afetar as funções vitais do organismo humano ou de animais (Oliveira, 2006).

No presente estudo foi observado que o peso corporal diminuiu nos grupos em que havia maior concentração de chá verde e vitamina C. Essa consequente redução de peso comprova a atuação dos polifenóis quando presentes em grandes quantidades nos extratos da planta *Camellia sinensis*. Segundo Xu *et al.* (2004) os extratos do chá verde contendo 25% de galato-3-epigallocatequina é capaz de reduzir o apetite e

aumentar o catabolismo de gorduras. Em estudo semelhante, Chanadiri *et al.* (2005) verificaram o efeito das catequinas do chá verde no metabolismo lipídico, no *status* antioxidante e no excesso de massa corporal em ratos durante a administração de uma dieta hiperenergética por 7 semanas. Neste mesmo estudo um dos grupos experimentais que recebeu as catequinas, na quarta semana do experimento e no final do tratamento, apresentou diminuição na concentração de colesterol total, triglicerídeos, LDL (lipoproteína de baixa densidade) e de gordura visceral.

No presente estudo não foram observadas alterações microscópicas hepáticas e renais, porém foram verificadas alterações em relação ao peso do fígado, rins, baço e cérebro nos grupos exp2, exp3, exp4 e exp5.

Sendo o fígado o principal órgão para a metabolização de drogas e detoxificação, a hepatotoxicidade em estudos pré-clínicos é um desafio para o uso terapêutico de novas drogas, uma vez que as lesões neste órgão vital inviabilizam a adoção de novas terapias (Folgueira, 2004). Os dados encontrados no presente estudo referentes à análise do peso relativo de fígado apresentaram aumento do peso desse órgão nos grupos que receberam vitamina C. Nos grupos da associação do chá verde com a vitamina C apresentaram valores maiores indicando um aumento da atividade hepática para metabolizar o composto. Sugere também que a vitamina C pode ter causado toxicidade e ainda, quando associada ao chá verde possivelmente potencializou sua ação tóxica, atuando como pró-oxidante. O fígado é, portanto um dos órgãos mais afetados por lesões provocadas pelas drogas, devido a sua importante participação em reações do metabolismo e na biotransformação de substâncias químicas no organismo (Brasileiro, 2000).

Os rins são órgãos responsáveis pela excreção dos resíduos metabólicos e o controle da homeostase, a qual regula o volume extracelular, metabolismo do cálcio, balanço eletrolítico e o controle do balanço ácido-básico. Lesões severas nestes órgãos levam a hipotensão e a falência irreversível dos órgãos (Middendorf, 2000). No presente estudo, o aumento do peso relativo do rim reforça a

possibilidade de que a dosagem de ácido ascórbico já existente no extrato de chá verde e esta, associada à dose de 40 mg de vitamina C pode ter contribuído para o acréscimo de peso desses órgãos. Na medida em que ocorre o aumento da concentração plasmática de vitamina C, a capacidade dos túbulos renais em reabsorver o ácido ascórbico alcança um valor máximo e, conseqüentemente, o ácido ascórbico não reabsorvido é excretado na urina (NRC, 2000).

Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que a vitamina C pode se tornar tóxica quando ingerida em excesso e o seu uso prolongado juntamente com doses elevadas pode produzir precipitação de cálculos de oxalato no trato urinário. Os sintomas como diarreia, cefaleia, dores renais, náuseas, vômitos e gastralgias podem surgir em doses elevadas de vitamina C (Fiorucci, 2003).

O grupo 10% chá verde, apresentou um valor muito alto, Tabela 3, para o peso absoluto e relativo de baço em relação aos demais grupos, demonstrando assim uma possível toxicidade do extrato de chá verde em concentrações mais elevadas. O baço atua como importante reservatório de sangue, podendo, quando solicitado e sob a ação das catecolaminas, elevar o hematócrito em até 10% do seu valor normal. Ele também atua como a maior unidade do sistema mononuclear fagocitário (SMF), envolvida em todas as inflamações sistêmicas, quando geralmente aumenta de tamanho, sendo nestes casos denominado baço ativado (Cotran, 1996). Para este órgão a vitamina C agiu com efeito antioxidante sendo, portanto benéfica, pois não foram observadas diferenças significativas de peso para os grupos exp 3, exp 4 e exp 5.

O peso relativo maior de cérebro apresentado no grupo vitamina C, demonstra que este grupo não sofreu alterações no apetite e no catabolismo de lipídios como ocorreram nos demais grupos que foram tratados com chá verde. Cozzolino (2001) refere que o peso do cérebro tende a diminuir em animais desnutridos de proteínas e, ou de calorias. Este comportamento do peso absoluto e relativo foi também atestado por Monteiro (1995), em trabalho utilizando Dieta Básica Regional (DBR), obtendo pesos cerebrais absolutos menores e pesos relativos maiores, tornando claros os

efeitos visíveis resultantes de uma dieta não balanceada, o que ocasiona uma desproporção entre o organismo e a cabeça do experimento.

No presente estudo foi observado que os grupos onde a vitamina C estava associada ao extrato foram os que apresentaram resultados significativos para toxicidade de fígado e rim, ao passo que o grupo somente da vitamina C, por si só, já demonstrou esse resultado. Entretanto a toxicidade ocorrida pode ser considerada leve, pois não houve alterações nos tecidos hepáticos e renais. A vitamina C atua na fase aquosa como um excelente antioxidante sobre os radicais livres, mas não é capaz de agir nos compartimentos lipofílicos para inibir a peroxidação dos lipídeos. Por outro lado, estudos *in vitro* verificaram que essa vitamina na presença de metais de transição, tais como o ferro, pode atuar como uma molécula pró-oxidante e gerar os radicais H_2O_2 (peróxido de

hidrogênio) e OH^- (hidróxido de hidrogênio) (Pereira, 2008).

O uso da vitamina C tem sido, há muito tempo, motivo de grandes controvérsias. A recomendação diária de vitamina C é de apenas 60 mg/dia, o que representa uma ingestão diária de menos de cerca de 1mg de vitamina C/kg de peso corpóreo/dia (Johnston, 2005)⁽²⁷⁾, mas ainda não se sabe com certeza qual a dosagem ideal, para a saúde.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos no presente estudo verificou-se que a concentração 0,5% de chá verde não apresenta efeito tóxico, no entanto a concentração 10% causa alterações no peso de baço e cérebro no grupo de camundongos testados.

A associação da vitamina C não foi eficaz contra a toxicidade do chá verde para o rim e o fígado, mas desenvolveu um efeito tóxico no organismo dos grupos dos camundongos em que ela se fez presente atuando como pró-oxidante. A vitamina C, no entanto para o baço apresentou efeito protetor, agindo como antioxidante e tendo como consequência o peso desse órgão não ter sido alterado após o tratamento com o extrato da *Camellia sinensis* na concentração de 0,5% e

10%.

REFERÊNCIAS

1. Barbosa, K.B.F., Costa, N.M.B., Alfenas, R.C.G., De Paula, S.O., Minim, V.P.R., Bressan, J. Stresse oxidativo: conceito, implicações e fatores modulatórios. *Rev. Nutr. Campinas*, **2010**, 23,629-643.
2. Bogliolo, L., Brasileiro, G.F. Bogliolo patologia. 6 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, **2000**. 1488p.
3. Chanadiri, T., Sanikidze, T., Esaishvili, M., Chkhikvishvili, I., Datunashvili, I. Effectiveness of green tea catechines for the correction of the alimentary obesity in the experiment. *Georgian Med. News*, **2005**, 126, 61-3.
4. Cotran, R.S., Kumar, V., Robbins, S.L. Doenças dos leucócitos, linfonodos e baço. In: _____. Robbins patologia estrutural e funcional. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, **1996**. cap.15, p. 557-597.
5. Cozzolino, S.M.F., Colli, C. Novas recomendações de nutrientes - interpretação e utilização. In: International life sciences institute do Brasil, usos e aplicações das dietary reference intakes. São Paulo: ILSI, **2001**. p.4-15.
6. Fiorucci, A.R., Soares, M.H.F.B., Cavalheiro, E.T.G. A importância da vitamina C na sociedade através dos tempos. *Quím. Nova Esc*, **2003**, 17, 3-7.
7. Folgueira, M.A.A.K., Brentani, M.M. Câncer de mama. In: Ferreira, C.G., Rocha, J.C. Oncologia molecular. São Paulo: Atheneu, **2004**. p.135-144.
8. Fonseca, C.A., Pereira, D.G. Aplicação da genética toxicológica em planta com atividade medicinal. *Infarma*, **2004**, 16, 51-54.
9. Hernandez, T.T.F., Rodriguez, E.R., Sanchez, F.J.M. El te verde, una buena elección para la prevención de enfermedades cardiovasculares. *Arch. Latinoam. Nutr*, **2004**, 54, 380-394.
10. Isidório, M.S., Silveira, L.R. Modulação do balanço redox em crianças atletas: possíveis efeitos do exercício e da suplementação antioxidante. *Rev. Bras. Nutr. Cli*, **2008**, 23, 127-34.
11. Johnston, C.S., Hale, J.C. Oxidation of ascorbic acid in stored orange juice is associated with reduced plasma vitamin C concentrations and elevated lipid peroxides. *J. Am. Diet. Assoc.*, **2005**, 105, 106-109.
12. Kassim, A.L.O., Fernandes, C., Rodrigues, K. Efeitos da suplementação de chá verde em indivíduos praticantes de atividade física. *Rev. Bras. Nutr. Esportiva*, **2009**, 3, 442-467.
13. Lorenzi, H., Matos, F.J.A. Plantas medicinais do Brasil: nativas e exóticas. 2.ed. Nova Odessa: Plantarum, **2008**. 544p.
14. Middendorf, P.J., Williams, P.L. Nephrotoxicity: toxic responses of the kidney. In: Williams, P.L., James, R.C., Roberts, S.M. Principles of toxicology: environmental and industrial applications. New York: A Wiley-Interscience Publication, **2000**. p.129-145.
15. National Research Council (NRC). Dietary reference intakes: for vitamin C, vitamin E, selenium and carotenoids. Washington: National Academy Press, **2000**. 506p.
16. Nishiyama, M.F., Costa, M.A.F., Costa, A.M., Sousa, C.G.M., Bôer, C.G., Bracht, C.K., Peralta, RM. Chá verde brasileiro (*Camellia sinensis* var *assamica*): efeitos do tempo de infusão, acondicionamento da erva e forma de preparo sobre a eficiência de extração dos bioativos e sobre a estabilidade da bebida. *Ci. Tecnol. Alim.*, **2010**, 30(supl.1), 191-196.
17. Oliveira, D.H.U., Silva, K.D. Alterações glicêmicas e do peso de órgãos em camundongos recebendo dietas a base de farinha de frutas. *Rev. Nutr.*, **2006**, 15,

83-93.

18. Pereira, V.R. *Ácido ascórbico: características, mecanismos de atuação e aplicações na indústria de alimentos*. **2008**. Pelotas. 46p. Monografia (Trabalho acadêmico apresentado ao Curso de Bacharelado em Química de Alimentos), Universidade Federal de Pelotas. Pelotas.
19. Saigg, N.L., Silva, M.C. Efeitos da utilização do chá verde na saúde humana. *Univ. Ci. Saúde*, **2009**, 7, 69-89.
20. Santos-Monteiro, J. *Desnutrição, estimulação ambiental e desenvolvimento do sistema nervoso: um estudo eletrofisiológico*. **1995**. Recife. 87p. Dissertação mestrado, Universidade Federal de Pernambuco. Recife.
21. Schimitz, W., Saito, A.Y., Estevão, D., Saridakis, H.O. O chá verde e suas ações como quimioprotetor. *Semin. Ci. Biol. Saúde*, **2005**, 26, 119-130.
22. Smith, A. Effects of caffeine on human behaviors. *Food Chem. Toxicol.*, **2002**, 40, 1243-1255.
23. Trevisanato, S.I., Kim, Y.I. Tea and health. *Nutr. Rev.*, **2000**, 58, 1-10.
24. Valenzuela, A.B. El consumo te y la salud: características y propiedades benéficas de esta bebida milenaria. *Rev. Chil. Nutr.*, **2004**, 31, 72-82.
25. Varanda, E.A. Atividade mutagênica de plantas medicinais. *Rev. Ci. Farm. Básica Apl.*, **2006**, 27, 1-7.
26. Weisburger, J.H. Tea and health: a historical perspective. *Cancer Lett.*, **1997**, 114, 315-317.
27. Xu, J.Z., Yeung, S.Y., Chang, Q., Huang, Y., Chen, Z.Y. Comparison of antioxidant activity and bioavailability of tea epicatechins with their epimers. *Br. J. Nutr.*, **2004**, 91, 873-81.

Tabela 1. Grupos de animais e seus respectivos tratamentos

Grupo	Tratamento
Controle	Solução salina 0,9%
Experimental 1 (exp1)	Extrato aquoso de <i>Camellia sinensis</i> na concentração de 0,5%
Experimental 2 (exp2)	Extrato aquoso de <i>Camellia sinensis</i> na concentração de 10%
Experimental 3 (exp3)	Extrato aquoso de <i>Camellia sinensis</i> na concentração de 0,5% associado à solução aquosa de Vitamina C na concentração de 40mg/mL
Experimental 4 (exp4)	Extrato aquoso de <i>Camellia sinensis</i> na concentração de 10% associado à solução aquosa de Vitamina C na concentração de 40mg/mL
Experimental 5 (exp5)	Solução aquosa de vitamina C na concentração de 40 mg/mL

Tabela 2. Peso corporal de animais tratados com o extrato aquoso de *Camellia sinensis* nas doses de 0,5%; 10%; 0,5% associado à vitamina C; 10% associado à vitamina C e na vitamina C.

Parâmetros	Controle	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Exp5
Nº de animais tratados	6	6	6	6	6	6
Peso corporal (g)						
Dia 0	21,68 ± 3,33	23,51 ± 8,06	26,13 ± 3,36	29,18 ± 1,62	27,34 ± 2,70	30,96 ± 3,0
Dia 14	33,07 ± 3,7	33,77 ± 4,69	30,87 ± 3,4	31,84 ± 0,9	31,37 ± 2,42	31,88 ± 1,77
Peso corporal corrigido ^a	11,38 ± 1,31	12,68 ± 4,53	4,74 ± 1,14 ^{*d}	2,73 ± 1,51 ^{*d}	4,02 ± 3,16 ^{*d}	2,95 ± 1,47 ^{*d}

Os dados estão expressos em média ± desvio padrão; ^a Peso corporal corrigido: peso corporal dos animais no 14º dia menos o peso corporal do 1º dia; ^{*} Diferença significativa em relação ao controle; ^d Diferença significativa em relação ao exp 1; ^e Diferença significativa em relação ao exp 2; ^f Diferença significativa em relação ao exp 3; ^g Diferença significativa em relação ao exp 4.

Tabela 3. Peso de órgãos dos animais tratados com o extrato aquoso de *Camellia sinensis* nas doses de 0,5%; 10%; 0,5% associado à vitamina C; 10% associado à vitamina C e na vitamina C.

Parâmetros	Controle	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Exp5
Nº de animais tratados	6	6	6	6	6	6
Peso dos órgãos no dia 14 (g)						
Fígado(Absoluto) ^b	1,69 ± 0,32	1,81 ± 0,17	1,63 ± 0,26	1,64 ± 0,41	1,59 ± 0,09	1,56 ± 0,14
Fígado(Relativo) ^c	14,98 ± 2,79	15,98 ± 6,41	36,0 ± 8,86	70,25 ± 30,67 ^{*d}	76,64 ± 64,48 ^{*d}	69,60 ± 44,73 ^{*d}
Rim ^b	0,52 ± 0,06	0,42 ± 0,05	0,37 ± 0,03 [*]	0,47 ± 0,010 ^e	0,43 ± 0,09	0,48 ± 0,02 ^{fe}
(Relativo) ^c	4,64 ± 0,88	3,68 ± 1,27	8,19 ± 2,18	21,84 ± 11,52 ^{*de}	20,66 ± 16,45 ^{*de}	22,82 ± 16,73 ^{*de}
Baço ^b	0,17 ± 0,05	0,14 ± 0,018	0,41 ± 0,40 [*]	0,19 ± 0,08 ^e	0,14 ± 0,05 ^e	0,14 ± 0,03 ^e
(Relativo) ^c	1,56 ± 0,55	1,30 ± 0,52	9,86 ± 10,39 ^{*d}	7,50 ± 3,04	6,42 ± 6,47	6,42 ± 4,80
Cérebro ^b	0,43 ± 0,08	0,38 ± 0,09	0,28 ± 0,02 [*]	0,38 ± 0,06	0,30 ± 0,09 [*]	0,41 ± 0,07 ^g
(Relativo) ^c	3,83 ± 0,96	3,16 ± 0,74	6,23 ± 1,35	17,09 ± 8,24	16,08 ± 14,52	20,06 ± 15,56 ^{*de}

Os dados estão expressos em média ± desvio padrão; ^a Peso corporal corrigido: peso corporal dos animais no 14º dia menos o peso corporal do 1º dia; ^{*} Diferença significativa em relação ao controle; ^d Diferença significativa em relação ao exp 1; ^e Diferença significativa em relação ao exp 2; ^f Diferença significativa em relação ao exp 3; ^g Diferença significativa em relação ao exp 4.

Tabela 4. Análise histológica do tecido hepático dos grupos tratados com o extrato aquoso de *Camellia sinensis* nas doses de 0,5%; 10%; 0,5% associado à vitamina C; 10% associado à vitamina C e na vitamina C.

	Grupos																				Valor p				
Parâmetro	Controle				Exp1				Exp2				Exp3				Exp4					Exp5			
	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3		0	1	2	3
Necrose	2	4	-	-	3	2	-	-	2	3	-	-	4	2	-	-	2	3	-	-	5	1	-	-	0,6271
Congestão Vascular	-	3	3	-	-	4	1	-	-	3	2	-	-	2	3	1	-	1	3	1	-	2	3	1	0,3423
Megalocitose	3	3	-	-	3	2	-	-	2	3	-	-	4	2	-	-	2	3	-	-	2	4	-	-	0,9008
Infiltração Celular	-	3	3	-	-	4	1	-	-	3	2	-	-	4	2	-	-	1	4	-	1	4	1	-	0,2694
Eosinofilia	6	-	-	-	5	-	-	-	4	1	-	-	6	-	-	-	5	-	-	-	6	-	-	-	0,9923
Vacuolização citoplasmática	5	1	-	-	5	-	-	-	5	-	-	-	6	-	-	-	2	2	1	-	6	-	-	-	0,4940
Hipercromatismo	6	-	-	-	5	-	-	-	5	-	-	-	6	-	-	-	5	-	-	-	6	-	-	-	1
Dilatação Sinusoidal	2	4	-	-	2	3	-	-	-	3	2	-	3	3	-	-	2	2	1	-	4	2	-	-	0,1882

Diferença considerada significativa quando $p < 0,05$ pelo teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis.

Tabela 5. Análise histológica do tecido renal dos grupos tratados com o extrato aquoso de *Camellia sinensis* nas doses de 0,5%; 10%; 0,5% associado à vitamina C; 10% associado à vitamina C e na vitamina C.

Parâmetro	Grupos																Valor p								
	Controle				Exp1				Exp2				Exp3					Exp4				Exp5			
	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3		0	1	2	3	0	1	2	3
Tumefação celular	2	4	-	-	1	3	1	-	2	3	-	-	1	5	-	-	1	4	-	-	3	3	-	-	0,7145
Vacualização Citoplasmática	4	2	-	-	4	1	-	-	5	-	-	-	5	1	-	-	5	-	-	-	5	1	-	-	0,9357
Congestão vascular	-	6	-	-	5	-	-	-	-	4	1	-	-	6	-	-	1	4	-	-	-	5	1	-	0,2231
Dilatação tubular	5	1	-	-	5	-	-	-	3	2	-	-	5	1	-	-	4	1	-	-	4	2	-	-	0,9114
Células apoptóticas	6	-	-	-	5	-	-	-	5	-	-	-	6	-	-	-	5	-	-	-	6	-	-	-	1
Espaço de filtração	3	3	-	-	2	2	1	-	1	3	1	-	1	5	-	-	-	5	-	-	2	4	-	-	0,6219



ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM MICROESFERAS DE QUITOSANA



STUDY OF THE ADSORPTION OF METHYLENE BLUE DYE IN CHITOSAN MICROSPHERES

PEREIRA, Anna Karla dos Santos^{1*}; SCHEIDT, Gessiel Newton¹, SANTOS, Lucas Samuel Soares¹

¹ Universidade Federal do Tocantins, Departamento de ciência exatas e biotecnológicas, Rua Padejós, L 7 Chácara 69/72 Zona Rural Caixa Postal 66 CEP: 77402-970, Gurupi – TO, Brasil
(Fone: (63) 3311-3500; Fax: (63) 3311-3501)

* Autor correspondente
e-mail: anna_karla@uft.edu.br

Received 20 June 2015; received in revised form 2 July 2015; accepted 2 July 2015

RESUMO

A quitosana é um polímero que pode ser empregado como material adsorvente. Neste trabalho, a quitosana foi sintetizada via hidrólise alcalina da quitina. A estrutura química foi caracterizada por espectroscopia no IV e o grau de desacetilação (%GD) dos grupos acetamido presentes na matriz polimérica por titulação de neutralização. O modelo de adsorção mais adequado para análises dos dados experimentais foi o de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção das microesferas (Ns) de quitosana foi de $3,36 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ de adsorvente. A velocidade de adsorção é regida pela cinética de pseudo segunda-ordem, onde a saturação dos sítios de adsorção ocorreu após duas horas de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Ao analisar os dados frente ao modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) foi possível constatar que neste processo a adsorção é de natureza física.

Palavras-chave: Biomassa, Adsorção, Corante.

ABSTRACT

Chitosan is a polymer that can be used as adsorbent material. In this work, chitosan was synthesized via alkaline hydrolysis of chitin. The chemical structure was characterized by IR spectroscopy and the degree of deacetylation (% DG) of the acetamido groups present in the polymer matrix by neutralization titration. The most suitable adsorption model for analysis of experimental data was Langmuir. The maximum adsorption capacity of the microspheres (Ns) of chitosan was $3.36 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ adsorbent. The rate of adsorption is governed by the kinetics of the pseudo-second order, where the saturation of adsorption sites occurred after two hours of contact between the adsorbent and the adsorbate. By analyzing data across the isotherm model Dubinin-Radushkevich (DR) it was found that this process adsorption is physical in nature.

Keywords: Biomass, adsorption, dye.

INTRODUÇÃO

Estima-se que atualmente cerca de 10000 corantes são produzidos em escala industrial, onde aproximadamente 2000 destinam-se às indústrias têxteis (DALLAGO, *et. al.*, 2005). Esta ampla utilização dos corantes gera uma preocupação da área ambiental, uma vez que,

com a intensificação do seu uso, aumenta-se a quantidade de efluente gerado. Desta forma, o problema destina-se ao monitoramento e remoção dos corantes das águas residuais (KIMURA, *et. al.* 1999). Os impactos negativos decorrentes da poluição de corpos d'água por corantes vão desde poluição visual ao seu poder carcinogênico e mutagênico (KUNZ, *et. al.* 2002).

A dificuldade encontrada no tratamento dos efluentes contaminados por corantes está relacionada ao fato de que estas substâncias possuem moléculas resistentes à digestão aeróbica e a agentes oxidantes. Deste modo, uma alternativa é a remoção de corantes das águas residuais através do processo de adsorção, visto que ferramentas tradicionais utilizadas são onerosas ou mesmo de difícil manuseio (DOTTO, *et. al.* 2011).

A adsorção é um processo físico-químico que visa determinar o potencial de determinados sólidos em reter, na sua superfície, substâncias presentes em matrizes aquosas ou em gases e consequentemente promover uma separação dessas substâncias por meio de interações entre os componentes do sistema (ATKINS & PAULA, 2012). Para uma melhor eficácia do processo de adsorção é essencial que os parâmetros cinéticos de sejam conhecidos (TAIWO & KING, 2003).

Diferentes modelos cinéticos estão disponíveis na literatura, dos quais se destacam o de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o difusão intrapartícula (SPINELLI, *et. al.* 2005; WU, *et. al.* 2001; HO & MCKAY, 2000; SAG, & AKTAY, 2002). A equação de pseudo-primeira ordem, na sua forma linearizada, é apresentada pela na equação 1:

$$\log(N_f - N_{f(t)}) = \log N_f - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que N_f é o numero de mols adsorvidos no tempo t , $N_{f(t)}$ é o número de mols adsorvidos no equilíbrio e K_1 é a constante de velocidade. A equação que representa o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expressa pela equação 2.

$$\frac{t}{N_{f(t)}} = \frac{1}{K_2 N_f^2} + \frac{1}{N_f} t \quad (\text{Eq. 2})$$

E para o modelo de difusão intrapartícula a equação linearizada é representada pela equação 3 (WU, *et. al.* 2001).

$$N_{f(t)} = K_i \sqrt{t} \quad (\text{Eq. 3})$$

Uma forma de analisar quantitativamente o processo de adsorção é por meio da realização

das isotermas de adsorção. A informação transmitida pela isoterma é a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da solução em contato com o adsorvente (FALONE & VIERA, 2004).

Diante dos modelos disponíveis na literatura o presente trabalho utilizou as descrições de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich. A equação original de Langmuir é descrita pela equação 4. Onde serão oferecidos os valores de máxima adsorção, N^s , que é obtido após a construção da isoterma [concentração do sobrenadante (C_s) x número de mols fixos (N_f)], em que b é uma constante relacionada à constante de equilíbrio do processo sólido-líquido (ATKINS & PAULA, 2012).

$$N_f = \frac{N^s b C_s}{1 + b C_s} \quad (\text{Eq. 4})$$

A isoterma de Freundlich é representada pela equação 5:

$$N_f = K_f C_s^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde: N_f é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio; C_s é a concentração da solução de corante retido no sólido no equilíbrio; K_f e n são constantes.

A isoterma D-R representada pela equação 6, e propõe a energia livre de adsorção (PAGANINI, 2007; ITODO & ITODO, 2010):

$$N_f = K_{DR} \cdot e^{(-B \epsilon^2)} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde: K_{DR} é a constante de Dubinin-Radushkevich; ϵ é o potencial de Polanyi e B é a constante energética.

O potencial de Polanyi é o produto da diferença entre a energia livre na fase adsorvida e na fase líquida e é representado de acordo com a equação:

$$\epsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{N_{f(t)}} \right] \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ JK}^{-1}$); T é a temperatura em Kelvin e $N_{f(t)}$ é o número de mols adsorvidos no equilíbrio.

Aplicando um logaritmo natural à equação 5, obtêm-se uma relação linear entre o numero de mols adsorvidos por grama de adsorvente e o potencial de Polanyi, representado pela equação

8:

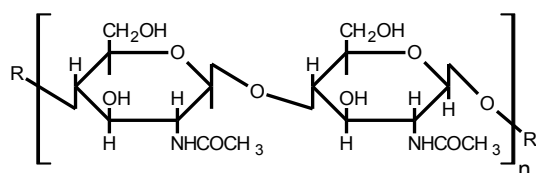
$$\ln Nf = \ln K_{DR} - B x \varepsilon^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

Traçando o gráfico de **ln Nf versus ε^2** é possível obter uma reta. Os coeficientes linear e angular desta reta correspondem respectivamente aos valores de K_{DR} e B.

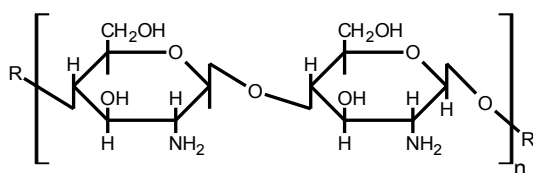
A constante **B** relaciona-se com o valor de **E** através da equação 9. Nesta equação é considerada a variação de energia livre quando um mol de soluto é transferido da solução para a superfície do adsorvente.

$$E = \sqrt{\frac{1}{2B}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Um dos principais benefícios no uso do processo de adsorção é a menor formação de resíduos. Além da possibilidade de se reutilizar o adsorvente empregado (FÁVERE *et. al.*, 2010). Uma das características desejadas em um adsorvente é que ele apresente um baixo custo, pois é utilizado em grandes quantidades. Um material de baixo custo e que pode ser obtido em grandes quantidades é a quitosana (BRASIL, *et. al.* 2007). A quitosana é um biopolímero proveniente da desacetilação, via hidrólise alcalina, da quitina (KLUG *et. al.* 1998). Quitina e quitosana, figura 1, são recomendadas como materiais funcionais, uma vez que estes polímeros naturais têm excelentes propriedades, tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade e propriedades de adsorção (MAJETE *et. al.* 2000).



a) Quitina



b) Quitosana

Figura 1: Representação estrutural: a) Quitina e b) Quitosana

A quitina, biopolímero contendo grupos N-

acetamido (NHCOCH_3), pode ser desacetilada com solução concentrada de NaOH, produzindo a quitosana. Esta é solúvel em meio ácido, formando um polímero catiônico com a adição de prótons ao grupo amino ($-\text{NH}_2 \rightarrow -\text{NH}_3^+$) (AZEVEDO *et. al.* 2007).

O objetivo deste trabalho foi realizar a síntese de microesferas de quitosana, o que proporciona uma maior área de superfície do polímero, a fim de aplicá-las como material adsorvente para o corante catiônico Azul de metileno.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Quitina Sigma Aldrich, corante azul de metileno. Todos os reagentes usados (ácido acético, ácido clorídrico, hidróxido) foram de grau analítico.

Obtenção da quitosana

A quitina (12,6 g) foi deixada numa solução de 600 mL de solução de hidróxido de sódio 50% e colocada num sistema de refluxo em manta aquecedora em temperatura de refluxo (acima de 100°C), por 24 horas (CAMPANA & SIGNINI, 2001). Após esse período filtrou-se a solução e os flocos de interesse foram lavados até a completa neutralização da água de lavagem. O material obtido foi seco em estufa à temperatura de 60°C por 24 horas.

Caracterização da quitosana

Espectroscopia na região do infravermelho. A quitosana obtida foi analisada em um espectrofotômetro 23 Bomen Hartmann & Braun (MB-Series) com uma resolução de 4 cm^{-1} e com 32 varreduras consecutivas. Desta forma, foi possível identificar os grupos funcionais presentes e obter informações a respeito da conversão da quitosana em quitina.

Determinação do Grau de Desacetilação

O grau de desacetilação (%GD), para determinar a quantidade de grupos amino presentes na quitosana, foi determinado pelo método de titulação simples com auxílio de um pHmêtro (CZECHOWSKA-BISKUP *et. al.*, 2012;

TOLIMATE *et. al.* 2000; WOJTASZ-PAJAK *et. al.* 1998; CZECHOWSKA-BISKUP *et. al.* 2004). Os flocos obtidos na etapa anterior foram previamente secos em uma estufa aquecedora por 2 horas a 60°C. Em seguida, colocou-se 0,2 g de quitosana seca em 20 mL de solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹. Adicionou-se 25 mL de água destilada e deixou-se a mistura sob agitação por 30 minutos. Para completar a solubilização, adicionou-se mais 25 mL de água e agitou-se por mais 30 minutos. A solução obtida foi titulada com NaOH.

Preparação das microesferas de quitosana

A quitosana (5g) foi solubilizada em 200 mL de ácido acético 5% (v/v). Essa mistura foi mantida em agitação por 24 horas. A solução obtida foi gotejada, por meio de uma bureta, em uma solução de hidróxido de sódio 2,0 mol L⁻¹. O gotejamento foi conduzindo com o auxílio de uma ponteira de micropipeta com capacidade para 200 µL. As microesferas formadas foram lavadas com água destilada até a neutralização do pH. Para medida do diâmetro médio das microesferas, utilizou-se um paquímetro digital 6" ZAAS Precision, onde cada microesfera de quitosana foi individualmente manuseada, num total significativo de 120 microesferas.

Estudo da adsorção

A fim de avaliar o processo de adsorção do biopolímero foram realizados dois estudos: um cinético e outro de equilíbrio. Para análise cinética, foram utilizados 15 frascos de polietilenocom 20 ml de solução 2x10⁻⁵ mol L⁻¹ de azul de metileno e 0,020 g do adsorvente (microesferas de quitosana). Os frascos foram colocados numa mesa agitadora com velocidade de 100 rpm pelo período de 24 horas. Para a construção da isoterma de adsorção, foram utilizados 14 frascos de polietileno com aproximadamente 0,020g de microesferas e 20 mL de solução de corante. Nesse estudo as concentrações variaram de 1x10⁻⁶ a 4x10⁻⁵ mol L⁻¹. Para a quantificação do corante em solução, foi utilizado um espectrofotômetro da PG Instrumentos, modelo T70+ UV/Vis, com variação de feixe de 190 a 1100 nm e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Caracterização da quitosana

A análise no espectro de infravermelho, figura2, permitiu a identificação da quitosana sintetizada. As bandas características referentes ao polímero foram: a) banda de estiramento axial de OH entre 3440 a 3480 cm⁻¹, banda esta que parece sobreposta à banda de estiramento N-H; b) deformação axial de C = O de amida I (entre 1661 a 1671 cm⁻¹); c) deformação angular de N-H (entre 1583 a 1594 cm⁻¹); d) deformação angular simétrica de CH₃ (entre 1380 a 1383 cm⁻¹); e) deformação axial de -CN de amida (por volta de 1425 cm⁻¹); f) deformação axial de -CN de grupos amino (entre 1308 a 1380 cm⁻¹) e g) bandas características de estruturas polissacarídicas na região de 890 – 1156 cm⁻¹ (SANTOS *et. al.* 2003).

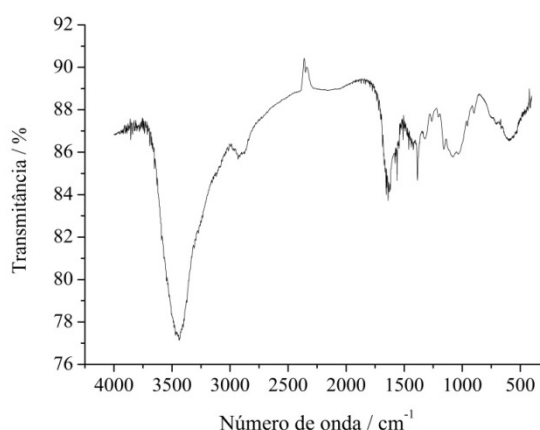


Figura 2: Espectro de infravermelho da quitosana

O grau de desacetilação foi determinado por titulação de neutralização, figura 3, dos grupos amino protonados usando uma solução de NaOH. A porcentagem de grupos aminos presente no polímero foi de 94%.

As microesferas sintetizadas apresentaram diâmetro entre 0,7 e 1,0 mm, com valor médio de 0,887 (±0,059) mm. Isto mostra que o método empregado gera microesferas com diâmetro bem controlado.

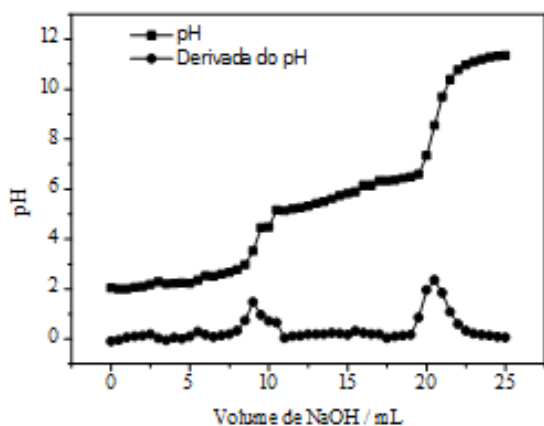


Figura 3. Curva de titulação da solução de quitosana

Cinética de adsorção

A Figura 4 demonstra a variação do número de mols adsorvidos (N_f) em função do tempo de contato com o adsorvente. O tempo ótimo para a completa interação do corante azul de metileno com as microesferas de quitosana foi alcançado a partir de 2 h.

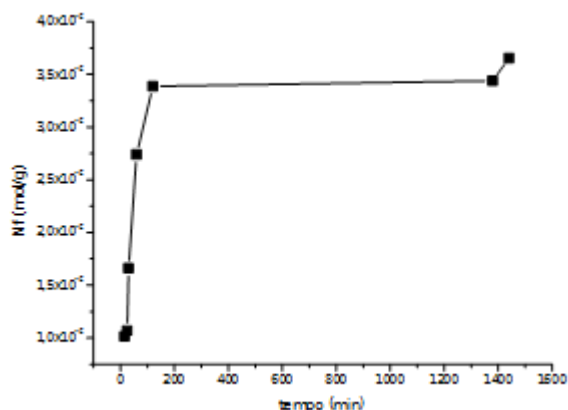


Figura 4. Cinética de adsorção de solução de azul de metileno em microesferas de quitosana até 24 horas

Como forma de verificar o mecanismo que rege o processo de adsorção, bem como transferência de massa na solução e reação química, modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula foram testados no presente estudo. Os parâmetros que foram obtidos através da linearização dos diferentes modelos encontram-se na Tabela 1.

De acordo com as informações

apresentadas na Tabela 1, é possível afirmar que os dados cinéticos que mais se adequaram são referentes ao modelo de pseudo segunda-ordem. A avaliação dos resultados foi por meio da comparação entre os coeficientes de correlação (R^2). Com base nos valores de coeficiente linear e coeficiente angular obtido pela equação de pseudo segunda-ordem foi possível calcular os parâmetros cinéticos da constante de velocidade ($K_2 = 8230,5 \text{ g mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$), a velocidade de adsorção inicial ($h = 1,215 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e a quantidade adsorvida no equilíbrio ($N_f = 3,49 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$) que foi bem semelhante ao valor obtido pelo cálculo do modelo ($N_f \text{ calc.} = 3,64 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$).

Os dados obtidos no equilíbrio de adsorção foram analisados conforme o modelo de isoterma de Langmuir, Freundlich. Com o intuito de identificar o tipo de adsorção (física ou química), o modelo de Dubinin-Radushkevick (D-R) também foi aplicada aos dados experimentais. A isoterma de Langmuir é aplicada para adsorção em que os sítios do adsorvente são homogêneos, ou seja, todos os sítios de adsorção são idênticos e energeticamente análogos. Este modelo de isoterma prevê que a adsorção se realizará de modo uniforme sobre os sítios propícios do adsorvente, de tal forma que uma molécula do adsorvato ao ocupar um sítio nenhuma outra adsorção ocorrerá naquela posição, atingindo assim uma consequente saturação. Logo, a isoterma de Langmuir é adequada para adsorção em monocamada, em que adsorvente tem uma quantidade limitada de adsorvato (ATIKNS & PAULA, 2012).

Ao contrário da isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich é aplicada em superfícies heterogêneas, por isso não assume uma capacidade de adsorção em monocamada (ATIKNS & PAULA, 2012). Neste trabalho o modelo de melhor ajuste dos dados experimentais de adsorção foi o de Langmuir. A figura 5 demonstra o número de mols adsorvidos na superfície do adsorvente e a concentração da solução sobrenadante.

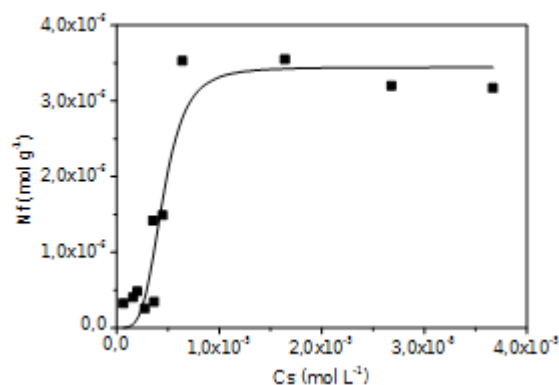


Figura 5: Adsorção de solução de azul de metileno em diferentes concentrações

A figura 5 mostra que o aumento da adsorção é diretamente proporcional ao aumento da concentração da solução, ou seja, a quantidade adsorvida aumenta à medida que a concentração também aumenta. Com o aumento da concentração da solução de azul de metileno os sítios de adsorção da quitosana vão sendo ocupados, mas a tendência é uma decorrente saturação (SPINELLI *et. al.* 2005).

A forma linear, e mais adequada para determinar os parâmetros de adsorção (SPINELLI *et. al.* 2005), da equação de Langmuir está representada na equação 10.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{1}{N^s b} + \frac{C_s}{N^s} \quad (\text{Eq.10})$$

A curva linear obtida resultou na seguinte equação: $Y = 2,0889 + 235664,437 X$ ($R = 0,85662$). A capacidade máxima de saturação do corante na superfície do adsorvente (N^s) foi de $3,36 \times 10^{-6}$ mols g^{-1} .

O valor de **E**, energia aparente de adsorção, calculado através da isoterma D-R, indicará se a interação entre adsorvente e adsorvato é física ou química. Quando a adsorção encontra-se na faixa de 2 a 6 Kcal mol^{-1} , a adsorção é considerada física. Para a adsorção química o valor de **E** raramente é menor que 10 Kcal mol^{-1} . Os parâmetros obtidos pela equação linearizada da isoterma D-R juntamente com o respectivo valor de energia de adsorção estão dispostos na Tabela 2.

Analisando o parâmetro **E** é possível dizer

que a interação que há entre adsorvato/adsorvente no presente trabalho trata-se de uma adsorção física.

CONCLUSÕES:

A desacetilação da quitina para formação de quitosana foi conduzida com sucesso, resultando num polímero com 94% de grau de desacetilação. Devido ao alto GD% foi possível solubilizar a quitosana em meio ácido para posterior formação das microesferas. As microesferas obtidas apresentaram um bom controle no diâmetro, apresentando o diâmetro médio de 0,887 mm e desvio padrão relativamente baixo ($\pm 0,059$ mm). O estudo da cinética de adsorção mostrou que este sistema tem comportamento cinético de pseudo-segunda ordem, com saturação dos sítios após duas horas em contato com a solução do corante. O estudo de adsorção com o corante azul de metileno apresentou um perfil mais adequado ao modelo de adsorção de Langmuir. O modelo de Dubinin-Radushkevich revelou que a adsorção entre adsorvente e adsorvato é de natureza física.

AGRADECIMENTOS

À UFT e UNICAMP

REFERÊNCIAS:

1. Atkins, P.; Paula J. Físico-Química. Rio de Janeiro: LTC, 2012, 488p.
2. Azevedo, V. V. C.; Chaves, S. A.; Bezerra, D. C.; Lia Fook, M. V.; Costa A. C. F. M. Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.3 (2007)27-34.
3. Brasil, J. L.; Vaggetti, J. C. P.; Royer, B.; Júnior, A. A. S.; Simon, N.M.; Pavan, F. A.; Dias, S. L. P.; Lima, E. C. Quim. Nova, Vol. 30, No. 3, 548-553, 2007.
4. Campana, S. P.; Signini, R. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 4, p. 169-173, 2001.
5. CZECHOWSKA-BISKUP, R.; Jarosinska, D.; Rokita, B.; Ulanski, P.; Rosiak, J. M. Determination of degree of deacetylation of chitosan – Comparison of methods. Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its Derivatives, vol. XVII, 2012.
6. CZECHOWSKA-BISKUP, R.; ULAŃSKI, P.; ROSIAK, J.M.; KUMOR, A.; KOZAK-

- MICHAŁOWSKA, I.; LORENC, J.; MELER, J. (2004). preliminary data; in H. Struszczyk (ed), Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives, vol. X, Lodz, 121-130.
7. Dallago, R. M.; Smaniotto, A.; Oliveira, L. C. A. Quim. Nova, Vol. 28, No. 3, 433-437, 2005.
 8. Dotto, G.L.; Vieira, M. L. G.; Gonçalves, J. O.; Pinto, L. A. A. Quim. Nova, Vol. 34, No. 7, 1193-1199, 2011.
 9. Falone, S. Z.; Vieira, E. M.. Quim. Nova, Vol. 27, No. 6, 849854, 2004.
 10. Fávere, V. T.; Riella, H. G.; Rosa, S. Quim. Nova, Vol. 33, No. 7, 1476-1481, 2010
 11. Ho, S. Y.; Mckay, G. – Water Research, 34,3, p.735 (2000).
 12. Itodo, A.U.; Itodo, H.U. Life Science Journal, Vol 7, 2010.
 13. Kimura, I. Y.; Júnior, A. C. G.; Stolberg, J.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T. Polímeros: Ciência e Tecnologia - Jul/Set – 99.
 14. Klug, M.; Sanches, M. N. M.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T.; Rodrigues, C. A. Quim. Nova, 21(4), 1998.
 15. Kunz, A.; Zamora, P. P.; Moraes, S. G.; Durán, N. Quim. Nova, Vol. 25, No. 1, 78-82, 2002.
 16. Majeti, N. V.; Ravi, K. Reactive & Functional Polymers 46 (2000) 1–27.
 17. PAGANINI, P.P. Síntese e caracterização de trocadores iônicos inorgânicos a base de óxidos mistos estanho-titânio para utilização na recuperação de cádmio e níquel e estudos fotoluminescentes. 2007.152f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
 18. Sag, Y.; Aktay, Y. – Biochemical Engineering Journal, 12, p.143 (2002).
 19. Santos, J.E.; Soares, J. P.; Dockall, E. R.; Filho, S. P. C.; Cavalheiro, E. T. G. Polímeros, vol.13, no.4, 2003.
 20. Spinelli, V. A.; Laranjeira, M. C.M.; Fávere, V. T.; Kimura, I. Y. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 15, nº 3, p. 218-223, 2005.
 21. Taiwo, O.; King, R. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. v. 42, p. 561-568, 2003.
 22. Tolimate, A.; Desbrieres, J.; Rhazi, M.; Alagui, A.; Vincendon, M.; Vottero, P. (2000). Polymer 41, 2463–2469.
 23. WOJTASZ-PAJAK, A.; KOLODZIEJSKA, I.; DEBOGORSKA, A.; MALESACIECWIERZ, M. (1998). Bull Sea Fish Inst 143, 29-39.
 24. Wu, C.F., Tseng, L.R., Juang, S.R. - Water Research, 35, 3, p.613 (2001).

Tabela 1: Parâmetros obtidos através da linearização da curva cinética

Modelo Cinético	Equação da reta
pseudo primeira-ordem	$Y = -5,94569 - 0,00101 X$ ($R^2 = 0,46148$)
pseudo segunda-ordem	$Y = 9,1731 \times 10^6 + 275059,48 X$ ($R^2 = 0,997$)
difusão intrapartícula	$Y = 1,52885 \times 10^{-6} + 5,79345 \times 10^{-8} X$ ($R^2 = 0,50667$)

Tabela 2: Parâmetros obtidos através da linearização da isoterma D-R

Equação da reta	Parâmetros da Isoterma D-R			
	R^2	K_{DR}	B	E (kcal/mol)
$Y = -6,84435 - 5,9156 \times 10^{-9} X$	0,99942	-6,84435	$-5,9156 \times 10^{-9}$	2,2



UTILIZAÇÃO DE ANALOGIAS EM AULAS DE QUÍMICA NO ENSINO SUPERIOR: O USO ABUSIVO COMO EFEITO DE CONTRATO DIDÁTICO



USE OF ANALOGIES IN CHEMISTRY CLASSES IN HIGHER EDUCATION: THE ABUSIVE USE AS DIDACTIC CONTRACT EFFECT

SIMÕES NETO, José Euzebio^{1*}; SOUZA, Larissa Oliveira de²; SILVA, Djaneide Marinalva da³; SILVA, Flávia Cristiane Vieira da⁴

^{1,2,3} Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Rua Dom Manoel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos, cep: 52171-900, Recife – PE, Brasil

⁴ Universidade Federal do Cariri, Instituto de Formação de Educadores, Rua Olegário Emídio de Araújo, s/n, Centro, cep: 63260-970, Brejo Santo – CE, Brasil

** Autor correspondente
E-mail: euzebiosimoes@gmail.com*

Received 31 December 2014; received in revised form 24 February 2015; accepted 04 May 2015

RESUMO

A química é uma ciência que exige alto grau de abstração para sua compreensão, uma vez que relaciona fenômenos macroscópicos, microscópicos e simbólicos. Para que o conhecimento químico seja compreendido em situações de ensino, fazemos uso de modelos de ensino, onde se destacam as analogias. No entanto, estas podem ser prejudiciais ao ensino, se não existir o cuidado de evitar seu uso abusivo, um efeito de contrato didático. Esse trabalho apresenta a comparação entre situações de uso de analogias em duas diferentes pesquisas realizadas na Universidade Federal Rural de Pernambuco, no qual buscamos analisar o uso abusivo de analogias, como efeito de contrato didático no Ensino Superior, observando situações de pesquisa em dois cursos de Licenciatura em Química, da mesma instituição de ensino. Verificamos uma linha tênue entre o uso de analogias e a incidência em uma situação de uso abusivo, efeito de contrato didático que banaliza o ensino.

Palavras-chave: Ensino de Química, Analogias, Fenômenos Didáticos

ABSTRACT

Chemistry is a science that requires high degree of abstraction for your understanding as it relates macroscopic, microscopic and symbolic phenomena. For the chemical knowledge is understood in teaching situations, we make use of teaching models, which highlight the analogies. However, these can be harmful to education, if there is careful to avoid its abuse, a didactic contract effect. This paper presents a comparison between analogies of usage situations in two different surveys conducted in Universidade Federal Rural de Pernambuco, in which we analyze the abusive use of analogies, as didactic contract effect in Higher Education, noting research situations in two degree courses chemistry, the same educational institution. We found a fine line between the use of analogies and the incidence in a situation of abuse, didactic contract effect trivializes the school.

Keywords: Chemistry Teaching, Analogies, Didactic Phenomena

INTRODUÇÃO

Embora ainda muito restrita quando comparada a outras áreas da química, a pesquisa em ensino de química cresce significativamente no Brasil (SCHNETZLER, 2002). Podemos mensurar o crescimento da área a partir da participação no Encontro Nacional de Ensino de Química (ENEQ), que teve sua primeira edição em 1982, reunindo 253 professores e pesquisadores (SCHNETZLER, 2012), e que contou com mais de dois mil participantes em sua edição de 30 anos, realizada em 2012.

A área de ensino de química é ampla e apresenta uma variedade muito grande de linhas de pesquisa. Algumas são centradas na interação do professor com o aluno na sala de aula, outras propõem materiais didáticos ou estratégias, visando a melhoria do processo de ensino e aprendizagem. Muitas, no entanto, buscam minimizar um grande problema na química: a existência de dificuldades para relacionar os níveis macroscópico, submicroscópico e simbólico (JOHNSTONE, 1991; RAVIOLO; GARITZ; SOSA, 2011).

De fato, o ensino de Ciências (e, particularmente, o de Química) envolve, muitas vezes, conceitos abstratos e de difícil compreensão (MALDANER; PIEDADE, 1995; FERREIRA; JUSTI, 2008). Na tentativa de facilitar o aprendizado, professores e autores de materiais instrucionais desenvolvem modelos de ensino: representações produzidas com o objetivo específico de ajudar os alunos a entenderem algum aspecto do conteúdo que se deseja ensinar. Dentre os modelos de ensino, as analogias apresentam um papel muito importante, uma vez que elas propiciam a associação entre um aspecto que é desconhecido dos alunos (chamado de domínio alvo) e outro que lhes é familiar (chamado de domínio análogo) (CARVALHO; JUSTI, 2005).

A utilização da analogia torna-se conveniente para entendimento do significado de um conceito, no entanto, este pode ser descaracterizado quando ocorre uso abusivo, desta forma, as analogias devem ser utilizadas com responsabilidade, assim se constituem em excelentes e eficientes ferramentas heurística. (MONTEIRO; JUSTI, 2000; ARAÚJO; MALHEIRO; TEIXEIRA, 2014).

Nos processos de ensino e aprendizagem, as relações entre professor, aluno e o saber, dentro da sala de aula (entendida como o meio onde ocorrem os fenômenos didáticos), podem ser entendidas mediante o estudo do contrato didático, teoria formulada por Brousseau (1986), no âmbito da didática da matemática, mas que pode ser utilizada no ensino de ciências (SOUZA, 2014). Por esse viés, podemos entender algumas situações emergentes no contexto que direcionam a uma tentativa de minimizar os fracassos de ensino e aprendizagem: são os chamados efeitos de contrato, onde buscamos destacar nesta pesquisa o uso abusivo de analogias.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é analisar o uso abusivo de analogias, como efeito de contrato didático no Ensino Superior, observando situações de pesquisa em dois cursos de Licenciatura em Química, da mesma instituição de ensino.

REFERENCIAL TEÓRICO

Muitos trabalhos atuais relacionados ao ensino das ciências, mais especificamente da química, tratam das dificuldades de compreensão de conceitos químicos, que são basicamente apresentados em uma vertente abstrata (CARVALHO; JUSTI, 2005; ROSA; PIMENTEL; TERRAZAN, 2007; RAVIOLO; GARITZ, 2008; SILVA; LIMA; SILVA, 2010; VIANA; SILVA JÚNIOR, 2012).

A gestão do ensino de conhecimentos químicos se mostra deveras complexa pela necessidade de integração entre três diferentes níveis representacionais que são usados pela disciplina, levantados por Johnstone (1991), a saber: Macroscópico (relacionado à compreensão fenomenológica dos processos), Submicroscópico (relativo ao campo das partículas e moléculas) e simbólico (no qual se representa, por equações ou gráficos, os fenômenos químicos). O trabalho no ensino de química é realizado por meio de exposição (e quando possível, contraste) de modelos de ensino. Entre esses, destaque para uma classe particular, as analogias.

Podemos pensar a analogia, em uma situação de ensino, como uma comparação entre similaridades existentes em dois domínios diferentes, sendo um deles pouco significativo

aos estudantes, chamado de domínio alvo, e o outro, conhecido, a partir de experiências anteriores ou trazidas pelo senso comum, para o qual pode ser adotada a denominação de domínio análogo (ROSA; PIMENTEL; TERRAZAN, 2007).

As analogias podem favorecer o deslocamento natural entre os conhecimentos prévios dos estudantes e os conceitos em cena no jogo didático, que devem ser aprendidos nas situações de ensino, no sentido que ocorra uma reestruturação da relação ao saber, modificando sua forma de pensar e acrescentando novas possibilidades (JUSTI e MENDONÇA, 2008; SILVA, LIMA e SILVA, 2010).

Viana e Silva Júnior (2012) afirmam que no processo de trabalho com uma analogia, o modelo científico apresentado pode se tornar familiar ao estudante, pois já apresenta em sua estrutura cognitiva parte deste, ou representação semelhante, como mostra a figura 1:

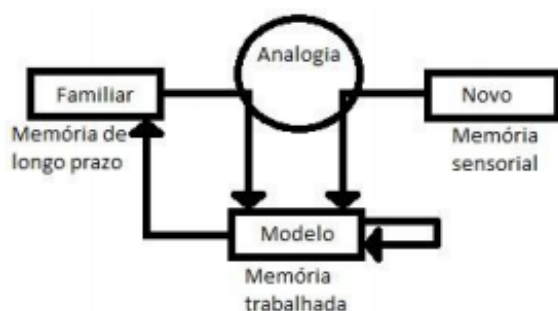


Figura 1. Interação da Analogia com os Conhecimentos

Duit (1991), as analogias podem facilitar visualização e entendimento dos conceitos e fenômenos químicos, destacando a necessária consideração dos conhecimentos prévios por parte dos docentes. Rosa, Pimentel e Terrazan (2007) levantam uma importante consideração feita pelo autor anterior:

Uma analogia nunca é baseada em um ajuste exato entre análogo e alvo; havendo sempre características do análogo que são diferentes do alvo, as quais podem apontar para um caminho errado. Além disso, salienta que o raciocínio analógico em situações de aprendizagem exige considerável orientação (ROSA; PIMENTEL; TERRAZAN, 2007).

Viana e Silva Júnior (2012) afirmam que

as analogias nem sempre são positivas, podendo resultar em desvantagens, quando adquire o status de objeto de estudo em si, substituindo o alvo totalmente.

Para essa pesquisa, estudaremos o uso de analogias a partir da relação entre professor, aluno e o saber científico em cena no jogo didático, a partir da ideia de contrato didático. Guy Brousseau (1986) define o contrato didático como:

Uma relação que determina – explicitamente em pequena parte, mas sobretudo implicitamente – aquilo que cada parceiro, professor e aluno, tem a responsabilidade de gerir e pelo qual será de uma maneira ou de outra, responsável perante o outro (BROUSSEAU, 1986).

O autor enfatiza que o Contrato Didático é a “regra do jogo e a estratégia da situação didática”. Dessa maneira, segundo Silva (2005), o professor ao estruturar o meio possui uma série de expectativas em relação a participação dos alunos e estes também observam o trabalho do professor e buscam entender quais são as regras do jogo para poder direcionar suas ações. Em outras palavras, o contrato didático fundamenta as relações que existem na sala de aula e a gestão das situações para que os estudantes possam construir o saber apresentado pelo professor (CANTO; CARVALHO, 2013).

Em situações de ensino, pode ocorrer rompimento do contrato didático, momento que permite que parte dele seja explicitado. Para Lins, Brito Lima e Bessa de Menezes (2010) é a partir da fala do professor e dos alunos, que torna-se fácil a identificação dos elementos que o compõem e as responsabilidades que cada parceiro da relação didática gerenciava. Segundo Silva (2005) o contrato deve ser revisto e renegociado permitindo um avanço da aquisição de conhecimento, para que as relações com o saber sejam modificadas.

No entanto, quando o número de rupturas e renegociações é muito grande, podem surgir efeitos, chamados por Brousseau (1986) de efeitos perversos, que atualmente recebem a notação de efeitos do contrato didático. Esses efeitos ao serem mal colocados ou mal entendidos podem criar situações que dificultam o processo de ensino e aprendizagem dos

alunos. Isso acontece devido à expectativa que o professor possui em relação ao sucesso dos alunos na atividade por ele proposta e para que estes obtenham o “sucesso” ele tende a baixar o nível das tarefas. Alguns efeitos são amplamente descritos na literatura (BRITO MENEZES, 2006; D'AMORE, 2007; ALMEIDA, 2009; BRITO, 2012; SOUZA, 2014), tais quais: efeito Pigmalão, efeito Topázio, efeito Jourdain, deslize metacognitivo e uso abusivo de analogias.

O efeito Pigmalão, nome dado em virtude do rei do Chipre que construiu uma estátua tão magnífica que por ela se apaixonou (BROUSSEAU, 1986) é também chamado de efeito das expectativas. Segundo Brito Menezes, trata-se de um fenômeno que não pode ser evitado, pois existe uma relação de expectativa entre os parceiros de um contrato didático. De fato, estudantes que sempre fazem bons trabalhos são vistos de forma diferenciada pelo professor, que atribui avaliações positivas mesmo em trabalhos de menor qualidade (ALMOULOU, 2010), pois o professor limita o nível de exigência à imagem que faz do estudante.

O efeito Topázio também é denominado de controle das incertezas. Nele, o professor assume uma parte do trabalho do estudante, visando evitar um fracasso no ensino (BRITO MENEZES, 2006; ALMEIDA, 2009). Por exemplo, em um ditado de palavras, o professor ressalta a presença do L ao final da palavra *animal*, para evitar que os estudantes errem a grafia.

No efeito Jourdain ou Mal-entendido fundamental, o professor termina por considerar um comportamento banal do estudante como manifestação de um saber científico (SILVA, 2005; BRITO MENEZES, 2006), visando evitar a evidência de um fracasso no ensino. Por exemplo: o professor pergunta o que é um ácido a um estudante. Este responde que é “uma substância que solta hidrogênios na água”, e o professor considera a resposta como correta.

Quando o professor valoriza a técnica pra abordagem do saber mais que o próprio saber científico, incide no deslize metacognitivo (ALMOULOU, 2010). Exemplos comuns são a supervalorização do diagrama de Wenn para trabalhar a teoria dos conjuntos, na matemática, e a distribuição eletrônica nos sub-níveis de energia, na química – em ambos os casos, a

teoria é colocada em segundo plano, diante da técnica para resolução dos problemas.

Por fim efeito do uso abusivo de analogia. Nele, o professor, ao identificar o fracasso da aprendizagem, pode ser levado pelas pressões dos alunos para facilitar as atividades. Proporcionando chances sobre o mesmo conceito, ao recorrer às analogias. O uso abusivo da analogia consiste em substituir a noção complexa do saber absolutamente por uma analogia, distanciando o alvo do análogo (ALMOULOU, 2010).

METODOLOGIA

A proposta metodológica é de pesquisa documental, utilizando resultados de duas pesquisas mais amplas, ambas desenvolvidas na Universidade Federal Rural de Pernambuco, acerca do contrato didático estabelecido entre professor, alunos e saber, bem como sua gestão na abordagem de um saber químico:

A) A primeira, de autoria de Brito (2012), pesquisa do tipo etnográfico que trata da análise do contrato didático estabelecido por uma professora (P1), seus alunos e o saber líquidos e soluções líquidas, na disciplina de Química-Física 1, no curso de Licenciatura em Química da Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Universidade Federal Rural de Pernambuco (UAST/UFRPE).

B) A segunda, de autoria de Souza (2014), também é uma pesquisa do tipo etnográfico, e trata da análise do contrato didático estabelecido por outra professora (P2), seus alunos e o saber propriedades periódicas dos elementos químicos, na disciplina de Química L1, no curso de Licenciatura em Química do Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco (DQ/UFRPE).

As aulas de P1 e P2 foram gravadas em áudio e vídeo, transcritas e divididas em recortes de aulas, quando da ocorrência de rupturas, negociação e efeitos de contrato didático.

Esse trabalho discute uma análise dos recortes de aula que apresentaram uso de analogia nos contextos citados: uma ocasião em cada pesquisa. Foram identificados os momentos de uso de analogia, e em seguida, observamos a relação feita pela professora e alunos entre o

domínio análogo sugerido e o domínio alvo pretendido, buscando elementos que justifiquem um bom uso do análogo ou a incidência em uso abusivo da analogia, sob a ótica das noções de Brousseau (1986) que dizem a respeito dos efeitos de contrato.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentaremos aspectos das duas pesquisas de maneira separada, iniciando com o recorte de BRITO (2012) e em seguida SOUZA (2014), evidenciando as diferenças nas formas de tratar o uso das analogias:

3.1. Gestão do uso de analogias para o saber Líquidos e Soluções:

No descrito contexto do trabalho com líquidos e sólidos, P1 faz entrar em cena uma discussão sobre a volatilidade dos líquidos. Durante a relação dialógica que a mesma estabelece com seus alunos, faz o uso de uma analogia, como podemos observar na tabela 1:

Tabela 1. Recorte de Aula de P1

P1: E Volatilidade? Qual o conceito que vocês têm de volatilidade?
As: [...]
P1: Eu tive uma amiga que o pessoal dizia que ela, os amores dela eram voláteis.
A1: (Risos) Se acaba rápido...
P1: Por que será que eles diziam que os amores dela eram voláteis? O que é que tem a ver com líquido?
As: Era o amor da meia-noite! (Risos)
A2: Não duravam muito!
P1: Não durava muito... Que mais?
A3: Porque evaporavam rápido...
P1: Por que será que usou esse termo volatilidade?
A1: Facilidade de perder!
P1: Facilidade de perder. Que mais?
A4: Posso dar um exemplo de volátil? Rômulo! (Alguém conhecido da turma).
P1: A volatilidade é uma tendência enorme de se evaporar por baixa tensão superficial, né? Se ela tiver uma alta tensão superficial é o contrário, não tem uma tendência forte de volatilizar, na verdade é um ao contrário do outro aí né? Quando tem a tensão bem mais baixa aí ele geralmente é mais volátil, que é o

exemplo dos perfumes, dos vinhos, da acetona, tá certo? Quanto maior a temperatura, maior a energia cinética, se eles têm uma menor tensão, aí eles vão ter uma volatilidade mais alta, mais fácil, agora claro que a menina só dizia isso, porque ela era Química né? Aí ela usava... amores voláteis!

Fonte: Própria

Aparentemente, a analogia surge neste contexto mais como forma de fazer com que os alunos participassem da aula respondendo a questão proposta, ou seja, como forma de renegociar o contrato.

P1 tenta uma descontração, usando linguagem metafórica. Desta forma, associa o termo volatilidade a um “relacionamento amoroso não duradouro”. Embora exista um movimento para a retirada do domínio análogo, observável quando a professora apresenta a ideia científica para o conceito, na mesma fala, ela retoma o análogo em substituição ao alvo. Destacamos também que, em todas as falas dos estudantes, em nenhuma aparecem exemplos ou uma ideia próxima a científica para a volatilidade.

Assim, consideramos que a “relação amorosa não duradoura” não parece ser um domínio análogo eficiente, sendo possível identificar o efeito do uso abusivo de analogia no contrato didático estabelecido nesta situação, que pode ser responsável pela banalização do conhecimento científico e escolar, nivelando por baixo a situação de ensino.

3.2. Gestão do uso de analogias para o saber Propriedades Periódicas dos Elementos Químicos:

No descrito contexto do trabalho com propriedades periódicas dos elementos químicos, P2 participa de um debate onde surge uma analogia, destacado na tabela 2:

Tabela 2. Recorte de Aula de P2

P: Ela tem um comportamento por período, e um comportamento dentro do período. Aumenta... mudou de período diminui... dentro do período aumenta. Ou seja, tá se repetindo esse comportamento, por isso que diz que é periódica, certo?

A3: Certo.

A₂: Até o Neônio continua crescendo, ou seja, diminui a energia porque continuou crescendo a energia de ionização, né isso?

P: **Me diga... me diga uma situação do dia a dia que a gente chama que a gente diz o termo periódico.**

A₂: **O termo periódico?**

P: **Situações do dia a dia que a gente chama de situação periódica.**

A₂: **Deixa eu ver, do dia a dia....**

A₃: **Acordar dormir, acordar dormir, se for do dia a dia. É a mesma coisa que se repete. Acorda, almoça, janta...**

P: **É um exemplo.**

A₂: **As horas se passam... uma e uma hora.**

P: Outras situações... Existem muitas, muitas mesmo. **Agora... assim... é... Deu pra eu entender o que... o que a gente tá dizendo aí de periódico?** Com base nisso o que seria aperiódico? Que eu notei que essa coisa não ficou muito bem... muito bem clara, na aula passada.

Fonte: Própria

A ação da professora neste caso fez surgir analogias ao termo “periódico”, buscando elementos da vida cotidiana dos estudantes envolvidos no recorte que se repetiam depois de certo período, como a sucessão de eventos entre acordar e dormir, o que ocorre com certo período (pelo menos uma vez por dia) e o “passar” das horas em um dia. Desta forma, utilizando situações do dia-a-dia dos alunos que se repetem após certo período (domínio análogo), a professora buscou o entendimento das propriedades periódicas, que se repetem aproximadamente depois de certo período, na tabela periódica (domínio alvo).

Destacamos o uso de analogias pela professora, onde a mesma levantou a busca por domínios análogos, e no momento certo removeu a analogia da cena onde se desenvolveu o jogo didático, evitando o efeito de uso abusivo. Podemos observar esse movimento quando depois de entendido pela analogia, o que são as propriedades periódicas, a professora P direciona sua fala para as propriedades

periódicas e introduz a preocupação com as propriedades aperiódicas, ou seja, que não se repetem aproximadamente depois de um período.

CONCLUSÕES

O objetivo da pesquisa aqui apresentada não foi analisar se as professoras desempenham bem suas funções docentes: trata-se de duas profissionais de formação nível doutorado e que possuem adequada relação ao saber químico e de prática de ensino, com experiência e qualidade inquestionáveis.

Evidenciamos nos nossos resultados que, o uso de analogias é uma potente estratégia para a explicação de modelos para o Ensino Superior. No entanto, deve-se manter os mesmos cuidados descritos em literatura: o domínio análogo não pode assumir o papel de “verdadeiro” (do ponto de vista científico atual) que o domínio alvo apresenta. Em outras palavras, o professor deve trabalhar no sentido de que os estudantes entendam a analogia como análogo conhecido a uma informação que será apresentada para a construção de um novo conhecimento, em tela, científico.

Nas duas situações apresentadas do uso de analogia dentro da nossa análise, podemos evidenciar a tênue linha entre o uso de analogias e a incidência em uma situação de uso abusivo de analogia, um efeito de contrato que banaliza o ensino e a aprendizagem dos conceitos científicos, podendo direcionar a aceitação do análogo como objeto a ser aprendido.

AGRADECIMENTOS

Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Serra Talhada e Prof. Dra. Anna Paula Brito.

REFERÊNCIAS:

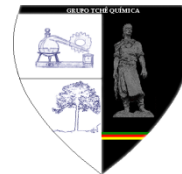
1. Almeida, F. E. L. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Brasil, 2009.
2. Almouloud, S. A. Fundamentos de Didática da Matemática. Curitiba: Editora da UFPR, 2010.
3. Araújo, R. S.; Malheiro, J. M. S.; Teixeira, O. P. B. Química Nova na Escola, 2014, 1-8.

4. Brito Lima, A. P. A.; Almeida, F. E. L. Em Pesquisa em Fenômenos Didáticos: Alguns Cenários; Brito Lima, A. P. A.; Lima, I. M. S.; Araújo, L. F.; Andrade, V. L. V. X., eds; UFRPE: Recife, 2010, cap. 5.
5. Brito Menezes, A. P. A. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2006.
6. Brito, C. R. N. Monografia de Graduação, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Brasil, 2012.
7. Brousseau, G. Researches em Didactique, 1986, 7, 2, 33-115.
8. Canto, P. O. H.; Carvalho, C. Em Vivências e Experiências no PIBID em Química; Freire, L. I. F.; Milaré, T., eds; UEPG: Ponta Grossa-PR, 2013, cap. 10.
9. Carvalho, N. B.; Justi, R. S. Resumos do VII Congreso de Investigación en Didáctica de las Ciencias, Granada, Espanha, 2005.
10. D'amore, B. Elementos de Didática da Matemática. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
11. Duit, R. Science Education, 1991, 75, 6, 649-672.
12. Ferreira, P. F. M.; Justi, R. Química Nova na Escola, 2008, 28, 32-36.
13. Johnstone, A. Journal of Computer Assisted Learning, 1991, 7, 75-83.
14. Justi, R. S.; Mendonça, P. C. Educación Química, 2008, 1, 24-29.
15. Maldaner, O. A.; Piedade, M. C. T. Química Nova na Escola, 1995, 1, 15-19.
16. Monteiro, I. G.; Justi, R. Investigações em Ensino de Ciências, 2000, 5(2), 67-91.
17. Raviolo, A.; Garitz, A. Química Nova na Escola, 2008, 27, 13-25.
18. Raviolo, A.; Garitz, A. Sosa, P. Eureka, 2011, 8(3), 240-254.
19. Rosa, S.; Pimentel, N. L.; Terrazzan, E. A. Resumos do VI Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências, Florianópolis, Brasil, 2007.
20. Schnetzler, R. P. Química Nova, 2002, sup 1, 14-24.
21. Schnetzler, R. P. Em Educação Química no Brasil; Rosa, M. I. P.; Rossi, A. V. eds; Átomo: Campinas, 2012, cap. 1.
22. Silva, B. A. Em Educação Matemática: uma Nova Introdução; Machado, S. D. A., ed.; EDUC: São Paulo, 2005, cap.3
23. Silva, L. P.; Lima, A. A.; Silva, S. A. Resumos do XV Encontro Nacional de Ensino de Química, Brasília, Brasil, 2010.
24. Souza, L. O. Monografia de Graduação, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Brasil, 2014.
25. Viana, A. D.; Silva Jr., C. N. Resumos do XVI Encontro Nacional de Ensino de Química, Salvador, Brasil, 2012.



O USO DE FORNO DE MICRO-ONDAS DOMÉSTICO E LIQUIDIFICADOR NA SÍNTESE DE BIODIESEL

THE USE OF DOMESTIC MICROWAVE OVEN AND BLENDER IN BIODIESEL SYNTHESIS



CARDOSO, Claudia Cristina^{1*}; CARVALHO, Marcela Albino²; COSTA, Joicy Bianca de Souza³; AMORIM, César Augusto da Cruz⁴; SILVA, Ricardo Oliveira⁵; CAMPOS, Angela Fernandes⁶

^{1,3,6} Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Av. Dom Manoel de Medeiros, s/n, CEP 52171-900, Recife - PE, Brasil
(fone: +55 81 33206370; fax: +55 81 3320 6001)

² Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Ciências de Materiais, Avenida Professor Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, CEP 50670-901, Recife - PE, Brasil
(+55 81 2126.8000; 55 81 2126.8000)

⁴ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Antibióticos, Avenida Professor Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, CEP 50670-901, Recife - PE, Brasil
(+55 81 2126.8000; 55 81 2126.8000)

⁵ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química Fundamental, Avenida Professor Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, CEP 50670-901, Recife - PE, Brasil
(+55 81 2126.8000; 55 81 2126.8000)

* Autor correspondente:
claudiacardoso75@gmail.com

Received 19 June 2015; received in revised form 05 July 2015; accepted 24 July 2015

RESUMO

Propomos nesse estudo o uso dos eletrodomésticos, forno de micro-ondas sem adaptação e liquidificador doméstico, na síntese de biodiesel etílico a partir da transesterificação de óleos e gorduras residuais para utilização em aulas de química em diferentes níveis de ensino. A vantagem na utilização do forno de micro-ondas, em especial, está na redução do tempo de reação em quase 10 vezes, comparado aos experimentos tradicionais. Além disso, a utilização desses eletrodomésticos sem adaptações, tanto do forno como do liquidificador, elimina a necessidade de equipamentos e vidrarias sofisticados de alto custo. O êxito da reação, mesmo nessas condições, pode ser evidenciada através de análise de CCD e espectro de RMN ¹H. A realização da síntese do biodiesel em sala de aula com os utensílios supracitados permite relacionar conceitos químicos, tais como, reações de transesterificação, saponificação, combustão, estequiometria e catálise com questões ambientais que envolvem desenvolvimento sustentável, reciclagem e biocombustíveis.

Palavras-chave: Biocombustíveis; etanol, eletrodomésticos.

ABSTRACT

We propose in this study the use of household appliances, microwave oven and household blender without adaptation, in fatty acid ethyl ester synthesis from the transesterification of waste frying oil for use in chemistry lessons at different levels of education. The advantage in using the microwave oven, in particular, is in reducing reaction time by almost 10 times compared to traditional experiments. Furthermore, the use of such appliances without adjustments, both of the oven as the blender, eliminates the need for sophisticated equipment and glassware high cost. The success of the reaction, even in these conditions, can be noticed by CCD analysis and ¹H NMR spectrum. The realization of biodiesel synthesis in the classroom with the aforementioned tools allows relating chemical concepts such as transesterification reactions, saponification, combustion, stoichiometry and catalysis with environmental issues surrounding sustainable development,

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, várias pesquisas analisam o papel da experimentação no ensino de Ciências e Química, o qual vem sendo problematizado desde a década de 60 (Barberá e Valdéz, 1996). Os professores têm conhecimento que a realização de experimentos desperta um forte interesse entre os alunos de diferentes níveis de escolaridade, motivando-os e dinamizando a sala de aula. Entretanto, o seu papel na aprendizagem pode ser questionado, pois a experimentação, por si só, não determina a construção do conhecimento. Conceber que alunos diante de evidências observacionais e experimentais descubram ou redescubram leis e princípios científicos, sem levar em consideração suas ideias sobre o mundo em que vivem, trata-se de uma visão tradicional das ciências - empirista, onde a observação dos fenômenos e a realização de experimentos precedem a formulação de teorias, (Borges, 2007).

Pesquisas realizadas nessa direção (Watson *et al*, 1995) (Barbosa, 1996) não indicam que aulas experimentais garantem melhorias na aprendizagem de conceitos científicos. O uso do experimento somente como elemento comprovador de fatos não leva o aluno a pensar sobre o fenômeno. Isto ressalta a importância do papel do professor na substituição de uma postura que utiliza a experimentação apenas de forma demonstrativa, por outra que enfatiza o seu caráter investigativo. O professor deve atuar como mediador do processo, coordenando as atividades e envolvendo os alunos na formação dos conceitos.

A experimentação é importante na formação de elos entre as concepções espontâneas e os conceitos científicos, propiciando aos alunos oportunidades de confirmar suas ideias ou então reestruturá-las. As atividades experimentais são relevantes quando caracterizadas pelo seu papel investigativo e sua função pedagógica em auxiliar o aluno na compreensão dos fenômenos (Santos e Schnetzler, 1996). No ensino de química, especificamente, a experimentação se

constitui num dos níveis do conhecimento químico denominado fenomenológico ou macroscópico (Lacerda *et al*, 2012), pois envolve possibilidade de visualização concreta, bem como de análise ou determinação das propriedades dos materiais e de suas transformações. Quando articulado com o aspecto teórico, ou seja, conhecimento em nível microscópico, por exemplo, informações de natureza atômico-molecular, envolvendo explicações em termos abstratos como átomo, molécula, íon, elétron e com o aspecto representacional - de natureza simbólica, que compreende informações inerentes à linguagem química como fórmulas e equações químicas, contribui para a compreensão de conceitos químicos.

Os experimentos para serem realizados, de uma forma geral, não necessitam de laboratórios com equipamentos sofisticados, o que inviabilizaria a execução dos mesmos. O objetivo não é a aula "show", mas uma aula que auxilie na construção do conhecimento.

O final da década de 90 é marcado por uma discussão acirrada no meio científico (Villani *et al*, 2009), sobre a forma como as atividades experimentais são conduzidas em sala de aula, devido a estas serem abordadas através de roteiros que induzem apenas a verificação de receitas o que não contribui para a formação científica. Nesse sentido, comentam que as aulas práticas limitam-se a um processo de verificação, ao estilo de receitas de cozinha, o que não contribui em absoluto para a compreensão da atividade científica (Carvalho e Gil-Peréz, 1995). Mais ainda, nem sempre as aulas práticas atendem a necessidade da formação profissional, simulando situações que os alunos enfrentam ou enfrentarão no exercício da sua profissão, como também não mantém uma relação entre a prática e os temas centrais discutidos no curso (Rosa *et al*, 1998). A não relação entre os conteúdos explorados em sala de aula e o dia-a-dia dos alunos leva-os a não perceberem em que e para que irão utilizar-se de tais conhecimentos.

Atualmente, estudos mostram que houve

um avanço considerável na proposição de atividades experimentais alinhadas com algumas tendências internacionais das investigações em ensino de ciências/química (Gonçalves e Marques, 2012), como por exemplo, a experimentação vinculada a: resolução de problemas (Castro *et al*, 2000), (Veríssimo e Campos, 2011), tecnologias de informação e comunicação – uso de vídeos, simulações, softwares (Francisco Júnior e Santos, 2011) e Ciência, Tecnologia e Sociedade (movimento CTS). Os experimentos em química também já estão presentes em cursos de educação à distância e já são considerados para estudantes cegos e surdos (Educação inclusiva), (Gonçalves e Marques, 2012).

No ensino de química, a experimentação, quando articulada com uma temática ambiental, nesse caso, o biodiesel, contribui para dar sentido e significado aos conceitos químicos, além de possibilitar a valorização do nível fenomenológico do conhecimento químico. Sob essa perspectiva, nesse estudo foi proposta a síntese do biodiesel a partir do forno de micro-ondas doméstico e liquidificador como possibilidade de discussão de conceitos químicos em sala de aula, tais como, reações de transesterificação, saponificação, combustão, estequiometria e catálise, atrelados a questões ambientais que envolvem desenvolvimento sustentável, reciclagem e biocombustíveis. Vale salientar que usamos como álcool esterificante o etanol ao invés do metanol, implicando assim em maior segurança aos usuários, além de trazer consigo o aspecto do uso de substâncias renováveis para produção de um biocombustível.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O biodiesel é um combustível biodegradável e renovável, obtido através de um processo químico conhecido por transesterificação em que o óleo vegetal ou gordura animal (triglicerídeos) reage com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, tendo a glicerina como um dos principais co-produtos (Figura 1), removida através da decantação. O biodiesel surgiu como uma alternativa para a substituição ao óleo diesel, contribuindo para minimizar a dependência das importações do petróleo, como

também para a redução da poluição ambiental, através da diminuição das emissões dos Gases do Efeito Estufa (GEE), por ser livre de compostos aromáticos e de enxofre (Hoekman *et al*, 2012).

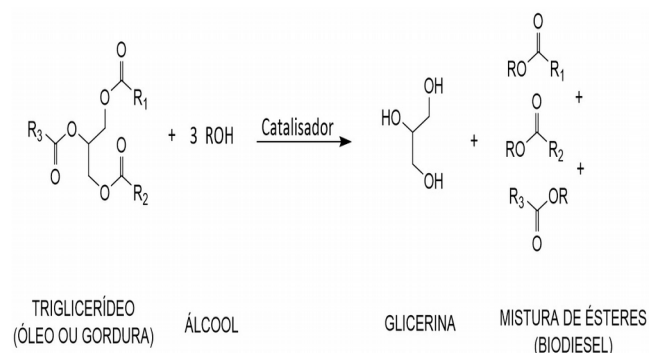


Figura 1. Síntese de biodiesel a partir da transesterificação de triglicerídeos.

Dentre as principais variáveis estudadas nessa síntese, destacam-se o catalisador, o álcool e a matéria prima (óleo ou gordura). Quanto aos catalisadores, os mais empregados são os alcalinos inorgânicos homogêneos por permitirem maior velocidade de reação, condições mais brandas e maiores conversões de óleos ao biodiesel (Lam *et al*, 2010). Em escala industrial, como em diversos seguimentos da pesquisa, o metanol é o álcool mais usado por apresentar menor custo, e melhor processamento do produto final devido a sua baixa homogeneidade ao biodiesel, permitindo assim uma fácil separação por decantação (Lam *et al*, 2010). Apesar disso, o uso do etanol vem sendo abordado em vários estudos devido a sua baixa toxicidade frente ao metanol, ser menos inflamável e por ser um álcool renovável (Cavalcante *et al*, 2010), podendo ser usado em salas de aula de modo a oferecer maior segurança tanto aos alunos como ao professor (Santos e Pinto, 2009). Dentre as matérias primas usadas na produção de biodiesel, o óleo e gordura residual (OGR) destaca-se por não ser comestível, contribuir para a destinação de resíduos, consequentemente reduzindo a emissão do gás metano (um dos componentes do GEE) e minimizar os custos na produção (Tan *et al*, 2011; Lam *et al*, 2010).

O uso do tema biodiesel em aulas experimentais de química no ensino médio

(Santos e Pinto, 2009) e superior (Rinaldo *et al*, 2007) é bastante abordado na literatura. Entretanto, todas elas usam temperatura de refluxo usando de aquecimento convencional como fonte de calor, por um período de 30 a 60 min, tempo razoavelmente longo para ser usado em aulas, especialmente do nível médio. Além disso, a síntese do biodiesel requer uma etapa extra para o preparo do catalisador, separação das fases e lavagem do biodiesel, que demanda tempo adicional ao tempo da síntese supracitado. A fim de minimizar o tempo de reação da síntese do biodiesel em até 30 segundos, se encontra na literatura relatos do uso do forno ou reator de micro-ondas (MO) (Lertsathapornasuk *et al*, 2008). O uso desse tipo de fonte de energia em sínteses orgânicas traz vantagens como facilidade de operação, economia de energia, tempos de processamento curtos, aquecimento rápido, transferência de energia diretamente para a amostra, sem contato físico com a fonte de aquecimento, possibilidade de maiores rendimentos, maior seletividade e menor decomposição térmica (Sanseverino, 2002). Entretanto, os fornos utilizados nessas reações orgânicas de um modo geral, bem como nas sínteses de biodiesel já reportadas, são sofisticados, com sistema de agitação, refluxo e controle de temperatura com sensores de infravermelho manipulados a partir de microprocessadores (Refaat *et al*, 2008), inviabilizando seu uso em sala de aula e em laboratórios de ensino. O uso do forno de MO doméstico, de menor custo que os mencionados acima, foi reportado na síntese de biodiesel, mas o mesmo precisou passar por adaptações físicas, incluindo sistemas de agitação e de refluxo (Lertsathapornasuk *et al*, 2008; Nascimento *et al*, 2009). Além disso, em nenhum desses casos foi apresentado qualquer contexto acadêmico.

Pelo exposto, propomos nesse estudo, o uso de forno de MO doméstico sem nenhuma adaptação na síntese do biodiesel partindo de um resíduo (OGR) e um álcool atóxico (etanol). O uso desse sistema permitirá aos alunos desenvolverem suas aulas se fazendo valer de uma redução em até 10 vezes do tempo de reação. Junto a isso, as vidrarias utilizadas são erlenmeyer e funil simples, ao invés de um balão de reação, condensador (junto com o sistema de refrigeração) e barra magnética, como geralmente é encontrado em literatura.

Como fonte de aquecimento alternativo

também se traz aqui a proposta do uso de um liquidificador doméstico que permite uma agitação vigorosa favorecendo maior contato entre as diferentes fases, além de aumentar a temperatura do sistema devido à intensa agitação, sem precisar de uma fonte de calor externa. Nesse caso, o tempo de reação se apresenta um pouco maior (12 min) que no caso do forno de MO (6 min), mas ainda menor que nos aquecimentos convencionais (entre 30 e 60 min). Nesse caso, o uso de vidraria é dispensado na reação. Vale ressaltar que o uso do etanol ao invés do metanol (tóxico e letal), oferece maior segurança aos usuários e elimina a necessidade de reação em capela de exaustão. Ao se associar o uso do etanol e o OGR a esse menor tempo de reação, a produção do biodiesel ganha ainda mais caráter de renovável e sustentável.

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Reagentes

O OGR foi obtido através de doações feitas à Instituição Federal de Ensino Superior, filtrado com filtro de café, e previamente titulado apresentando índice de acidez igual a 4,3 mg KOH/g, segundo método descrito na literatura (Vasconcelos e Godinho, 2002). O etanol P.A., o KOH P.A. e glicerina comercial foram usados sem tratamento prévio.

O forno de MO doméstico utilizado possui as seguintes especificações técnicas: marca CCE, modelo M-120, capacidade 21 L com gerador de MO na frequência de 2.450 MHz e potência máxima emitida de 800 W. No interior do forno foi mantido um erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de água destilada para que absorva a radiação excedente, uma vez que os reagentes usados nas reações de transesterificação apresentam baixa polaridade, aumentando assim a vida útil do magnetron do forno de MO (Silva, 2006).

A análise qualitativa do produto de reação foi realizada através de cromatografia de camada delgada (CCD), diluindo as amostras (OGR, B100 e os biodieseis produzidos) em hexano, eluindo em placas cromatográficas de sílica com uma mistura de éter de petróleo: éter sulfúrico (8:2, v/v) e revelando em vapores de iodo. A comparação dos fatores de retenção foi utilizada a fim de evidenciar a conversão do triglicerídeo em biodiesel.

A caracterização espectroscópica do produto final foi feita utilizando-se de ressonância magnética de próton (RMN ^1H), dissolvendo o biodiesel obtido em CDCl_3 . Utilizou-se do equipamento de 300 MHz da Varian Unity Plus 300.

2.1.1 Síntese do biodiesel etílico usando o forno de MO

Em um frasco de erlenmeyer de 250 mL recoberto com um funil simples (agindo assim como um condensador), dissolveu-se 1,0 g de KOH em 40 mL de etanol sob constante agitação em banho-maria a 40 °C (Figura 2a). Sobre o etóxido de potássio foi transferido 50,0 g de OGR, levado ao forno de MO e irradiado por 6 min sob potência de 50% (Figura 2b). Ao término da reação, o erlenmeyer foi agitado manualmente com bastante cautela e mantido sobre bancada até atingir a temperatura ambiente, sendo a mistura então transferida para um funil de separação (Figura 2c).

2.1.2 Síntese do biodiesel etílico usando o liquidificador

1,0 g de KOH e 40 mL de etanol (99,5%) foram homogeneizados em um liquidificador por 2 min, a fim de formar o etóxido de potássio, seguido da adição de 50,0 g de OGR, e agitado por mais 20 min para formar o biodiesel. A mistura resultante foi transferida para um funil de separação (Figura 2c).

Em ambos os casos, seja realizado por liquidificador ou por forno de MO, no funil de separação contendo a mistura biodiesel e glicerina, não foi observada de início a separação de fases (Figura 2d), comumente observada ao se fazer a reação com metanol (Cavalcante *et al*, 2010). Em prol disso, nessa mistura foi adicionado 5 mL de glicerina comercial a fim de permitir a separação das fases (Figura 2e). A fase mais densa, contendo a glicerina produzida mais a glicerina adicionada foi reservada, e a fase superior foi identificada como a fração contendo o biodiesel.

OBS 1: Ao finalizar a reação no forno de MO, executar a etapa de agitação manual do frasco de erlenmeyer com cautela utilizando luvas e óculos de proteção devido à alta temperatura da mistura reacional e possibilidade de refluxo intenso.

A fim de evidenciar o sucesso da reação, propõe-se transferir o biodiesel formado para uma lamparina. De mesmo modo, outras lamparinas poderiam ser preenchidas com parte do óleo de partida reservado, etanol, diesel e gasolina, separadamente. Os componentes dessas lamparinas seriam queimados em paralelo e a fuligem gerada durante a combustão de cada um deles, observada.

OBS 2: A reação de combustão deve ser realizada em ambiente aberto ou em capela de exaustão devido à formação de fuligem proveniente especialmente dos combustíveis fósseis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O consumo completo do óleo de soja e a produção do biodiesel etílico foi constatado tanto a partir de análise de CCD, como através de análise espectroscópica de RMN ^1H , em ambas as reações utilizando o liquidificador e o forno de MO.

A placa de CCD (Figura 3) evidencia a ausência de manchas de mesmo fator de retenção do óleo nas amostras de biodiesel produzidas através de liquidificador e MO. Para efeitos comparativos, essas amostras correram na mesma placa, usando como referência uma amostra pura de biodiesel (B100) existente em nosso laboratório, previamente caracterizado. As manchas pequenas evidenciadas na placa com fator de retenção muito curto são indícios de impurezas, tais como mono e diglicerídeos e ácidos graxos. Salienta-se que essas impurezas estão presentes por não ter sido realizada qualquer etapa de purificação do biodiesel produzido.

Os espectros de RMN ^1H do biodiesel etílico obtido através do liquidificador estão dispostos na figura 4, comparando com o espectro do OGR de partida. A produção do biodiesel etílico e sua pureza fica evidente a partir do desaparecimento o multipeto dos hidrogênios glicéricos presentes no OGR na região de 4,08-4,36 ppm e o surgimento do multipeto dos hidrogênios α -etóxi presentes no biodiesel etílico na região de 4,04-4,15 ppm (Cardoso *et al*, 2014). Esses picos podem ser melhor observados na ampliação feita do espectro (Figura 4d).

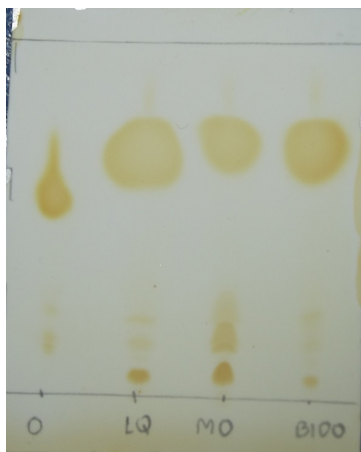


Figura 3: Placa de CCD comparativa entre o óleo de soja (O), biodiesel obtido através do liquidificador (LQ), biodiesel obtido usando forno de MO (MO) e uma amostra de biodiesel pura (B100).

Esses resultados indicam que, apesar de ser apresentado metodologia simples, uso de aparatos domésticos de fácil acesso e uso de etanol, a proposta apresentada se mostra bastante eficaz para evidenciar a formação eficiente do biodiesel etílico em sala de aula.

De mesmo modo, também foi julgado desnecessária a execução da etapa de lavagem do biodiesel, após a remoção da glicerina, a fim de evitar contratempos e comprometer o tempo disponível da aula. Esse contratempo poderia ocorrer uma vez que o OGR geralmente apresenta alto índice de acidez e teor de umidade, o que favorece a reação de saponificação frente à reação de transesterificação, durante a catálise alcalina homogênea (Rinaldo *et al*, 2007). A lavagem do biodiesel permite garantir a remoção de contaminantes tais como traços de glicerina livre, sabões ou água, mas em condições como essas, durante o processo de lavagem, a grande formação de sabão inibe a separação entre o biodiesel e a glicerina devido a formação de emulsão com a água (Cavalcante *et al*, 2010). O uso de glicerina extra à reação na mistura no final da reação se faz necessário a fim de permitir a desestabilização da emulsão formada por espécies tais como os sais dos ácidos graxos (sabões), mono- e diglicerídeos e fosfolípidos que agem como surfactantes, mais especificamente quando se usa o etanol na reação de transesterificação alcalina homogênea (Cavalcante *et al*, 2010).

Como proposta de continuidade de aula utilizando como tema a combustão, além da observação da glicerina como um co-produto da re-

ação que evidencia o sucesso da reação, o professor pode usar o poder de combustão do biodiesel (produto final) frente ao seu material de partida (OGR), onde esse último apresentará maior resistência à queima. Ainda usando a combustão, a comparação da fumaça produzida pelo biodiesel e demais combustíveis, permite observar menor quantidade de fuligem formada pelos biocombustíveis (biodiesel e do etanol) frente aos seus respectivos combustíveis fósseis (diesel e gasolina), ressaltando o poder poluente dos combustíveis fósseis × biocombustíveis e evidenciando a necessidade de repensar a substituição de combustíveis fósseis pelos biocombustíveis no nosso dia a dia.

Pelo exposto, a inserção da temática biodiesel numa discussão em um contexto escolar que articula conceitos químicos como reação de transesterificação, catalisador, energia de ativação, temperatura, etc, pode se constituir, em termos metodológicos, numa estratégia de ensino que desenvolva nos alunos conhecimentos, procedimentos e atitudes relevantes para se posicionarem criticamente frente às situações cotidianas que lhes são impostas. Assim sendo, o ensino se apresenta com uma finalidade mais abrangente, pois, além da abordagem conceitual, os impactos sociais relativos às implicações da ciência e tecnologia são trazidos para sala de aula como requisitos essenciais na formação do cidadão. O professor dentro desse contexto deve estar preparado no sentido de saber articular o novo, a fim de permitir ao aluno uma reflexão da problemática discutida no que tange à ciência e tecnologia. Isso é, sem dúvida, um grande desafio.

CONCLUSÕES:

Sabendo da relevância do desenvolvimento de experimentos práticos, seguros e eficazes, que ressaltem a importância da química no contexto sócio-científico-ambiental-econômico, utilizando materiais de baixo custo e sem a exigência de equipamentos caros e de difícil acesso, é proposta aqui uma atividade experimental envolvendo a síntese do biodiesel etílico a partir da transesterificação de OGR utilizando um liquidificador e forno de MO doméstico sem adaptações, eliminando a necessidade de equipamentos sofisticados. Como destaque, o uso do forno de MO permite reduzir em até 10 vezes o tempo de reação

tradicionalmente realizado com aquecimento convencional. Apesar do modo rústico e ausência de lavagem do biodiesel final, fica evidenciado o sucesso da reação através de análises de CCD e RMN ^1H . A realização da síntese do biodiesel em sala de aula com os utensílios supracitados permite relacionar conceitos químicos, tais como reações de transesterificação, saponificação, combustão, estequiometria e catálise com questões ambientais que envolvem desenvolvimento sustentável, reciclagem e biocombustíveis.

AGRADECIMENTOS:

Ao CNPq pela bolsa PIBIC concedida aos autores Carvalho, Costa e Amorim.

REFERÊNCIAS:

1. Barberá, O. e Valdéz, P. *Ensenanza de las Ciencias*, **1996**, 14, 365.
2. Barbosa, R. M. N. Tese de Doutorado. University of East Anglia, Norwich, **1996**.
3. Borges, R. M. R. *Em debate científicidade e Educação em Ciências*. 1a. ed., EDIPUCRS: Porto Alegre, **2007**.
4. Cardoso, C. C.; Celante, V. G.; E. V. R.; Pasa, V. M. D. *Fuel*, **2014**, 135, 406.
5. Carvalho, A. M. P. e Gil-Peréz, D. Formação de Professores de Ciências. Cortez: São Paulo. **1995**.
6. Castro, R.; Emilio, C.; Aleixandre, J.; Pilar, M. *Enseñanza de las Ciencias*, **2000**, 18, 275.
7. Cavalcante, K. S. B.; Penha, M. N. C.; Mendonça, K. K. M.; Louzeiro, H. C.; Vasconcelos, A. C. S.; Maciel, A. P.; Souza, A. G.; Silva, F. C. *Fuel*, **2010**, 89, 1172.
8. Francisco Junior, W. E. e Santos, R. I. *Revista Brasileira de Ensino de Ciência e Tecnologia*, **2011**, 4, 105.
9. Gonçalves, F. P. e Marques, C. A. *Rev. Bras. Revista Ensaio: Pesquisa em Educação em Ciências*, **2012**, 12, 182.
10. Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerós, E.; Natarajan, M. *Renewable and Sustainable Energy Review.*, **2012**, 16, 143.
11. Lacerda, C. C.; Campos, A. F.; Marcelino-Jr.; C. A. C. *Química Nova na Escola*, **2012**, 34, 75.
12. Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. *Biotechnology Advances*, **2010**, 28, 500.
13. Lertsathapornsuk, V.; Pairintra, R.; Aryusuk, K.; Kirisnangkura, K. *Fuel Processing Technology*, **2008**, 89, 1330.
14. Nascimento, U. M.; Vasconcelos, A. C. S.; Azevedo, E. B.; Silva, F. C. *Eclética Química*, **2009**, 34, 37. Refaat, A. A.; El-Sheltawy, S. T.; Sadek, K. U. *International Journal of Environment. Science and Technology*, **2008**, 5, 315.
15. Rinaldo, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi, A. V.; Schuchardt, U. *Química Nova*, **2007**, 30, 1374.
16. Rosa, M. I.; Negro, A. C.; Martelli, C. Resumos do IX Encontro Nacional de Ensino de Química, São Cristóvão, Brasil, **1998**.
17. Sanseverino, A. M. *Química Nova*, **2002**, 25, 660.
18. Santos, W. L. P. e Schnetzler, R. P. E. *Química Nova na Escola*, **1996**, 2, 28.
19. Santos, A. P. B. e Pinto, A. C. *Química Nova na Escola*, **2009**, 31, 58.
20. Silva, F. C.; Ferreira, V. F.; Souza, M. C. B. V. *Química Nova*, **2006**, 29, 376.
21. Vasconcelos, A. F. F. e Godinho, O. E. S. *Química Nova*, **2002**, 25, 1057.
22. Veríssimo, V. e Campos, A. F. *Revista Brasileira de Ensino de Ciência e Tecnologia*, **2011**, 4, 101.
23. Villani, A.; Pacca, J. L. A.; Freitas, D. *Science & Education*, **2009**, 18, 125.
24. Watson, R.; Prieto, T. E.; Dillon, J. *Journal Research Science Teaching*, **1995**, 32, 487.
25. Tan, K. T.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. *Energy*, **2011**, 36, 2085.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 2. Aparatos usados na síntese do biodiesel etílico: a) Síntese do etóxido de sódio; b) Síntese do biodiesel no micro-ondas doméstico; c) Transferência do produto de reação para o funil de separação; d) Produto de reação após a síntese, tanto no liquidificador como no forno de MO; e) Mistura heterogênea após a adição de glicerina comercial no produto de reação.

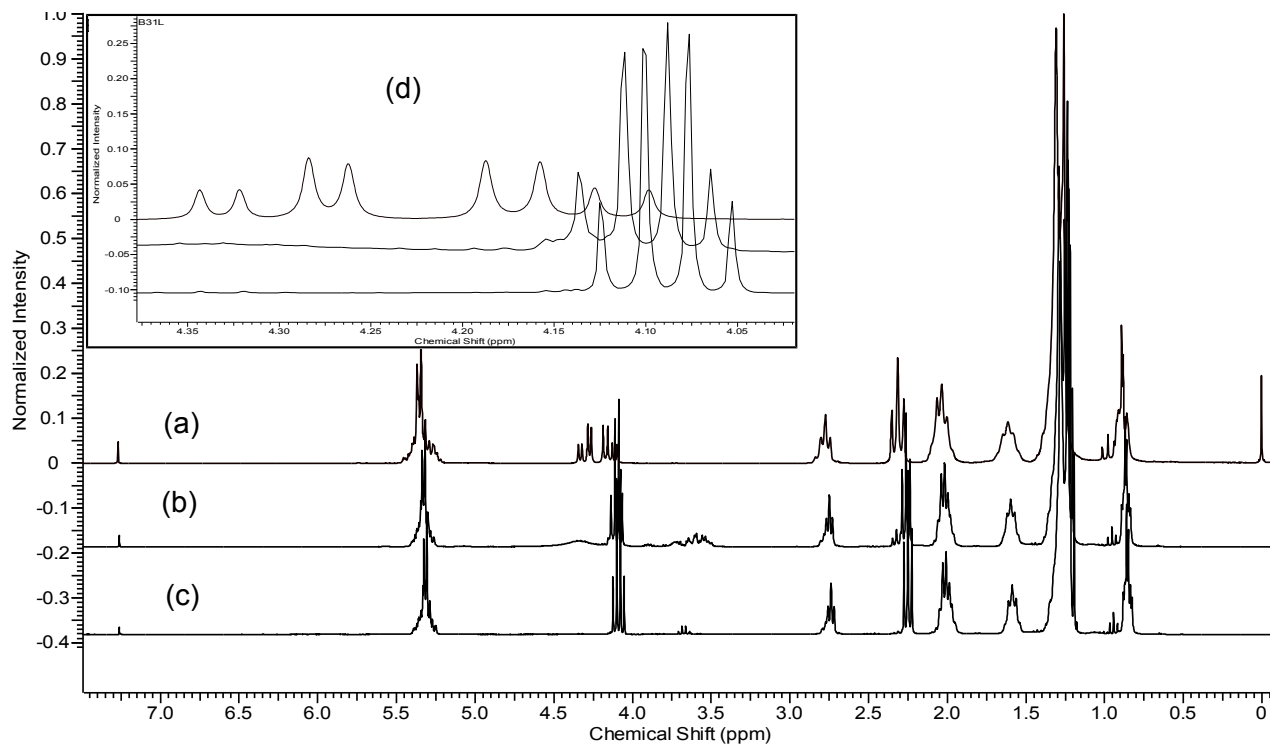
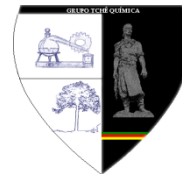


Figura 4: RMN de ^1H (a): do OGR de partida; (b) do biodiesel etílico obtido através do forno MO; do biodiesel etílico obtido através do liquidificador; e (d) Ampliação dos 3 espectros, na mesma ordem, na faixa dos picos de hidrogênios α -etóxi do biodiesel etílico.



1,3,5-TRIARIL 2-PIRAZOLINAS COM SUBSTITUINTE 8-HYDROXYQUINOLINIC: SÍNTESE, FOTOFÍSICO PROPERTIES E ATIVIDADE BIOLÓGICA



1,3,5-TRIARYL 2-PYRAZOLINES WITH 8-HYDROXYQUINOLINIC SUBSTITUENT: SYNTHESSES, PHOTOPHYSICAL PROPERTIES, AND BIOLOGICAL ACTIVITY

MARRUGO-GONZALEZ, Alonso Jose¹; ORLOV, Valery D. ²; FERNANDEZ-MAESTRE, Roberto^{1*}

¹ Programa de Química, Universidad de Cartagena, Campus de San Pablo, Cartagena, Colombia, tel-fax. 575-6698180

² Department of Organic Chemistry, V.N. Karazin Kharkov National University, 61077, Kharkov, Ukraine. Phone: +380 (57) 7075469. Fax: +380 (57) 7051249

* Corresponding author

e-mail: rfernandezm@unicartagena.edu.co

Received 10 February 2015; received in revised form 28 February 2015; accepted 08 March 2015

RESUMO

Background. 1,3,5-triaril-2-pirazolinas são luminóforos orgânicos com Arylic radicais que mostram uma ampla atividade biológica e são usadas como cintiladores líquidos e materiais electro-ópticos. **Experimental.** Onze 2-pirazolinas foram sintetizados a partir phenylhydrazine e chalconas da série 8-hidroxiquinolina: 3- (5-il-8-hidroxiquinolina) -1- (3-R) -phenylprop-2-enona e 1- (8-hidroxiquinolin- 5-il) -3 - (3-R) -phenylprop-2-enona, em que R = H, CH₃, OCH₃, N (CH₃)₂, Cl, Br, e NO₂. As estruturas foram confirmadas por análise elementar, IV, ¹H-RMN e espectroscopia electrónica. **Resultados e discussão.** Os substituintes 1 e 3 arilo do anel pirazolino produzido turnos para comprimentos de onda mais curtos ou mais longos, em absorção e fluorescência. O fragmento hydroxyquinolinic receptor de elétrons influenciado o espectro de absorção e luminescência; a eventual causa dos baixos rendimentos quânticos de pirazolinas **4a-g** (1-fenil-3- (4-R-fenil) -5- (8-hydroxyquinolinil-5) -2-pirazolina) pode ser a extinção da fluorescência intramolecular específica em sistemas bicromophores, característica de pirazolina 5-aceitador substituídos, e, em série **5a-g** (1-fenil-5- (4-R-fenil) -3- (8 hydroxyquinolinil-5)-2-pirazolina) no reacções transferência de prótons intramolecular do estado animado (ESIPT), e aumentar dador-aceitador interação intramolecular de as suas moléculas excitadas. Cálculos funcionais da Densidade (método PM6) foram usadas para sondar a estrutura e energia electrónicas encomendas do emissiva e os estados de transferência de electrões e concordou com os dados experimentais. 1-fenil-3- (4-R-fenil) -5- (8-hydroxyquinolinil-5) -2-pirazolina mostrou actividade fungistática e fungicidas. Além disso, todas as pirazolinas mostraram largas actividades biológicas teóricos.

Palavras-chave: 1,3,5-triari 2-pirazolinas; 8-hidroxiquinolina; chalcones; Reações ESIPT; fluorescência; actividade biológica; actividade fungistática; actividade fungicida

ABSTRACT

Background. 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines are organic luminophores with aryl radicals that show a wide biological activity and are used as liquid scintillators and electro-optic materials. **Experimental.** Eleven 2-pyrazolines were synthesized from phenylhydrazine and chalcones of the 8-hydroxyquinoline series: 3-(8-hydroxyquinolin-5-yl)-1-(3-R)-phenylprop-2-enone and 1-(8-hydroxyquinolin-5-yl)-3-(3-R)-phenylprop-2-enone, where R = H, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂, Cl, Br, and NO₂. The structures were confirmed by elemental analysis, IR, ¹H-NMR, and electronic spectroscopy. **Results and discussion.** The 1- and 3- aryl substituents of the pyrazoline ring produced shifts to shorter or longer wavelengths, in absorbance and fluorescence. The electron acceptor hydroxyquinolinic fragment influenced the absorption and luminescence spectra; the possible cause of low quantum yields in pyrazolines **4a-g** (1-phenyl-3-(4-R phenyl)-5-(8-hydroxyquinolinil-5)-2-pyrazoline) may be

the specific intramolecular fluorescence quenching in bicromophores, characteristic of 5-acceptor substituted pyrazolines, and, in series **5a-g** (1-phenyl-5-(4-R phenyl)-3-(8-hydroxyquinolinil-5)-2-pyrazoline) of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) reactions, and the increasing donor-acceptor intramolecular interaction of their excited molecules; Density functional calculations (method PM6) were used to probe the electronic structure and energy ordering of the emissive and the electron-transfer states; PM6 results agreed with the experimental data. 1-phenyl-3-(4-R phenyl)-5-(8-hydroxyquinolinil-5)-2-pyrazoline showed fungistatic and fungicide activities. Additionally, all our pyrazolines showed wide theoretical biological activities.

Keywords: 8-hydroxyquinoline; chalcones; ESIPT reactions; fluorescence; fungistatic activity; fungicide activity

INTRODUCTION

Among the most important organic luminophores are 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines (Hasan *et al.*, 2011), molecules with aryl radicals and the 8-hydroxyquinolinil-5 group in position 3 or 5. These compounds are used as liquid scintillators for ^{14}C counting (Wiley *et al.*, 1958) and high efficiency electro-optic materials (Wu *et al.*, 2000), and efficient photoacids to activate fluorescence dyes (Palaska *et al.* 2001); additionally, there has been a growing interest due to their antitumor (Insuasty *et al.*, 2012), antifungal (Deng *et al.*, 2012; Shekarchi *et al.*, 2008), antibacterial (Shekarchi *et al.*, 2008), antiviral (Shahar *et al.*, 2009), anti-inflammatory and other types of biological activities (Kumar, 2009).

The synthesis of 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines is often carried out from chalcones. Fahrni *et al.* (2003) synthesized 1,3,5-Triaryl-2-pyrazoline fluorophores, characterized their structures by X-ray analysis, and studied their photophysical properties by steady-state absorption and emission spectroscopy and redox potentials; these high-quantum-yield, low-toxicity 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines rendered attractive as *in vivo* intracellular pH probes. Li *et al.* (2007) synthesized 1,3,5-triaryl pyrazoline derivatives by reaction of chalcones and 3-chloro-6-hydrazinylpyridazine; the structures were determined by IR, ^1H NMR, HRMS spectra, and X-ray diffraction. Shandala and Hamdy (2008) synthesized a series of 1,3,5-pyrazolines by condensation of substituted chalcones with phenyl hydrazine; the synthesis was studied under phase transfer catalysis and the structures were elucidated by physical and spectroscopic methods. Finally, Sunil *et al.* (2009) cyclocondensed chalcones to obtain 1,3,5-triarylpyrazolines whose structures were established by IR, ^1H NMR and mass spectrometry; these compounds were evaluated for their antimicrobial and anti-inflammatory

activities.

These 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines are interesting because they have luminescent and biological properties, and a large conjugated system that includes a pyrazoline ring and aryl substituents in positions 1 and 3 of this ring. In the conjugated chain $-\text{N}^1-\text{N}^2=\text{C}^3-$ of the pyrazoline ring, N^1 and C^3 are electron donating and withdrawing atoms, respectively; the carbon atom at position 5 does not conjugate with this chain; therefore, changing the substituents attached to this carbon atom should have only a small effect on the photophysical properties of pyrazolines and changing the groups attached to the 1- or 3-carbon atoms, should change these properties (Zhang *et al.*, 2000). Nevertheless, there is also evidence that substitution in position 5 affected fluorescence (Krasovitskii *et al.*, 1988).

The aims of this work were: a) to synthesize a series of 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines and investigate b) their biological activities, c) the effects of substitution in positions 1, 3, and 5 on photoluminescence, and d) the electronic structure and energy ordering of the excited and electron-transfer states through density functional calculations.

MATERIALS AND METHODS

The synthesis of chalcones **2a-g** (3-(8-hydroxyquinolin-5-yl)-1-(3-R)-phenylprop-2-enone) and **3a-g** (1-(8-hydroxyquinolin-5-yl)-3-(3-R)-phenylprop-2-enone), where $\text{R} = \text{H}$, CH_3 , OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Cl , Br , and NO_2 , has been described (Marrugo González *et al.*, 2012).

2.1 Instruments

All reagents were analytical grade. The monitoring of reactions was performed by thin layer chromatography on Silufol UV-254 plates, with acetic acid as eluent. ^1H NMR spectra of **4a-g** and **5a-g** (Figure 1) were obtained on a Varian Mercury VX-200 (200 MHz) instrument in DMSO-

d₆, with trimethylsilane internal standard. Nitrogen was determined by the Dumas method. IR spectra were obtained using KBr pellets on a Specord IR-75 spectrometer. UV-vis absorption spectra were obtained on a Hitachi U3210 spectrometer and fluorescence on a Hitachi F4010 at 10⁻⁵ - 10⁻⁴ moles/L concentrations in toluene and 1 cm cells at 20°C. Quantum yields of fluorescence were measured in a fluorescein solution in sodium carbonate/sodium hydrogen carbonate buffer at pH 9.93 (fluorescein quantum yield 85%) and quinine sulfate 0.1 M in 1.0 N H₂SO₄ (fluorescein quantum yield: 54.6%) as fluorescence standards. Melting temperatures were determined in glass capillaries.

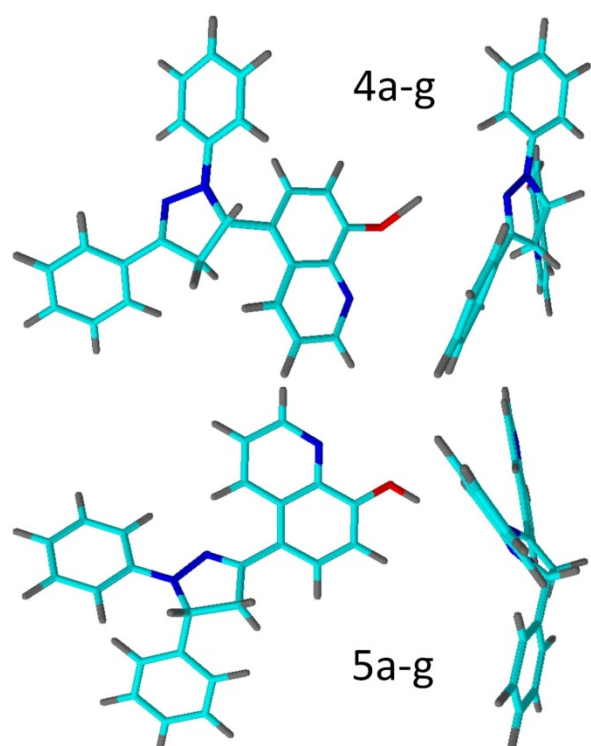


Figure 1. Structures of **4a** and **5a** series. The pyrazolinic ring and conjugation in fragment a give these molecules rigidity and planarity for an effective fluorescence. ACD/3D viewer version 14.01 (ACD, 2008) was used to generate the structures in this paper. H (gray), C (light blue), N (dark blue), O (red).

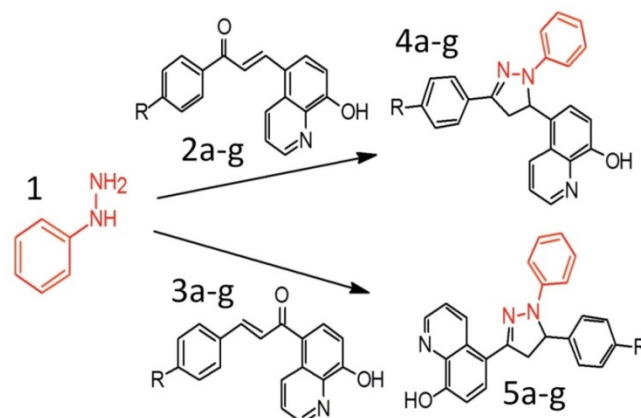
2.2 Synthesis of 4a

A solution of 0.20 g (0.96 mmol) of chalcone **2a** (Scheme 1), 0.33 g (3.06 mmol) of diphenylhydrazine, 4.0 ml of methanol, and 0.1 ml of piperidine as catalyst were heated under reflux for 5 hours. The product was washed with hot water and filtered, and compound **4a** was

extracted with n-hexane in a Soxhlet apparatus. Analogously, **4b-e** and **5a-e** were obtained using chalcones **2b-e**, and **3a-e**, respectively; reaction times and yields are shown in Table 1.

2.3 Synthesis of 4f

A solution of 0.20 g (0.96 mmol) of chalcone **2f**, 0.33 g (3.1 mmol) of diphenylhydrazine, 4.0 ml of methanol, and 0.1 mL of piperidine were heated under reflux for 5 hours. The precipitate, **4f**, was washed with water and crystallized from methanol. Analogously, compounds **4g**, **5f**, and **5g** were obtained using chalcones **2g**, **3f**, and **3g**, respectively (Table 1).



Scheme 1. Synthesis of 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines. Chalcones **2a-g** and **3a-g** were cyclocondensed with phenylhydrazine. R = H (**2a** and **3a**), CH₃ (**2b** and **3b**), OCH₃ (**2c** and **3c**), N(CH₃)₂ (**2d** and **3d**), Cl (**2e** and **3e**), Br (**2f** and **3f**), and NO₂ (**2g** and **3g**).

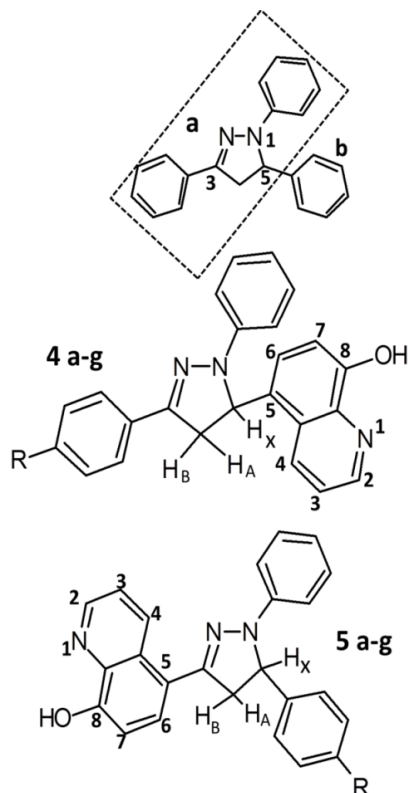
2.4 Antifungal evaluation

Microorganisms and media. For antifungal evaluation, we used standardized strains from the American Type Culture Collection (ATCC), Rockville, MD, USA, and CEREMIC (CCC), Centro de Referencia en Micología, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Suipacha 531-(2000)-Rosario, Argentina: *Candida albicans* ATCC 10231, *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763, *Cryptococcus neoformans* ATCC 32264, *Aspergillus flavus* ATCC 9170, *A. fumigatus* ATCC 26934, *A. niger* ATCC 9029, *Trichophyton rubrum* CCC 110, *T. mentagrophytes* ATCC 9972 and *M. gypseum* CCC 115 (CLSI, 2008).

Antifungal susceptibility testing.

Minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum fungicidal concentration (MFC) of each compound were determined by using broth microdilution techniques Pacciaroni *et al.*, 2008) according to the guidelines of the Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) for yeasts (M27-A3) (CLSI, 2008a) and for filamentous fungi (M 38-A2) (CLSI, 2008b).

RESULTS AND DISCUSSION



Scheme 2. Properties of the δ -conjugated system and proton Interactions. The π -conjugated system gives fragment **a** rigidity and planarity (above). Proton Interactions in the series **4a-g** and **5a-g** (below)

8-hydroxyquinoline and its derivatives have chelating (Daneshfar *et al.*, 2012) and fluorescent properties (Kong *et al.*, 2012). We have described the synthesis of chalcones **2a-g** and **3a-g** (Scheme 1) from the condensation of 5-acetyl- and 5-formyl-8-hydroxyquinoline with substituted benzaldehydes and benzophenones (Marrugo González *et al.*, 2012). Here, these chalcones were cyclocondensed with phenylhydrazine and the 2-pyrazolines of series **4a-g** and **5a-g** were obtained (Scheme 1 and Table 1); yields were low in many cases, possibly by formation of complexes with contaminant

metal ions; the latter can also explain that melting temperatures for our compounds were higher (Table 1) than those reported in the literature (Vinogradov and Elinson, 1979) because metal-ligand complexes have higher melting points than the pure ligands.

3.1 Structural Analysis by elemental analysis, IR, UV-vis, and NMR

The composition and structure of **4a-g** and **5a-g** were confirmed by elemental analysis, IR, ^1H NMR and electronic spectroscopy (Tables 1-3, and supplementary material). IR spectra obtained in KBr pellets show the band of medium intensity $\nu_{\text{C=N}}$ of the pyrazolonic group (in the $\pi 1600\text{ cm}^{-1}$ region) and the broad OH band (in the $3350\text{--}3410\text{ cm}^{-1}$ region). Pyrazolonic protons were identified (ABX system, Scheme 2) and the hydroxyquinolinic proton signals (Table 2) of **4a-g** and **5a-g** (2H to 7H, scheme 2) were equivalent to the ^1H -NMR signals of chalcones **2a-g** and **3a-g** from which they were synthesized (Marrugo González *et al.*, 2012) indicating that the hydroxyquinolinic fragment kept its integrity during the reaction. Chemical shifts, δ , of hydroxyquinolinic 4-H and pyrazolonic H_x proton signals of **4a-g** differ on average 1.20 and -0.62 ppm (except H_x proton in **4g** and **5g**), respectively, from those of their **5a-g** isomers, which may be used for identification; for example, in **4a** and **5a**, the 4-H protons have a difference of 1.25 ppm and the protons H_x a difference of -0.62 ppm. These values reflect the spatial location of both heterocycles; in **4a-g**, 4-H and H_x protons approach, but in their **5a-g** isomers they move away and the 4-H proton falls under the anisotropic influence of the nitrogen in position 2 of the $\text{--N}^1\text{--N}^2\text{=C}^3\text{--}$ fragment (Scheme 2). In **4a-g**, H_x protons are under the influence of the hydroxyquinolinic ring but in their **5a-g** isomers they are affected only by a benzene ring.

3.2 Structure and fluorescence

The spectral properties of 1,3,5-triaryl-2-pyrazoline luminophores were mainly determined by the length of the δ -conjugated system, which connects the $>\text{N=N=C}<$ hydrazone fragment and the aryl radicals in positions 1 and 3 of the pyrazoline (fragment **a**, scheme 2). The saturated bridge of two carbon atoms of the pyrazolonic ring and conjugation of fragment **a** give the system rigidity and planarity (Figure 1) for an effective

fluorescence, with quantum yields up to 0.7 (Svechkarev *et al.*, 2008; Yaya *et al.*, 2000) mainly as a result of a decrease of the tetrahedral degree of the nitrogen atom in position 1 (Kimura *et al.*, 1977). Pyrazolines **4a-g** and **5a-g** have such characteristics and, as expected, have luminescent properties. Table 3 shows the wavelengths of excitation and fluorescence in toluene of our 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines.

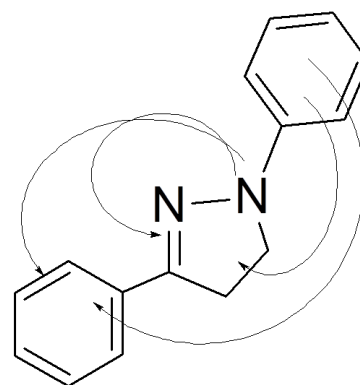
The Stokes shifts ($\Delta\nu_{st}$, Table 3) of 1,3,5-phenyl pyrazolines generally range in the 5000-6000 cm^{-1} interval and between 4060-8960 cm^{-1} in our experiments due to substitution. For **4a-g**, the increase in Stokes shift with respect to **4a** follows the order **4b** > **4c** > **4d** according with the electron-donating capability of R (where R = CH₃, OCH₃, and N(CH₃)₂, respectively) due to conjugation of the phenyl fragment that bears R with the main chromophore; for electron-acceptor substituents, the decrease in Stokes shift with respect to **4a** follows the order **4f** > **4e** > **4g** according with the electron-acceptor capability of R (where R = NO₂, Cl, and Br, respectively). Anomalously large Stokes shifts and fluorescence quenching have been explained in different ways (Munoz *et al.*, 2004) including intramolecular hydrogen bonds (Chernova *et al.*, 1973) as in our work.

The aryl fragment at position 5 is a chromophore independent from the main one, fragment a; the aryl fragment has a perpendicular orientation with respect to fragment a and was observed at shorter wavelengths (Blair and Sahyun, 1994) because it is not conjugated with the main chromophore (Figure 1); the hydroxyquinolinic fragment in **4a-g** looks like a shoulder in the absorption curve at ~300-310 nm; for this reason, all the absorption and fluorescence spectra across the **4a-g** series (supporting information) were similar to those of the unsubstituted 1,3,5-triphenylpyrazolines (Doroshenko, 1998).

3.3 Relocation of the electron density

Scheme 3 shows the electron density relocation in fragment a of the triarylpyrazolinic molecule when passing to the excited state; this relocation gives characteristic luminophore properties to pyrazolines and was obtained through quantum calculations by the PM6 method (Stewart, 2007).

In the series **4a-g**, substituents on the benzene ring in position 3 can limit or facilitate such electronic relocation; for example, the dimethylamino group in **4d** produced a shift to shorter wavelength and the nitro group in **4g**, to longer wavelength, both in absorbance and in fluorescence, compared with **4a** (Table 3). The shift to longer wavelength due to substitution increased the absorption from 345 in **4a** to 432 nm in **4g**, and the fluorescence from 444 in **4a** to 567 nm in **4g**.



Scheme 3. Relocation of the electron density in fragment a of triarylpyrazolines

3.4 Fluorescence and intersystem crossing

The low fluorescence of our pyrazolines was atypical of this group of organic compounds. Substitution on the phenyl radical in position 5 of the pyrazolines of the **5a-g** series (fragment b, Scheme 2) did not increase luminescence because fragment b is not conjugated with the main chromophore (Kimura *et al.*, 1977), although there are reports of adverse effects of the substitution at carbon 5 in the pyrazolinic ring on fluorescence; the fluorescence of pyrazolines decreases with π -electron conjugated systems or SO₂X type substituents at position 5 where X is a methyl fluoride group (Krasovitskii *et al.*, 1988). This decrease in fluorescence may be due to competition between fluorescence and intersystem crossing (Svinarev *et al.*, 1990), a radiationless relaxation crossover between electronic states of different multiplicity. Intersystem crossing leads to a radiationless transition in liquid solutions from the triplet state through a "mixed" or "cross" excited state formed with an occupied molecular orbital of one chromophoric fragment and a vacant orbital of another fragment of the pyrazoline (Doroshenko *et al.*, 1997a, b).

A similar behavior occurred for the **4a-g** series: the hydroxyquinolinic electron-acceptor fragment at position 5 in the pyrazolinic cycle quenched fluorescence. Quantum calculations of the excited states of **4a** showed a cross-linked excited state located just a few hundred of cm^{-1} higher than its singlet excited state. An energy difference of 1000 cm^{-1} for similar states would quench fluorescence almost entirely (Doroshenko *et al.*, 1997b). The dissipation of electronic energy without effective emission in the **4a-g** series was the result of processes similar to those described above; for example, the rapid pace of the molecule to the triplet state, with consequent dissipation of energy as heat.

The above cannot explain the very low fluorescent quantum yields of pyrazolines **5a-g**. In this series, the hydroxyquinolinic fragment is part of the main chromophore, which shifts the absorption and fluorescence spectra to the long-wavelength region due to the lengthening of the conjugated chain (Table 3). Substituents introduced in the phenyl group in series **5a-g**, usually did not change the position of the absorption band, and only the nitro group slightly changed the position of the fluorescence band. The possible "cross linked" excited states in this series were located well above the lowest energy excited singlet state and could not take part in the quenching of fluorescence. However, the quantum yields of pyrazolines **5a-g** were as low as in **4a-g**.

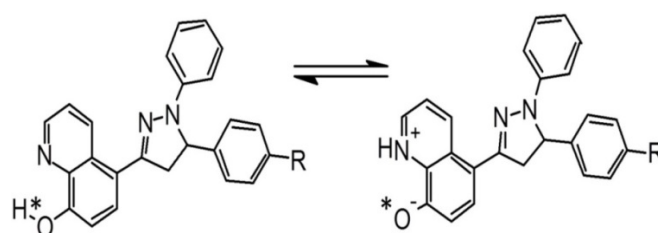
3.5 Fluorescence and donor-acceptor interactions

The likely cause of the low fluorescence of derivatives **5a-g** may be the increase of the donor-acceptor interaction of the excited molecules as a result of the electron-acceptor hydroxyquinolinic fragment that attracts the electron cloud in the lower excited singlet state; indeed, according to quantum calculations (PM6 method), the dipole moment of **5a** must increase from $\sim 2\text{ D}$ in the basal state to $\sim 7\text{ D}$ in the excited state which would increase the donor-acceptor properties of the excited molecules. Non-rigid molecules with strong intramolecular donor-acceptor interactions often have low quantum yields in solutions of medium to high polarity due to formation of non-fluorescent twisted intramolecular charge transfer states as a result of the formation of dipoles (Rettig, 1986; Lippert *et al.*, 1987). However, the polarity of

solvents such as toluene, used in our experiments, was insufficient to explain the low fluorescence of series **5a-g**.

3.6 Fluorescence and ESIPT reactions

Another possible cause of the low quantum yield of this series of compounds was the photo excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT, Scheme 4) often accompanied by fluorescence quenching (Ameer-Beg *et al.*, 2001). Despite considerable transfer of electron density to the hydroxyquinolinic fragment, the acidity of its hydroxyl group increases in the excited state which favors proton transfer from this group to the hydroxyquinolinic nitrogen in **5a-g**. If the ESIPT reaction rate is fast enough (10^{11} - 10^{12} s^{-1}) (Douhal *et al.*, 1996; Herek *et al.*, 1992), the quantum yield of **5a** would only reach a few tens of percent, which corresponds with the data in Table 3. Estimates on the likely ESIPT reaction product showed that the fluorescence band should be expected in the near IR, between 800-900 nm; the probability of a high intensity emission from **5a-g** in this area is low due to non-emission losses involved in the ESIPT reaction (Doroshenko *et al.*, 2002). Furthermore, the close energy of the excited and basal states in the ESIPT reaction product involves, according to Kasha's rule, a process with a high probability of internal conversion that must exceed the speed of fluorescence emission (Henry and Kasha, 1968).



Scheme 4. Photo excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT)

3.7 Biological activity

All compounds were tested for antifungal activity against a panel of clinically important fungi. Among the compounds tested, **4a** showed the best antifungal activity with minimum inhibitory concentrations (MIC) lower than those

showed by the chalcones used for its synthesis (Marrugo González *et al.*, 2012).

The MIC and the minimum concentrations needed to kill the fungi (MFC) of **4a**, in µg/mL, were: *Candida albicans* (62.5/ >250); *Candida tropicalis* (125/ >250); *Saccharomyces cerevisiae* (62.5/ >250); *Cryptococcus neoformans* (62.5/ >250); *Aspergillus flavus* (125/ >250); *Aspergillus fumigatus* (125/ >250); *Aspergillus niger* (125/ >250); *Microsporum gypseum* (62.5/ 62.5); *Trichophyton rubrum* (62.5/ 125) and *Trichophyton mentagrophytes* (62.5/ 125). Compound **4a** showed fungicide rather than fungistatic activities against the dermatophytes *M. gypseum*, *T. rubrum* and *T. mentagrophytes*, which give this compound an added value as a candidate for future research. Dermatophytes are responsible for approximately 80–93% of chronic and recurrent dermal infections in human beings which, although not life threatening, are very difficult to eradicate (Weitzman and Summerbell, 1995). As a consequence new structures with antidermatophytic properties are highly welcome.

Additionally, all compounds showed theoretical biological activity, calculated using PASS software (PPS, 2014); for example, all compounds showed activity as substrates of UGT2B12 antibodies, most of them as inhibitors of different enzymes, and some of them as antiprotozoal (Table 4).-

SUPPORTING INFORMATION

Supporting Information: ¹H-RMN, IR, and selected UV-vis spectra for compounds of series **4a-g** and **5a-g**

CONCLUSIONS

Eleven pyrazolines were synthesized and characterized by ¹H-NMR, IR, and electronic spectrometry. The probable causes of low fluorescence in our pyrazolines were, in series **4a-g**, the specific intramolecular fluorescence quenching in bicromophores, characteristic of pyrazolinic 5-acceptor substituted systems, and, in series **5a-g**, ESIPT reactions and the increasing donor-acceptor intramolecular interaction of their excited molecules. Pyrazoline **4a** showed a promising antifungal activity and all of them showed wide theoretical biological activity.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Dr. Susana Zacchino, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, Rosario, Argentina for the experiments on biological activity. Parts of the results in this paper were formerly published in Russian (Marrugo Gonzalez *et al.*, 2008). The present paper contains updated references, new introduction, more discussion, supporting information (RMN, IR, and UV-vis spectra) and a new section on biological studies.

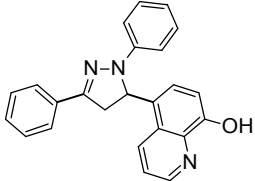
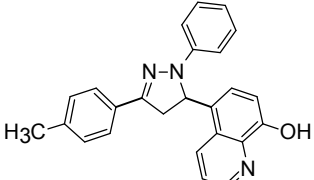
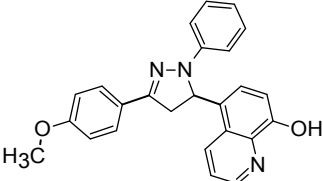
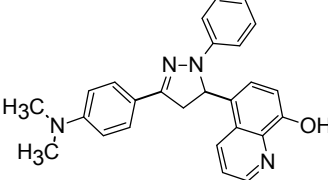
REFERENCES

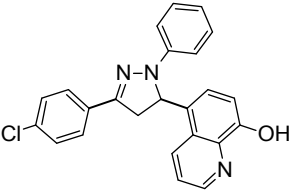
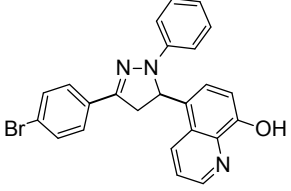
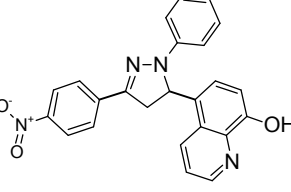
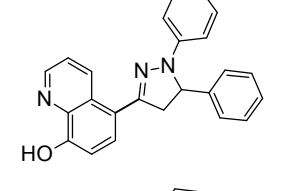
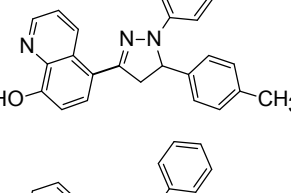
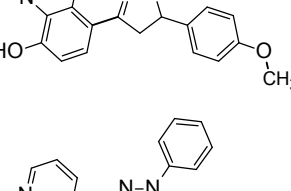
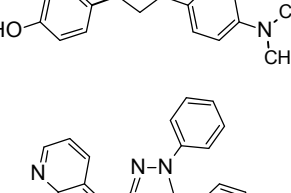
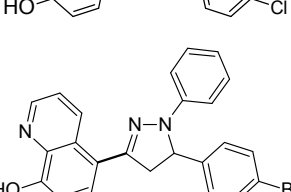
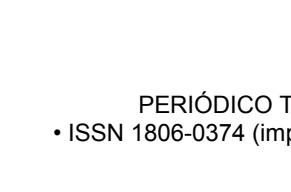
1. ACD/Advanced Chemistry Development, Inc. 3D viewer version 12.0; Toronto, Ontario, Canada, 2008.
2. Ameer-Beg, S.; Ormson, S. M.; Brown, R. G.; Matousek, P.; Towrie, M.; Nibbering, E. T. J.; Foggi, P.; Neuwahl, F. V. R.; *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 3709. doi: 10.1021/jp0031101
3. Blair, J. T.; Sahyun, M. R. V.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, 77, 133. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)80036-7](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(94)80036-7)
4. Chernova, N. I.; Loseva, M. V.; Bolotin, B. M.; Nurmukhametov, R. N.; Ryabokobylko, Y. S.; *Chem. Heterocycl. Comp.* **1973**, 9, 435. <http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2FBBF00471519.pdf#>
5. CLSI, Clinical and Laboratory Standards Institute (formerly NCCLS, National Committee for Clinical and Laboratory Standards). Method M27-A3, 3rd ed.; Wayne, Ed.; NCCLS: Pennsylvania, **2008a**, 28 (14), pp 1-25.
6. CLSI, Clinical and Laboratory Standards Institute (formerly NCCLS, National Committee for Clinical and Laboratory Standards). Method M-38-A2, 2nd ed.; Wayne, Ed.; NCCLS: Pennsylvania, **2008b**, 28 (16), pp 1.
7. Daneshfar, A.; Ghaedi, M.; Vafafard, S.; Shiri, L.; Sahrai, R.; Soylak, M.; *Biol. Trace Elem. Res.* **2012**, 145, 240. doi: 10.1007/s12011-011-9171-1
8. Deng, H.; Yu, Z. Y.; Shi, G. Y.; Chen, M. J.; Tao, K.; Hou, T. P.; *Chem. Biol. Drug Des.* **2012**, 79, 279. doi: 10.1111/j.1747-0285.2011.01308.x.
9. Doroshenko, A. O.; Skripkina, V. T.; Shershukov, V. M.; Ponomarev, O. A.; *Optics Spectrosc.* **1997a**, 82, 338. <http://www.maik.rssi.ru/cgi-perl/search.pl?type=abstract&name=optics&number=3&year=97&page=338>

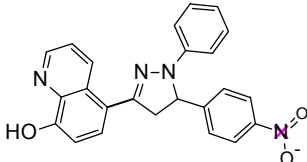
10. Doroshenko, A. O.; Skripkina, V. T.; Shershukov, V. M.; Ponomaryov, O. A.; *J. Fluoresc.* **1997b**, 7, 131. doi: 10.1007/BF02760504
11. Doroshenko, A. O.; *Funct. Mater.* **1998**, 5, 263.
<http://www.isc.kharkov.com/journal/contents/5-2/23annot.htm>
12. Doroshenko, A. O.; Posokhov, E. A.; Verezubova, A. A.; Ptyagina, L. M.; Skripkina, V. T.; Shershukov, V. M.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, 1, 92. doi: 10.1039/B107255M
13. Douhal, A.; Lahmani, F.; Zewail, A. H.; *Chem. Phys.* **1996**, 207, 477.
[http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(96\)00067-5](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(96)00067-5)
14. Fahrmi, C. J.; Yang, L.; Van Der veer, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3799. doi: 10.1021/ja028266o
15. Hasan, A.; Abbas, A.; Akhtar, M. N.; *Molecules* **2011**, 16, 7789. doi: 10.3390/molecules16097789
16. Henry, B. R.; Kasha, M.; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1968**, 19, 161. doi: 10.1146/annurev.pc.19.100168.001113
17. Herek, J. L.; Pedersen, S.; Banares, L.; Zewail, A. H.; *Chem. Phys.* **1992**, 97, 9046.
<http://resolver.caltech.edu/CaltechAUTHORS:HERjcp92>
18. Insuasty, B.; Chamizo, L.; Muñoz, J.; Tigreros, A.; Quiroga, J.; Abonía, R.; Nogueras, M.; Cobo, J.; *Arch. Pharm. (Weinheim)*. **2012**, 345, 275. doi:10.1002/ardp.201100170
19. Kimura, T.; Kai, Y.; Yasuoka, N.; Kasai, N.; *Acta Cryst.* **1977**, B33, 1786-1792. doi:10.1107/S0567740877007067
<http://journals.iucr.org/b/issues/1977/06/00/issconts.html>
20. Kong, Q.; Liu, H.; Zhang, Y.; Yan, Y.; *Adv. Mat. Res.* **2012**, 391-392, 225-229. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.391-392.225
21. Krasovitskii, B. M.; Pereyaslova, D. G.; Skripkina, V. T.; Yagupolskii, L. M.; Popov, V. I.; *Dyes Pigments* **1988**, 9, 21-35.
[http://dx.doi.org/10.1016/0143-7208\(88\)85002-2](http://dx.doi.org/10.1016/0143-7208(88)85002-2)
22. Kumar, S.; Bawa, S.; Drabu, S.; Kumar, R.; Gunnb pta, H.; *Recent Pat. Antiinfect. Drug Discov.* **2009**, 4, 154-163. doi:10.2174/157489109789318569
23. Li, J. T.; Zhang, X. H.; Lin, Z. P.; *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, 3, 13. doi:10.1186/1860-5397-3-13
24. Lippert, E.; Rettig, W.; Bonacic-Koutecky, V.; Heisel, F.; Mieke, J. A. Photophysics of Internal Twisting. In *Advances in Chemical Physics*, Volume 68 (eds. Prigogine, I. and Rice, S. A.), John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA., **1987**; pp 1-98. doi: 10.1002/9780470142967.ch1
25. Marrugo-Gonzalez, A.J.; Orlov, V.D.; Matsakov, A.Y. 2-pyrazolines with 8-hydroxyquinoline substituent; *Kharkov University Bulletin* **2008**, 820, Chemical Series. 16(39), 233-240. http://www-chemistry.univer.kharkov.ua/files/03_Orlov.pdf (accessed February 12, 2015).
26. Marrugo-González, A. J.; Orlov, V. D.; Fernandez-Maestre, R.; *J. Chil. Chem. Soc.* **2012**, 57, 1287.
<http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072012000300019>
27. Munoz, M. A.; Carmona, C.; Balon, M.; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 217.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.033>
28. Pacciaroni, A. D. V.; Gette, M. D. L. A.; Derita, M.; Ariza-Espinar, L.; Gil, R. R.; Zacchino, S. A.; Silva, G. L.; *Phytother. Res.* **2008**, 22, 524. doi: 10.1002/ptr.2380
29. Palaska, E.; Aytemir, M.; Uzbay, I. T.; Erol, D.; *Eur. J. Med. Chem.* **2001**, 36, 539.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0223-5234\(01\)01243-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0223-5234(01)01243-0)
30. PPS, Pharmaexpert Prediction Services. PASS software, Version 2.0; 2014.
<http://www.pharmaexpert.ru/passonline> (accessed August 2014).
31. Rettig, W.; *Angew. Chem. Intl. Edit.* **1986**, 25, 971. doi: 10.1002/anie.198609711
32. Shahar, Y. M.; Bakht, M. A.; Siddiqui, A. A.; Abdullah, M. M.; De Clercq, E.; *J. Enz. Inhib. Med. Chem.* **2009**, 24, 876. doi:10.1080/14756360802447917
33. Shandala, M. Y.; Hamdy, A. M.; *Nat. J. Chem.* **2008**, 30, 338.
http://www.uobabylon.edu.iq/publications/chemistry_edition14/njc14_publication_12.DOC
34. Shekarchi, M.; Pirali-Hamedani, M.; Navidpour, L.; Adib, N.; Shafiee, A.; *J. Iran. Chem. Soc.* **2008**, 5, 150. doi: 10.1007/BF03245828
35. Stewart, J. J. P.; *J. Mol. Model.* **2007**, 13, 1173. doi: 10.1007/s00894-007-0233-4
36. Sunil, K. C. P.; Ishwar, B. K.; Revanna, S. B. C.; Satyanarayana, D.; Balakrishna, K.; *J. Ind. Council Chem.* **2009**, 26, 37.
http://chemicc.com/pdf/26_01_07.pdf
37. Svehkarev, D. A.; Bukatich, I. V.; Doroshenko, A. O.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, 200, 426.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.09.005>
38. Svinarev, N. V.; Kopylova, T. N.; Galeeva, A. I.; Artyukhov, V. Y.; Maier, G. V.; *Opt. Spectrosc.* **1990**, 68, 205.
<http://adsabs.harvard.edu/abs/1990OptSp..68.205S>

39. Maier, G. V.; Kopylova, T. N.; Artyukhov, V. Ya.; Samsonova, L. G.; Karypov, A. V.; Rib, N. R.; Park, G. D.; *Opt. Spectros.* **1993**, 75, 198-201.
<http://adsabs.harvard.edu/abs/1993OptSp..75.198M>
40. Vinogradov, A. V.; Elinson, S. V.; *Hydroxyquinoline*: Nauka, Moscow **1979** [in Russian]
41. Weitzman, I.; Summerbell, R. C.; *Clin. Microbiol. Rev.* **1995**, 8, 240. PMID: 7621400
42. Wiley, R. H.; Jarboe, C. H.; Hayes, F. N.; Hansbury, E.; Nielsen, J. T.; Callahan, P. X.; Sellars, M. C.; *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 732. doi: 10.1021/jo01099a025
43. Wu, F.; Tian, W.; Zhang, Z.; Ma, Y.; Li, G.; Shen, J.; Zhang, L.; Zhang, B.; Cao, Y.; *Thin Solid Films* **2000**, 363, 214.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)01042-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01042-1)
44. Yaya, A. R.; Doroshenko, A. O.; Gella, I. M.; Orlov, V. D.; *Funct. Mater.* **2000**, 7, 862.
<http://www.isc.kharkov.com/journal/contents/7-4-2/24.pdf>
45. Zhang, X. H.; Lai, W. Y.; Wong, T. C.; Gao, Z. Q.; Jiang, Y. C.; Wu, S. K.; Kwong, H. L.; Lee, C. S.; Lee, S. T.; *Synthetic Met.* **2000**, 114, 115. [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00223-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00223-X)

Table 1. Physicochemical properties of compounds **4a-g** and **5a-g**. Only compounds **5a**, **5c** and **5e** have been reported in the literature (Marrugo González et al., 2012).

No	Structure	Melting Temperature, °C ^a	Yield, %/hour ^b	N%, Experimental/Theoretical ^c	ν_{OH} , cm ⁻¹ ^d
4a		110	80/5	11.4/11.5	3400
4b		99-100	92/11	11.2/11.1	3410
4c		169-170	90/11	10.5/10.6	3350
4d		111-112	92/10	13.7/13.7	3360

4e		124-125	85/11	10.4/10.5	3395
4f		122-123	84/13	9.4/9.5	3400
4g		140-141	95/6	13.6/13.6	3365
5a		64-65	80/10	11.4/11.5	3410
5b		114-115	85/5	11.2/11.1	3415
5c		124-125	87/5	10.7/10.6	3405
5d		80	83/10	13.6/13.7	3400
5e		113-115	81/6	10.6/10.5	3350
5f		147-148	93/5	9.5/9.5	3395

5g		124-125	84/6	13.5/13.6	3400
-----------	---	---------	------	-----------	------

^a Reported melting temperature: **5a** (218-219 °C); **5c** (151-153 °C); **5e** (80-81 °C) (Marrugo González *et al.*, 2012); melting temperatures reported were higher maybe due to metal ion contamination which forms complexes of higher melting points. ^b Yield after recrystallization from ethanol/ Reaction time. ^c Nitrogen percentage. ^d ν_{OH} : OH stretching band. $\nu_{C=N}$ was 1600 cm^{-1} in KBr

Table 2. ^1H NMR chemical shifts (τ) of compounds **4a-g** and **5a-g**. Chemical shifts of 4-H and H_X signals in **4a** and **5a** differ on average 1.20 and -0.62 ppm, respectively, from those of their **5a-g** isomers, which reflect the spatial location of both heterocycles

No	δ , (ppm) ^a									
	2-H	3-H*	4-H	6-H	7-H	H_A	H_B	H_X	C_6H_4 ^b	CH_3
4a	8.91	7.63	8.66	7.86	6.72	4.04	4.12	6.04	6.9-7.8	-
4b	8.92	7.51	8.70	7.85	6.70	4.03	4.12	6.01	6.9-7.7	2.31
4c	8.90	7.45	8.70	8.02	6.68	4.00	4.10	5.96	6.9-7.8	3.76
4d	8.90	7.58	8.70	8.07	6.71	3.98	4.06	5.90	6.8-8.0	2.93
4e	8.91	7.50	8.66	7.97	6.73	4.02	4.10	6.07	6.9-7.8	-
4f	8.90	7.43	8.70	7.93	6.73	4.02	4.11	6.06	6.9-7.8	-
4g	8.90	7.49	8.79	7.98	6.70	4.10	4.23	5.90	6.8-7.9	-
5a	8.82	7.83	9.91	8.02	6.78	4.04	4.13	5.42	7.0-7.7	-
5b	8.94	7.83	9.92	7.91	6.78	4.02	4.13	5.38	7.0-7.6	2.23
5c	8.83	7.78	9.89	8.02	6.78	3.99	4.09	5.37	6.8-7.7	3.68
5d	8.90	7.77	9.94	8.20	6.77	3.97	4.06	5.30	7.0-7.7	2.82
5e	8.94	7.8	9.89	7.99	6.74	4.04	4.13	5.45	7.0-7.7	-
5f	8.87	7.73	9.83	7.52	6.69	3.97	4.06	5.39	7.9-7.5	-
5g	8.84	7.81	9.94	8.30	6.77	4.10	4.27	5.65	7.0-7.7	-

^a Spin-spin constants were, in Hz: 2H 0.9-2.4 and 2.4-4.8; 4H 1.2-1.8 and 8.2-8.5; 6H 2.7-8.5; H_A 12.2-14.3 (J_{AX}); H_B 12.2-14.0 (J_{BX}); H_X 5.2-7.0 (J_{XA}) and 11.3-12.7 (J_{XB}). ^b The signals of 3H and protons of the aryl radical of **4a-g**, partially overlapped.

Table 3. Wavelengths of excitation and fluorescence of hydroxyquinolinic derivatives of pyrazolines in toluene. λ : wavelength. ν : frequency. $\Delta\nu_{st}$: Difference between excitation and fluorescence wavelengths. Φ : quantum yield.

Compound	Excitation		Fluorescence			
	λ , nm	ν , cm^{-1}	λ , nm	ν , cm^{-1}	$\Delta\nu_{st}$, cm^{-1}	Φ
4a	345	29020	444	22500	6520	0.0039
4b	348	28760	480	20840	7920	0.0037
4c	349	28680	488	20480	8200	0.0019
4d	332	30160	472	21200	8960	0.0040
4e	357	28060	455	22000	6060	0.0120
4f	359	27880	490	20420	7460	0.0043
4g	432	23137	567	17640	5497	0.0130
5a	407	24600	535	18700	5900	0.0012
5b	408	24521	579	17280	7241	0.0300
5c	407	24560	492	20340	4220	0.0018
5d	402	24860	489	20440	4420	0.0190
5e	408	24520	489	20460	4060	0.0058
5f	408	24480	578	17280	7200	0.0030
5g	405	24691	552	18100	6591	0.0260

Table 4. Probability of biological theoretical activity calculated with PAAS software for compounds 4a-g and 5a-g.

Biological Activity	Probability, %													
	4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g	5a	5b	5c	5d	5e	5f	5g
Dehydro-L-gulonate decarboxylase inhibitor	84	79	-	-	71	71	-	83	77	-	-	-	-	-
UGT2B12 substrate	84	80	81	79	79	79	76	80	75	77	74	75	75	72
Glutathione thiolesterase inhibitor	81	74	-	-	-	-	-	79	72	-	-	-	-	-
Glyceryl-ether monooxygenase inhibitor	78	75	73	73	72	72	-	78	74	72	72	71	71	-
Corticoesteroid side chain inhibitor	78	71	-	-	-	-	-	75	-	-	-	-	-	-
Alkane 1-monooxygenase inhibitor	77	79	-	-	-	-	-	75	77	-	-	-	-	-
Amine dehydrogenase inhibitor	74	-	74	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-
Gluconate 2- dehydrogenase (acceptor) inhibitor	-	-	71	-	-	-	-	-	-	72	-	-	-	-
(S)-6-hydroxynicotine inhibitor	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-	78	-	-	-
Antiprotozoal (amoeba)	-	-	-	70	-	70	-	-	-	-	71	-	71	-



COMPARAÇÃO INTRALABORATORIAL NA MEDIÇÃO DO ENTALHE EM CORPOS DE PROVA CHARPY

INTRALABORATORY COMPARISON IN THE NOTCH MEASUREMENT OF CHARPY TEST SPECIMENS



FABRICIO, Daniel Antonio Kapper^{1*}; ROCHA, Cláudia Lisiane Fanezi da²; REGULY, Afonso³; STROHAECKER, Telmo Roberto⁴

^{1,2,3,4} Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Laboratório de Metalurgia Física.
Av. Osvaldo Aranha, 99/610, CEP 90035-190, Porto Alegre – RS, Brasil
(fone: +55 51 3308 4251; fax: +55 51 3308 3988)

** Autor correspondente*

e-mail: daniel.fabricio@ufrgs.br

Received 27 March 2015; received in revised form 2 July 2015; accepted 14 August 2015

RESUMO

O entalhe de corpos de prova Charpy possui tolerâncias restritas indicadas na norma ASTM E23, as quais devem ser analisadas antes do ensaio de impacto. Visando avaliar a confiabilidade da medição, um estudo intralaboratorial foi conduzido. Os resultados indicaram que o processo possui boa reprodutibilidade, sendo o sistema validado nessas condições.

Palavras-chave: Ensaio de impacto Charpy, Comparação intralaboratorial, Validação do entalhe.

ABSTRACT

The notch of Charpy test specimens have tight tolerances according to ASTM E23 standard. These should be considered before conducting impact tests. To evaluate the measurement reliability, an intralaboratory study was conducted. The results indicate a good reproducibility of the measurement process, validating the system under these conditions.

Keywords: Charpy impact testing, Intralaboratory comparison, Notch validation.

INTRODUÇÃO

O ensaio de impacto é um ensaio dinâmico utilizado para análise do comportamento de fratura de materiais. Esse ensaio fornece a energia necessária para fraturar uma amostra padronizada de acordo com as normas ASTM E23 e BS EN ISO 148-1. Entretanto, deve ser enfatizado que a energia de impacto absorvida pelo corpo de prova fornece uma informação qualitativa de tenacidade à fratura, sendo que seus resultados podem ser somente comparados entre si ou com um valor determinado em uma especificação (GARCIA *et al.*, 2012).

Os corpos de prova de ensaio Charpy

possuem um entalhe que simula um defeito em serviço. O entalhe a ser usinado possui tolerâncias restritas segundo indicado na norma de ensaio ASTM E23 (ASTM, 2012), as quais são relacionadas ao raio, ângulo e profundidade do mesmo. Caso estas características não sejam atendidas, o corpo de prova é considerado inadequado pela norma, pois grandes variações serão observadas no resultado final do ensaio.

A norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 estabelece requisitos gerais para a competência técnica de laboratórios de ensaios e calibrações. Entre os requisitos, está a garantia da qualidade das análises realizadas: a norma exige que o laboratório tenha e execute procedimentos para monitorar a qualidade das medições realizadas,

devendo ser aplicadas técnicas estatísticas para a análise dos resultados, com base em critérios de aceitação pré-definidos (ABNT, 2005).

A análise de variância (ANOVA) é uma metodologia estatística que permite avaliar a significância de diversos fatores e interações. A ANOVA de um fator compara as variâncias entre os valores médios de uma variável a diferentes níveis de um fator, resultando em um valor de razão entre variâncias denominado $F_{\text{calculado}}$. Em seguida, compara-se o valor $F_{\text{calculado}}$ com um valor tabelado da distribuição de Fisher-Snedecor (F_{tabelado}), utilizando-se um nível de significância específico, usualmente 5% (RIBEIRO e CATEN, 2012). Se o valor $F_{\text{calculado}}$ for maior que o valor F_{tabelado} , então a variabilidade provocada pelo termo correspondente é significativa frente ao erro residual.

O teste do Erro Normalizado (E_n) testa a compatibilidade dos resultados das medições do laboratório com respeito a um valor de referência. O valor de E_n pode ser calculado pela Equação 1 (INMETRO, 2010). O resultado é considerado aceitável quando o erro normalizado é menor ou igual à unidade.

$$E_n = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{u_1^2 + u_2^2}} \quad (\text{Eq. 1})$$

A Equação 1 é uma relação entre a diferença de médias do resultado de dois parâmetros analisados ($X_1 - X_2$) e a raiz quadrada da soma das incertezas expandidas dos resultados obtidos para o primeiro parâmetro (u_1) e para o segundo parâmetro (u_2).

Tendo em vista a importância do monitoramento da qualidade das medições previsto na ABNT NBR ISO/IEC 17025, esse trabalho visa realizar uma análise intralaboratorial com o objetivo de avaliar a confiabilidade do processo de medição do entalhe em corpos de prova tipo Charpy.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram recebidos 8 corpos de prova para ensaio de Charpy obtidos a partir de dois diferentes materiais em aço (Material I e Material II), sendo 4 corpos de prova de cada um. Os

corpos de prova eram do tipo tamanho reduzido, com dimensão de valor nominal de 55 x 5 x 5 mm (Figura 1) e entalhe do tipo A (Charpy-V).

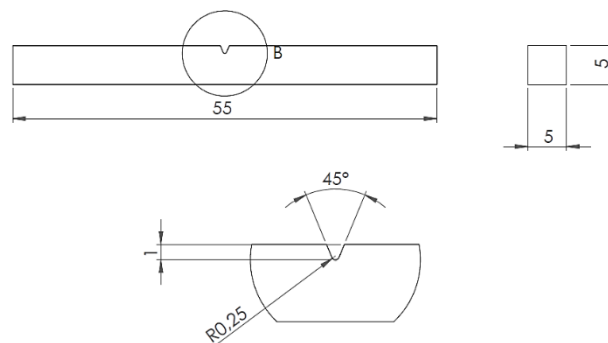


Figura 1. Corpo de prova Charpy de dimensão reduzida com entalhe tipo A

O entalhe usinado deve seguir as tolerâncias dimensionais descritas na norma ASTM E23 (ASTM, 2007), segundo indicado na Tabela 1.

Tabela 1. Tolerâncias dimensionais do entalhe em corpos de prova Charpy com entalhe tipo A

Tolerância	Raio [mm]	Profundidade [mm]	Ângulo [°]
Mínimo	0,225	0,975	44
Nominal	0,250	1,000	45
Máximo	0,275	1,025	46

Com o auxílio de um projetor de perfil (Figura 2), foram analisados raio, profundidade e ângulo do entalhe de cada um dos 8 corpos de prova. Essa medição foi realizada por dois diferentes operadores (Operador A e Operador B), seguindo o mesmo procedimento. O equipamento utilizado possui resolução de 0,5 μm e capacidade de medição de 150 mm no eixo horizontal e 50 mm no eixo vertical. Para medição de ângulo, a resolução é de 00° 00' 01", com capacidade de até 360°.



Figura 2. *Projektor de perfil*

De posse das medições dimensionais realizadas, procedeu-se à análise dos dados através dos métodos estatísticos do erro normalizado e ANOVA, considerando o operador como fator de estudo. O critério de aceitação para o método do erro normalizado foi $E_n \leq 1$, e para o método ANOVA foi $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$, conforme indicado na literatura (RIBEIRO e CATEN, 2012; COSTA *et al.*, 2008; MARQUES *et al.*, 2008; COUTO *et al.*, 2009; BRIONIZIO *et al.*, 2005).

O cálculo do erro normalizado depende da incerteza de medição expandida, conforme indicado na Equação 1. Nesse trabalho, o cálculo da incerteza associada à média de cada variável foi realizado utilizando o Guia para Expressão da Incerteza de Medição (JCGM, 2008), considerando como fontes de incerteza a resolução do equipamento, o desvio padrão de repetitividade e a incerteza herdada do certificado de calibração do projetor de perfil.

Os corpos de prova foram retirados de dois Materiais diferentes (Material I e Material II); portanto, as análises através da ANOVA e do erro normalizado foram realizadas para os dois grupos de corpos de prova separadamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas do entalhe dos corpos de prova, realizadas no projetor de perfil pelos Operadores A e B, são apresentadas na Tabela 2.

A partir dos valores das médias e das incertezas de medição expandidas, procedeu-se ao cálculo do erro normalizado entre os operadores, obtendo-se os valores E_n apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. *Erro normalizado para o dimensional dos corpos de prova*

Material	Profundidade e	Ângulo	Raio
I	0,07	0,66	0,09
II	0,17	0,60	0,06

Complementarmente, foi realizada ANOVA para o fator operador a um nível de significância de 5%. A Tabela 4 exemplifica uma das análises de variância realizadas (medição da profundidade do entalhe dos corpos de prova do Material I).

A Tabela 5 compila os valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} obtidos a partir das análises de variância realizadas.

A partir dos dados da Tabela 3, nota-se que os valores de erro normalizado foram inferiores a 1,00 para a medida do raio, profundidade e ângulo do entalhe. Além disso, pela Tabela 5, nota-se que todos os valores de $F_{\text{calculado}}$ foram inferiores aos valores de F_{tabelado} a um nível de significância de 5%. Assim, pelos dois métodos, os resultados foram considerados aceitáveis, sendo a dispersão entre os operadores inferior ao resíduo aleatório.

Foi observado que alguns valores medidos (Tabela 2) não estão de acordo com as tolerâncias estabelecidas na norma ASTM E23 (Tabela 1). Isso, no entanto, não influencia no objetivo geral do trabalho de estudar a reprodutibilidade do método de medição.

Após este estudo, foi implementado um gabarito (*template*) com o objetivo de facilitar a validação do entalhe de acordo com as tolerâncias especificadas na norma ASTM E23.

CONCLUSÕES

Visando avaliar a confiabilidade do processo de medição do entalhe em corpos de prova tipo Charpy, medidas dimensionais foram realizadas em um projetor de perfil por dois operadores e uma análise intralaboratorial foi conduzida através dos métodos do erro

normalizado e análise de variância.

Os resultados indicaram que a dispersão entre as medições realizadas pelos diferentes operadores foi inferior ao resíduo relacionado à repetitividade das medidas, tanto pelo método do erro normalizado quanto por ANOVA. Assim, conclui-se que o processo de medição do entalhe através de projetor de perfil possui boa reprodutibilidade, sendo esse sistema de medição validado para essa aplicação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao MSc. Eng. Vagner Machado Costa, ao João Vítor Herrmann e à Agnes Ágata Fróes Martins pelo apoio na execução desse trabalho.

REFERÊNCIAS

1. ABNT. NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, **2005**.
2. ASTM E23-12c: Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. ASTM International: West Conshohocken, **2012**.
3. Brionizio J.; Lima, S.; Mainier, F. Comparação intralaboratorial em Higrometria. Encontro para a Qualidade de Laboratórios - ENQUALAB, São Paulo, **2005**.
4. Costa, P.; Muniz, B.; Machado, R.; Koch, C.; Barros, W. Comparação entre métodos para medição de impressões de dureza Brinell e Vickers. 1º Congresso Internacional de Metrologia Mecânica - CIMMEC, Rio de Janeiro, **2008**.
5. Couto, P.; Oliveira, L.; Oliveira, J.; Silva, W.; Soares, R. Comparação intralaboratorial do Lapre-Inmetro na faixa de medição de 1,4 kPa a 7 MPa. V Congresso Brasileiro de Metrologia, Salvador, **2009**.
6. Garcia, A.; Spim, J. A.; Santos, C. A. Ensaio dos Materiais. 2 ed., LTC: Rio de Janeiro, **2012**.
7. INMETRO. DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. Coordenação Geral de Acreditação, Revisão 03, Fev. **2010**.
8. JCGM. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), 1st ed. Joint Committee for Guides in Metrology: **2008**.
9. Marques, A.; Alves, J.; Costa, P.; Barros, W. Comparação interlaboratorial de métodos de verificação de máquinas de medir por coordenadas (MMC). 1º Congresso Internacional de Metrologia Mecânica - CIMMEC, Rio de Janeiro, **2008**.
10. Ribeiro, J. L. D.; Caten, C. S. T. Cartas de Controle para Variáveis, Cartas de Controle para Atributos, Função de Perda Quadrática, Análise de Sistemas de Medição. FEENG/UFRGS: Porto Alegre, **2012**.

Tabela 2. Medidas dimensionais dos corpos de prova

Material I						
Corpo de Prova	Profundidade [mm]		Ângulo [°]		Raio [mm]	
	Op. A	Op. B	Op. A	Op. B	Op. A	Op. B
I-1	0,894	0,936	45,390	47,301	0,267	0,273
I-2	0,886	0,885	44,430	45,211	0,280	0,293
I-3	1,060	1,082	45,440	46,125	0,285	0,277
I-4	1,073	1,075	45,500	48,103	0,281	0,278
Média	0,98	0,99	45,19	46,69	0,28	0,28
Desvio Padrão	0,10	0,10	0,51	1,27	0,01	0,01
Incerteza	0,17	0,16	0,84	2,11	0,01	0,01

Material II						
Corpo de Prova	Profundidade [mm]		Ângulo [°]		Raio [mm]	
	Op. A	Op. B	Op. A	Op. B	Op. A	Op. B
II-1	0,935	1,112	44,060	45,335	0,267	0,232
II-2	1,110	0,920	46,470	47,080	0,259	0,283
II-3	1,037	0,954	46,230	49,523	0,261	0,263
II-4	1,072	1,042	45,340	48,560	0,267	0,268
Média	1,04	1,01	45,52	47,62	0,26	0,26
Desvio Padrão	0,08	0,09	1,09	1,82	0,00	0,02
Incerteza	0,12	0,14	1,80	3,02	0,01	0,04

Tabela 4. ANOVA do fator operador para a profundidade do entalhe dos corpos de prova do Material I

Fonte da Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{calculado}	F_{tabelado}
Operador	0,001	1	0,001	0,051	5,987
Resíduo	0,061	6	0,010		
Total	0,061	7			

Tabela 5. Resultados da ANOVA para o dimensional dos corpos de prova

Material	Profundidade		Ângulo		Raio	
	F_{calculado}	F_{tabelado}	F_{calculado}	F_{tabelado}	F_{calculado}	F_{tabelado}
I	0,051	5,987	4,746	5,987	0,105	5,987
II	0,300	5,987	3,893	5,987	0,037	5,987



A EXPERIMENTAÇÃO COMO ESTRATÉGIA PARA O ENSINO DE QUÍMICA NA PERSPECTIVA DE PAULO FREIRE



TRIAL AS A STRATEGY FOR TEACHING CHEMISTRY IN PERSPECTIVE PAULO FREIRE

MACHADO, Gabriella Eldereti¹

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós Graduação em Educação Ambiental, Centro de Ciências Rurais, Av Roraima, 1000, cep 97105-900, Santa Maria – RS, Brasil
(fone: +55 99119836)

e-mail: gabriellaelderete@hotmail.com

Received 15 June 2015; received in revised form 3 July 2015; accepted 22 August 2015

RESUMO

Busca-se apresentar as relações entre os ensinamentos de Paulo Freire sobre a educação de *dialogicidade* e inquietações com o ensino de Química, que se faz presente em diversos acontecimentos naturais e transformações da matéria em nosso cotidiano, porém presenciamos um desgaste do ensino da mesma. Buscamos melhorias na educação, e porque não voltarmos ao que Freire nos ensinou? Uma educação para o *diálogo*, onde o aluno torna-se parte do contexto do ensino. O *ser dialógico* traz consigo o empenho pelas transformações da realidade (FREIRE, 1983), sendo o *diálogo*, segundo Freire Ibidem p. 28, “o encontro amoroso dos homens que, mediatizados pelo mundo, o “pronunciam”, insto é, o transformam, e, transformando-o, o humanizam para a humanização de todos”, tendo como inspiração e motivação uma educação diferente da que temos, no qual mudanças são valiosas e necessárias. Utilizando da experimentação como facilitador do ensino de Química, a mesma toma um espaço indutivo na aprendizagem do aluno, sendo um meio que o mesmo possui em que pode controlar variáveis e descobrir ou redescobrir comprovações e verificações sobre as teorias que estuda, tomando neste caso um caráter dedutivo para testar o que é descrito teoricamente.

Palavras-chave: Formação Inicial; Diálogo; Ensino de Química.

ABSTRACT

The aim is to present the relations between the teachings of Paulo Freire on the dialogical education and concerns with the teaching of chemistry, which is present in many natural events and transformations of matter in our daily lives, but witnessed an erosion of the teaching of it. We seek improvements in education, and why not go back to what Freire taught us? An education for dialogue, where the student becomes part of the school context. The dialogic be brings with it the commitment by the transformations of reality (FREIRE, 1983), and the dialogue, according to Freire Ibid p. 28, "the rendezvous of men, mediated by the world," pronounced ", I call it, transform it, and turning it, the humanize for the humanization of all", inspired and motivated a different education that We, in which changes are valuable and necessary. Using the trial as a facilitator of chemistry teaching, it takes an inductive space in student learning, being a kind of the same features that can control variables and discover or rediscover evidence and checks on the theories studying, taking this case a deductive character to test what is described theoretically.

Keywords: Initial Training ; dialogue; Chemistry Teaching.

INTRODUÇÃO

A Química se faz presente em diversos acontecimentos naturais e transformações da matéria em nosso cotidiano, porém presenciamos um desgaste do ensino da mesma, que se atrelou ao depósito de conteúdos, impedindo-nos de perceber que a mesma está mais perto de nossas vidas do que imaginamos. Como por exemplo, o crescimento e metabolismo das plantas, a formação de rochas, as mudanças climáticas e ambientais, constituição dos solos, as drogas lícitas e ilícitas, algumas temáticas que não são associadas à Química que é ensinada na escola. Contudo, dispomos da experimentação como uma das possibilidades de apresentar a articulação entre conhecimentos teóricos e suas aplicações na prática, modificando os conteúdos a uma relevância prática para a compreensão de conceitos.

O Estágio na formação inicial de professores deve ser entendido como um *exercício da curiosidade*, assim como reflete Freire (2011, p. 85) “o exercício da curiosidade convoca a imaginação, a intuição, as emoções, a capacidade de conjecturar, de comparar, na busca da perfilização do objeto ou do achado de sua razão de ser”, sendo um espaço em que se procura compreender os sentidos da instituição, refletindo sobre a profissão docente, realizando um processo de observação das entrelinhas que compõem o percurso educativo nas escolas para posterior prática docente em sala de aula.

Devemos enquanto *seres inacabados* (FREIRE, 2011), nos dispor descobrir, e fazer com que este contato com o espaço escolar nos proporcione aprender e errar, e assim iremos constituindo-nos enquanto professores, em nossas práticas docentes. Acreditando que quando tentamos aproximar o conteúdo com a vida do aluno, através de uma *educação problematizadora*, que segundo Freire (1987, p.41) “se faz de um esforço permanente através do qual os homens vão percebendo, criticamente, como estão sendo no mundo”, realiza-se então em sala de aula uma ligação dos saberes, sendo assim, Freire Ibidem p. 49, fortifica estes pensamentos mencionando que o “nosso papel não é falar ao povo sobre nossa visão do mundo, ou tentar impô-la a ele, mas dialogar com ele sobre a sua e a nossa”.

Assim as utilizações de experimentos nas aulas de Química apresentam-se como um entrelaçamento para o *saber* e o *conhecer*, que significam as aprendizagens dos alunos, visto que mostra um sentido para o “porquê” de se aprender aquele conteúdo, (RAMOS, p. 68). Seguem dispostas na presente escrita a atividade realizada durante o Estágio Curricular Obrigatório IV do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha Câmpus Alegrete, onde foi ministrada a disciplina de Química em uma turma do segundo ano do ensino médio politécnico em uma escola estadual do município.

REFERÊNCIAL TEÓRICO E METODOLOGIA

Atualmente tornou-se frequente a necessidade do professor em trabalhar em conjunto com a curiosidade, como “instrumento” possível para um almejar do aluno sobre as temáticas abordadas em sala de aula, fazendo-se presente esta visita mais do que necessária da curiosidade, pois conhecimento exige a presença da curiosidade do sujeito, para resultar na invenção e reinvenção, (FREIRE, 1983). Sendo um momento de descobertas sobre as possibilidades de conhecimento que a curiosidade pode nos levar, em que o aluno vai tornando – se sujeito de suas aprendizagens, como menciona Freire (1983, p. 16) “no processo de aprendizagem, só aprende verdadeiramente aquele que se apropria do aprendido”.

Uma educação para o *diálogo*, não fica somente como necessidade, mas sim torna-se parte do contexto do ensino, pois como Freire (1983, p. 28) “ser dialógico é não invadir, é não manipular, é não sloganizar”. O *ser dialógico* traz consigo o empenho pelas transformações da realidade (FREIRE, 1983), sendo o *diálogo*, segundo Freire Ibidem p. 28, “o encontro amoroso dos homens que, mediatizados pelo mundo, o “pronunciam”, insto é, o transformam, e, transformando-o, o humanizam para a humanização de todos”. Freire Ibidem p.45, também conceitualiza o diálogo no trecho a seguir:

O diálogo é o encontro em que se solidariza o refletir e o agir de seus sujeitos

endereçados ao mundo a ser transformado e humanizado, não pode reduzir-se a um ato de depositar ideias de um sujeito no outro.

Ao assumir – se como ser *epistemologicamente curiosos*, professores e alunos possibilitam um espaço de troca de experiências e vivências, concedida através de reflexões críticas sobre aquilo que se aprende e o que se é ensinado, então a *dialogicidade* considera também momentos de explicação de conteúdos, narrativos em que o professor explica sobre alguma coisa, ressaltando sempre que deve-se possuir uma *dialógica* entre as partes, para que haja aprendizagens de uma *forma indagadora e não apassivada*, (FREIRE, 2011).

Tendo como possibilidade no ensino de Química a utilização de experimentos e aulas práticas, onde o aluno é possuidor de problemáticas a serem refletidas e pensadas em suas maneiras diversas de curiosidade e indagação, sendo algo relevante de se trazer para as aulas, para provocar as aprendizagens e as curiosidades, como exercício da mesma, como reflete Freire Ibidem p.85, no trecho a seguir:

O exercício da curiosidade convoca a imaginação, a intuição, as emoções, a capacidade de conjecturar, de comparar, na busca da perfilização do objeto ou do achado de sua razão de ser. Um ruído, por exemplo, pode minha curiosidade. Observo o espaço onde parece que se está verificando. Aguço o ouvido. Procuo comparar com outro ruído cuja razão de ser já conheço.

A experimentação toma um espaço indutivo na aprendizagem do aluno, sendo um meio que o mesmo possui em que pode controlar variáveis e descobrir ou redescobrir comprovações e verificações sobre as teorias que estuda, tomando neste caso um caráter dedutivo para testar o que é descrito teoricamente. Os experimentos são um meio facilitador da

compreensão do conhecimento em química, são importantes na formação de associações das concepções práticas e seus conceitos científicos, (GIORDAN, 1999).

Usar experimentos em sala de aula é algo significativo e incentivador tanto para os alunos por se sentirem parte ativa de suas aprendizagens, e também aos professores tornando suas aulas mais agradáveis e provocando as mudanças necessárias a prática educativa, embora tenha-se diversas problemáticas, destacando a falta de laboratórios de Química na maioria das escolas, mas estes problemas podem ser superados com a utilização de experimento simples, podendo ser realizado na própria sala de aula.

Como metodologia, além dos ensinamentos de Freire, utilizou-se os três momentos pedagógicos, baseados em Delizoicov, Angotti e Pernambuco (2011), que possui o objetivo de uma ação educativa desenvolvida em três momentos pedagógicos inspirados pelo processo de codificação – problematização – decodificação proposto por Paulo Freire, Ibidem p.194, no qual propõe uma ruptura no método – conteúdo, Ibidem p.196. Assim como explica Delizoicov *et al*, Ibidem p.196:

A ação educativa, na perspectiva que aqui está sendo adotada, revela-se como um processo que, rompendo com práticas educativas já estabelecidas historicamente, vai promovendo as transformações necessárias.

A *problematização inicial* é o momento em que são apresentadas aos alunos as questões que serão abordadas durante a aula e é feita a partir dessas questões uma discussão sobre as mesmas, organiza-se esse momento para que os alunos sejam desafiados a expor o que pensam sobre as situações expostas, provocando um momento de participação do aluno estabelecendo assim uma interação entre o que o aluno já possui de conhecimento com o conteúdo que será abordado, Delizoicov *et al* (2011).

A *organização do conhecimento* acontece

em um segundo momento da aula, é nesse momento que os conhecimentos dos temas e da problematização inicial são estudados sob a orientação do professor. Segundo Delizoicov *et al* (2011, p.201) “as mais variadas atividades são então empregadas, de modo que o professor possa desenvolver a conceituação identificada como fundamental para uma compreensão científica das situações problematizadas”.

O terceiro momento é a *aplicação do conhecimento*, podendo ser através de uma atividade prática, exercícios sobre o conteúdo estudado, ou um trabalho de pesquisa, por exemplo. É momento onde o aluno demonstra ao professor o que aprendeu na aula, claro que nem todos os alunos aprendem no mesmo tempo, e nem sempre esse processo de ensino vai ser significativo, pois é muito complexo achar que o aluno vai aprender sempre em todas as aulas, (DELIZOICOV *et al.*; 2011).

Nesta prática educativa, através do aprendizado com os três momentos, a situação de ensino inicia-se por problematizar algo do cotidiano do aluno, ao iniciar a temática de combustão, propôs-se aos alunos em um primeiro momento a realização da leitura e discussão de um texto sobre o aquecimento global, tendo como objetivo o debate sobre a relação da queima dos combustíveis fósseis que liberam gases poluentes, principalmente o dióxido de carbono a atmosfera e a influência deste processo para o meio ambiente.

Por meio de um espaço de discussões e debates para que houvesse um espaço de questionamentos e opiniões sobre os assuntos abordados, podendo assim através do diálogo significar os conhecimentos e opiniões de cada um, pois como cita Freire (2011, p.59) “é neste sentido também que a dialogicidade verdadeira, em que os sujeitos dialógicos aprendem e crescem na diferença, sobretudo no respeito a ela”.

Posteriormente após a explicação sobre os conceitos e tópicos a destacar sobre esta temática, pensando em uma aplicação prática do que se aprendeu durante as aulas culminando em uma aula experimental, no qual se destaca a participação dos alunos para a efetivação da atividade, visto que a curiosidade de “ver” na prática aquilo que foi estudado na teoria. A

escola possui um laboratório de ciências, sendo este utilizado para realização de atividades experimentais, além de materiais do cotidiano do aluno, como por exemplo, a vela, tornando o experimento muito simples e próximo de suas realidades.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Através desta atividade, os alunos puderam testar na prática (Figuras 1-3) alguns conceitos e aprendizagens que tinham apenas na teoria, fazendo com que a química tome uma forma “concreta”, torne-se viva, deixando de lado apenas a memorização do conteúdo e sim uma mediação da aprendizagem.



Figura 1 - Alunos realizando experimento de combustão



Figura 2 - Experimento de combustão

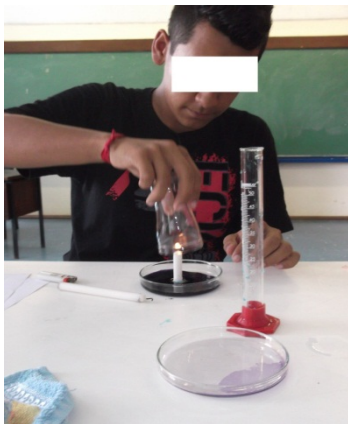


Figura 3 - Aluno realizando experimento de combustão

Em conversa com os alunos, os mesmos relatam que foi a primeira vez em que utilizaram o espaço do laboratório de ciências, e também que não haviam realizado nenhum experimento de química ou ciências, sendo um fato preocupante e para ser pensado.

Além da conversa sobre os experimentos, os alunos realizaram uma avaliação da atividade, no qual responderam algumas perguntas, suas respostas foram muito positivas, relatando que gostaram de “ver” uma reação química acontecer e que isto facilitou e incentivou suas aprendizagens, demonstrando também seus entendimentos sobre o conteúdo, assim as aulas que utilizam a experimentação possuem como objetivo propor o diálogo entre a teoria e a prática, (MACHADO & MORTIMER, 2012). Como segue um exemplo na figura a seguir, no qual o aluno menciona suas observações em relação à prática realizada:

O que se percebe quando ocorrem práticas como a mencionada, são notadas as diversas significações destas atividades, onde o aluno dispõe de um espaço autônomo para a sua aprendizagem, onde ele pode através de seus conhecimentos sobre o conteúdo realizar a atividade experimental e discutir e pensar sobre ela, apropriando-se do conteúdo, pois consegue refletir sobre suas conclusões.

Assim, a utilização da experimentação desperta o interesse dos alunos em querer aprender mais, pois na realização do experimento o aluno torna-se o sujeito de sua aprendizagem, assim como menciona Machado (2012, p.38) “as atividades experimentais

propostas tem cunho investigativo e visam a despertar o interesse e o raciocínio dos alunos (...)”, ainda corroborando com a ideia deste é importante ressaltar o que Gonçalves e Marques refletem:

É preciso refletir acerca dos entendimentos sobre a natureza epistemológica da experimentação de tal modo que a realização de atividades experimentais contribua para enriquecer o conhecimento discente a respeito do papel da experimentação na produção do conhecimento científico. (GONÇALVES E MARQUES, 2006, p.234)

Assim ao explicar suas observações em relação ao experimento realizado, o aluno faz a conexão *teoria – experimento*, onde se faz uso da teoria para explicar o fenômeno sendo feita a relação entre o fazer e o pensar (DA SILVA *et. al.* 2010), efetuando as aprendizagens e diversificando os “jeitos” de se aprender, saindo do convencional tradicional.

CONCLUSÕES:

Pensa-se que para que as mudanças de concepções dos alunos em relação à educação, e em relação a suas perspectivas futuras de aprendizagem, tem uma influência do ensino e principalmente da prática docente, no momento em que se propõe uma forma diferente de ensino, que eles não estavam acostumados, percebe-se certa desconfiância em relação ao desconhecido, mas também pequenas mudanças.

Sendo fundamental tanto na formação inicial quanto posteriormente dispor da observação sobre nossa prática docente, podendo-se perceber o quanto o processo de ensino e de aprendizagem é complexo havendo esta necessidade de reflexões sobre o *ato de educar*, sendo estes momentos mencionados por Sartori (2013, p. 33) onde diz que “o ato de educar demanda do professor profunda reflexão sobre a sua própria experiência, bem como o reconhecimento consciente das limitações da ação pedagógica”.

A reflexão é uma companhia necessária ao docente, pois sobre a ação educativa desencadeiam-se suas reflexões em relação a sua prática pedagógica. Sendo o ser humano um ser inacabado que se propõe a pensar e a reconhecer várias coisas que influem em sua docência, como menciona Freire (2011, p. 98) “nos tornamos seres capazes de observar, de comparar, de avaliar, de escolher, de decidir (...)”, aceitando a mudança, frequente aceitação da *transgressão* como possibilidade.

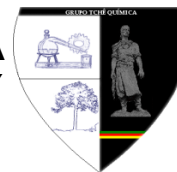
Como diz Ramos (2008, p.66) “o diálogo assume o papel de um ingrediente importante no processo de constituição do sujeito e na construção da autonomia”, sendo relevante a consideração do diálogo no contexto escolar, como forma de (re)significação das aprendizagens e através da experimentação na Química trazer os alunos a sentir-se curiosos em relação a ciência e os caminhos em que o saber pode leva-los, fortificando e dando vida aos ensinamentos que Paulo Freire nos deixou como herança.

REFERÊNCIAS:

1. DA SILVA, Roberto Ribeiro; MACHADO, Patrícia Fernandes Lootens; TUNES, Elizabeth. **Experimentar sem medo de errar**. In: **Ensino de Química em foco**. Organizadores: Luiz Pereira dos Santos; Otavio Aloisio Maldaner. – Ijuí: Ed. Unijuí, 2010.
2. DELIZOICOV, Demétrio; ANGOTTI, José André; PERNAMBUCO, Marta Maria. **Ensino de Ciências: fundamentos e métodos**. 4 ed. São Paulo: Cortez, 2011.
3. FREIRE, Paulo. **Extensão ou comunicação**. 7ª ed. Rio de Janeiro, Paz e Terra, 1983.
4. _____. **Pedagogia da Autonomia: saberes necessários à prática educativa**. São Paulo: Paz e Terra, 2011.
5. _____. **Pedagogia do Oprimido**. 17ª. ed. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 1987.
6. GIORDAN, Marcelo. **O papel da experimentação no ensino de ciências**. Química Nova na Escola, n. 10, p. 43-49, 1999.
7. GONÇALVES, Fábio Peres e MARQUES, Carlos Alberto. **Contribuições Pedagógicas e Epistemológicas em Textos de Experimentação no Ensino de Química**. Investigação no Ensino de Ciências, vol.11(2), 219-238, 2006.
8. MACHADO, Andréa Horta; MORTIMER, Eduardo Fleury. Química para o ensino médio: fundamentos, pressupostos e o fazer cotidiano. In: **Fundamentos e propostas de ensino de química para a educação básica no Brasil**/ Org. Lenir Basso Zanon, Otavio Aloisio Maldaner. – Ijuí: Ed. Unijuí, 2012.
9. RAMOS, Maurivan Guntzel. **A importância da problematização no conhecer e no saber em ciências**. In: **Aprender em rede na educação em ciências**. Organizadores: Maria do C. Galiuzzi; Milton Auth; Roque Moraes; Ronaldo Mancuso. – Ijuí: Ed. Unijuí, 2008.
10. SARTORI, Jerônimo. **Formação do professor em serviço: da (re)construção teórica e ressignificação da prática**. Passo Fundo: ed. Da Universidade de Passo Fundo, 2013.



LOS POLÍMEROS EN LA EDUCACIÓN SECUNDARIA OBLIGATORIA Y BACHILLERATO EN ESPAÑA: ANÁLISIS DE LIBROS DE TEXTO Y OPINIÓN DEL PROFESORADO



POLYMERS IN COMPULSORY SECONDARY EDUCATION AND HIGH SCHOOL IN SPAIN: ANALYSIS OF TEXTBOOKS AND TEACHERS' OPINION

SERRANO-AROCA, Ángel^{1*}; SOLAZ-PORTOLÉS, Joan Josep²

¹Universidad Católica de Valencia "San Vicente Mártir" (UCV), Facultad de Veterinaria y Ciencias Experimentales, Departamento de Ciencias Aplicadas y Tecnológicas, C/ Guillem de Castro 94, 46003 Valencia (Spain)

²Universitat de València, Facultat de Magisteri, Departament de Didàctica de les Ciències Experimentals i Socials,AVINGUDA dels Tarongers 4, 46022 Valencia (Spain)

** Autor correspondente*
e-mail: angel.serrano@ucv.es

Received 19 April 2015; received in revised form 25 July 2015; accepted 05 August 2015

RESUMEN

A pesar de que el estudio de los polímeros está presente en el currículo de la educación secundaria española, todos los indicios parecen indicar que este tema no se aborda adecuadamente en el aula. Por esta razón, este trabajo se centra en dos factores clave en la enseñanza y aprendizaje de los polímeros en la educación secundaria: el profesorado y los libros de texto. Se ha utilizado una metodología cualitativa, basada en entrevistas semiestructuradas y un análisis del contenido de libros de texto. Han participado seis profesores de educación secundaria, cuya opinión sobre la introducción de polímeros en el aula ha sido recogida mediante entrevistas semiestructuradas. El análisis de los contenidos básicos sobre polímeros de varios libros de texto muy utilizados en España ha sido llevado a cabo por medio de un cuestionario de valoración de los contenidos. Los resultados obtenidos en relación con los polímeros sugieren que: a) El profesorado les dedica poco tiempo en el currículo; b) Los libros de texto no tratan una buena parte de los contenidos básicos; y c) El bajo nivel de conocimientos de los estudiantes se justifica por a) y b).

Palabras clave: Investigación cualitativa, sustancias macromoleculares, textos educativos, escuela secundaria, docentes.

ABSTRACT

Even though the study of polymers is included in the school secondary curriculum in Spain, all the signs are that this topic is not being adequately addressed in the classroom. For this reason, this paper focuses on two key factors for polymers teaching and learning at secondary level: teachers and textbooks. A qualitative methodology, based on semi-structured interviews and a content analysis of textbooks, has been used. Six High School teachers have participated in this research. Attempts have been made to find out teachers' opinion about introducing contents of polymers in the classroom by means of semi-structured interviews. The content analysis of textbooks used in many schools of Spain has been carried out through the application of a assessment questionnaire. The results obtained as regards the polymers suggest that: a) Teachers provide only a limited amount of time for this topic in the curriculum; b) Textbooks do not include a large part of basic contents; and c) The low level of knowledge of students is justified by a) and b).

Keywords: Qualitative research, macromolecular substances, schoolbooks, secondary school, teaching staff.

INTRODUCCIÓN

El estudio de los materiales se introduce en España por primera vez en el currículo del área de las ciencias de la naturaleza de la Educación Secundaria Obligatoria (de ahora en adelante ESO, que va desde los 12 hasta los 16 años) en 1992. La experiencia desde entonces es que ha sido difícil consolidar este contenido básico en el currículo de ciencias de naturaleza en la ESO. En este sentido, se ha constatado que el estudio de los materiales tiene una escasa presencia en el currículo actual (De Pro, 2007), debido a las dificultades del tiempo disponible (Caamaño, 2009). En la educación secundaria posobligatoria (Bachillerato) los materiales van ganando protagonismo, aunque algunos de ellos tengan poca presencia. Así, por ejemplo, los conceptos y procedimientos relacionados con los materiales poliméricos son exigüos en el currículo de Química de Bachillerato (Camaño, 2006).

En el currículo oficial vigente en España pueden encontrarse contenidos sobre polímeros en dos asignaturas de la ESO, Tecnología (obligatoria a los 15 años) y Física y Química (optativa a los 16 años); y en tres de Bachillerato, Ciencias para el Mundo contemporáneo (obligatoria a los 17 años), Tecnología Industrial (optativa a los 17 años), y Química (optativa a los 18 años).

En una reciente publicación (Serrano-Aroca & Solaz-Portolés, 2014) se ha puesto en evidencia que el nivel de conocimientos sobre materiales poliméricos adquirido por los estudiantes al acabar la ESO (16 años) está muy lejos de ser el óptimo, y no mejora al finalizar el Bachillerato científico (18 años).

Nuestro interés en el presente estudio se centra en investigar las razones que justifiquen el bajo nivel de conocimientos sobre estos materiales de los estudiantes de educación secundaria (ESO y Bachillerato). Para ello nos fijaremos en dos pilares básicos de los procesos de enseñanza/aprendizaje: el profesor y el libro de texto.

En relación con el papel fundamental del profesor, cabe destacar, a título de ejemplo, que el éxito educativo finlandés está basado en gran parte en la figura del profesor como elemento clave (Enkvist, 2010). En cuanto a los libros de texto, es bien conocida su extraordinaria

influencia en la enseñanza de las ciencias (Yore, 1991). De hecho, son uno de los recursos didácticos de apoyo más utilizados por los profesores en la educación secundaria, y determinan la naturaleza de la actividad científica en el aula (Duarte, 1999). Esta circunstancia se ha subrayado también en otros trabajos (Campanario, 2001; Perales & Jiménez, 2002), en donde se señala que los libros de texto plasman el currículo que el docente intentará desarrollar. En definitiva, los libros de texto son una ayuda que puede facilitar el proceso de enseñanza y aprendizaje, aunque no aporten, en sí mismos, garantías para hacerlo (De Pro *et al.*, 2008).

Así pues, nuestro problema a investigar es: ¿se puede justificar el bajo nivel de conocimientos de los estudiantes de secundaria sobre polímeros en el proceder del profesorado y el tratamiento que ofrecen los libros de texto?

METODOLOGÍA

El diseño de la investigación es cualitativo y se utilizan la entrevista clínica y el análisis de libros de texto como técnicas de recogida de la información. La entrevista clínica se ha revelado como un instrumento de gran valor en la investigación educativa, particularmente en la investigación en la didáctica de las ciencias (Moreira & Lang da Silveira, 1993). En este trabajo se han llevado a cabo entrevistas semi-estructuradas (Mayan, 2001). Por su parte, el análisis de libros de texto se ha convertido en un instrumento eficiente para la investigación de los procesos de enseñanza/aprendizaje en ciencias (González & Sierra, 2004).

2.1. Sujetos participantes

Han participado en las entrevistas seis profesores de un centro de educación secundaria público de la ciudad de València (España). Cuatro pertenecen al Departamento de Física y Química, y tienen más de 20 años de experiencia docente. Los otros dos profesores son del Departamento de Tecnología, y tienen más de 12 años de experiencia docente.

2.2. Materiales

Los materiales utilizados en este trabajo son: los libros de texto analizados (Anexo), el guión de preguntas utilizado en la entrevista de profesores (Tabla 1), y el cuestionario (o planilla)

de análisis de los libros de texto (Tabla 2).

Como puede verse en la Tabla 1 las preguntas realizadas en las entrevistas a los profesores están relacionadas con seis cuestiones básicas sobre la enseñanza de los polímeros: dedicación en el currículo, necesidades para su enseñanza, formación del profesorado, metodologías de enseñanza, razones que justifiquen el estudio de los polímeros con detenimiento y la opinión sobre los polímeros en los libros de texto.

Tabla 1. Preguntas que se formularon a los profesores sobre los polímeros y su enseñanza.

P-1.-Dedicación a los polímeros: ¿Qué asignaturas impartes o has impartido que contengan el tema de polímeros? ¿Cuántas horas de enseñanza dedicas al año al tema de los polímeros en cada una de estas asignaturas? ¿Por qué dedicas ese número de horas?

P-2.-Opinión sobre la necesidad de ser los polímeros abordados con mayor extensión y profundidad: ¿Crees que dada la importancia de los polímeros en nuestra sociedad deberían ser abordados en el currículo de la ESO y el Bachillerato con mayor extensión y profundidad?

P-3.-Necesidad de mayores conocimientos sobre polímeros del profesorado: ¿Crees que el profesorado necesita una mayor formación en polímeros?

P-4.-Metodologías de enseñanza de los polímeros en el aula: ¿Cómo piensas que sería mejor introducir los polímeros en el aula?

P-5.-Razones que justifiquen la necesidad de estudiar polímeros: ¿Serías capaz de dar alguna razón concreta que pueda justificar la necesidad de tratar con detenimiento los polímeros en el aula?

P-6.-Opinión sobre los polímeros en los libros de texto: ¿Qué opinas del tratamiento que hacen los libros de texto del tema de polímeros?

Las 21 preguntas (ítems) del cuestionario para el análisis de libros de texto de la Tabla 2 fueron seleccionadas y revisadas (otorgándoles, por tanto, validez de contenido) por dos profesores universitarios y dos profesores de educación secundaria tomando en consideración los conocimientos mínimos que debería tener todo ciudadano culto al terminar la Educación Secundaria Obligatoria (que están recogidos, además, en la legislación oficial).

Tabla 2. Cuestionario de análisis de libros de texto.

Í-1.-¿Se menciona la revolución de los polímeros sintéticos en el campo de los materiales desde el fin de la segunda guerra mundial hasta nuestros días y cómo han ido sustituyendo a otros materiales como la madera o los metales?

Í-2.-¿Se define de forma clara los conceptos de monómero y polímero?

Í-3.-¿Se realiza alguna clasificación de los diferentes tipos de polímeros con ejemplos de cada tipo?

Í-4.-¿Se relacionan los polímeros con todos los objetos de uso cotidiano presentes actualmente en la sociedad mediante dibujos o fotografías?

Í-5.-¿Se comenta brevemente el proceso de vulcanizado del caucho?

Í-6.-¿Se menciona a Leo Bakeland como el primer científico que sintetizó el primer polímero sintético, la baquelita?

Í-7.-¿Se explica lo que es una reacción de polimerización?

Í-8.-¿Se indica como formular una reacción de polimerización y los polímeros más comunes?

Í-9.-¿Se indican las propiedades únicas que poseen los plásticos que hace que se utilicen para multitud de aplicaciones?

Í-10.-¿Se discute la importancia social y económica de los plásticos?

Í-11.-¿Se explican los polímeros naturales dando algunos ejemplos?

Í-12.-¿Se comenta el refuerzo con fibra en los materiales compuestos o composites?

Í-13.-¿Se explica el procesado de los materiales plásticos: moldeado por inyección, extrusión, soplado, espumado, etc.?

Í-14.-¿Se describe en el texto la importancia de las tres erres (3R) de ecología (reducir, reutilizar y reciclar) en el caso de los plásticos?

Í-15.-¿Se explica el significado de los símbolos que acompañan a los envases de plástico, constituidos de pequeños triángulos formados por tres flechas y acompañados por un número en su interior y con letras en su parte inferior externa?

Í-16.-¿Se comenta lo que es un plástico biodegradable y sus ventajas respecto a los plásticos convencionales?

Í-17.-¿Se hace mención al premio Nobel de Química por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores en el año 2000?

Í-18.-¿Se plantean cuestiones y ejercicios sobre polímeros?

Í-19.-¿Se proponen prácticas de laboratorio

sobre polímeros?

Í-20.-¿Se hace referencia en el libro de texto a páginas web con contenidos, vídeos o applets sobre polímeros?

Í-21.-¿Viene el libro de texto acompañado de un CD con imágenes, vídeos, páginas web de referencia o animaciones sobre polímeros?

2.3. Procedimiento

La realización de las entrevistas a los profesores se ha llevado a cabo siguiendo el guión de preguntas (aunque no se hacen necesariamente en el orden que están escritas) expuestas en la Tabla 1.

Las entrevistas fueron registradas con una grabadora. Durante la entrevista se permitió al entrevistado la realización de matices en sus respuestas que pudieran proporcionar un valor añadido a la información que dan. A continuación, fueron transcritas en un documento y analizadas por los autores de este trabajo.

En referencia al análisis de los libros de texto, se aplicó el cuestionario de la Tabla 2 a cada uno de los libros de texto del Anexo, registrándose en una hoja (planilla) si la respuesta a la pregunta del cuestionario era "Sí", "Parcialmente", o "No". Es obvio que este análisis no pretende ser una evaluación de la calidad instruccional los libros analizados, sino que únicamente examina la presencia de conceptos y procedimientos asociados a los polímeros. La respuesta de cada ítem puede ser "Sí", "Parcialmente", o "No". Finalmente, se computan y registran "Síes", "Parcialmentes" y "Noes".

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Entrevistas

3.1.1. Dedicación a los polímeros (P-1)

De las respuestas dadas por los profesores a la primera pregunta (P-1) de la Tabla 1, se desprende que la dedicación a los polímeros por parte del profesorado es prácticamente nula, tanto en la ESO como en Bachillerato. Únicamente en la asignatura de Tecnología de 3º de la ESO se abordan algunas cuestiones sobre polímeros (entre 2 y 4 clases, esto es, entre 2 y 4 horas como máximo).

El motivo manifestado por las profesoras

del Departamento de Física y Química para no dedicar tiempo a los polímeros es que los polímeros constituyen un tema complejo que requiere tener una base química que los alumnos no llegan a alcanzar.

Una profesora de Física y Química afirmaba: *"No llego a los polímeros porque no tenemos tiempo, no hay forma (...) Además, en la parte de polímeros se necesita que sepan Química Orgánica y formulación"*.

Por otro lado, los profesores de Física y Química indican que prácticamente nunca aparece en las pruebas de acceso a la universidad, lo que hace que lo consideren como un tema secundario.

Los dos profesores del Departamento de Tecnología están de acuerdo en que el número de horas que dedican a polímeros en la ESO es muy escaso porque el currículum es muy amplio y tampoco tienen suficiente tiempo para introducir este tema.

3.1.2. El porqué de la introducción de los polímeros con mayor extensión y profundidad (P-2 y P-5)

Todos los profesores del Departamento de Física y Química coinciden en que sí que es necesario abordar los polímeros en mayor extensión y profundidad debido a su gran presencia en la sociedad actual, y a la necesidad de concienciar los alumnos desde el punto de vista medioambiental. En concreto, una profesora expone: *"los polímeros permiten una conexión entre lo que los estudiantes se van encontrando cada día y lo que tú presentas en el aula, es decir, representan un ejemplo muy claro de las relaciones que hay entre la Ciencia, la Tecnología y la Sociedad"*.

Sin embargo, los profesores del Departamento de Tecnología sostienen que, aunque son muy importantes en la sociedad actual y, por tanto, se han enseñar, en la asignatura de Tecnología no es necesario ahondar más de lo que se hace en estos momentos porque, según un profesor: *"lo que interesa es la parte técnica de los plásticos, cómo trabajarlos, diferenciarlos, reciclarlos, fabricarlos y hacer piezas con ellos pero no sus estructuras moleculares o su reactividad química"*

3.1.3. Formación en polímeros del profesorado (P-3)

Todos los profesores admiten que sus conocimientos sobre polímeros son bastante limitados. No obstante, aducen que no se sienten motivados para conseguir mejorar esa formación por la poca importancia que tienen actualmente en el contexto académico actual de la educación secundaria.

3.1.4. Enseñanza en el aula de los polímeros (P-4)

Es un sentir mayoritario entre el profesorado la necesidad de emplear metodologías activas de carácter indagativo en el aula. Los profesores de Física y Química hacen hincapié en: a) Conocer los materiales de uso cotidiano que son polímeros y las implicaciones medioambientales de su uso; y b) Saber cómo se llevan a cabo las reacciones de polimerización y que los estudiantes pongan en práctica algún caso.

Por su parte, los profesores de Tecnología inciden en: a) Investigar las aplicaciones de los polímeros; y b) Identificar distintos tipos de plásticos mediante métodos físicos y químicos.

3.1.5. Los polímeros en los libros de texto (P-6)

Casi todos los profesores del Departamento de Física y Química desconocen, en general, cómo se presenta el contenido de los materiales poliméricos en los libros de texto. Lo justifican por la amplitud del currículum que supone tener que dejar de lado determinados temas. Solamente la profesora que imparte la asignatura “Ciencias para el mundo contemporáneo”, obligatoria para todos los estudiantes que cursan el Bachillerato, opina con conocimiento de causa que: *“Son bastante flojos todos. Son libros que quieren decir algo pero se quedan a medias. Para los estudiantes de ciencias sociales y humanidades los veo bien, pero para los de ciencias son inadecuados”*.

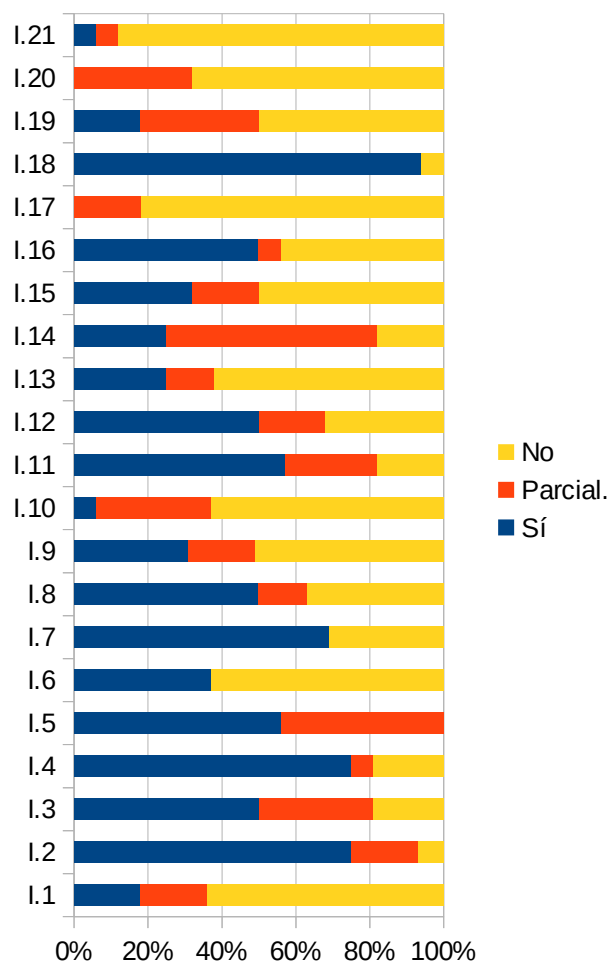
Los dos profesores del Departamento de Tecnología creen que la presentación que se hace en los libros de texto de Tecnología sobre los plásticos es inapropiado.

3.2. Análisis de libros de texto

La aplicación del cuestionario del análisis de libros de texto (Tabla 2) a todos los textos de ESO y Bachillerato conjuntamente (Anexo) arroja unos porcentajes que pueden verse en la Figura 1.

En esta Figura 1, se observa que los libros de la ESO y Bachillerato en conjunto contienen, total o parcialmente, información sobre todos los ítems considerados fundamentales, aunque en algunos casos (8 casos) los porcentajes de “Sí” son bajos, como en los ítems 1 (revolución de los polímeros como substitutos de otros materiales), 6 (Bakeland obtiene el primer polímero sintético), 9 (propiedades específicas de los plásticos), 10 (importancia social y económica de los plásticos), 13 (procesado de los materiales plásticos: inyección, extrusión, etc.), 17 (premio Nobel por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores), 20 (páginas web con contenidos, vídeos o applets sobre polímeros) y 21 (CD con imágenes, vídeos o animaciones sobre polímeros).

Figura 1. Porcentajes de respuestas (Sí, Parcialmente o No) de cada uno de los 21 ítems del análisis del libro de texto de las dos asignaturas de ESO y las tres de Bachillerato conjuntamente.



En la Tabla 3 se presentan los porcentajes medios de respuestas (Sí, Parcialmente y No) en el análisis de los libros de texto de cada una de las asignaturas por separado y en conjunto. De esta Tabla 5 se destacan varias cosas:

a) Que la asignatura optativa Tecnología Industrial de primero de Bachillerato tiene el porcentaje más alto de “Síes”, y es la única asignatura que contiene más del 50% (57,14%) de respuestas “Sí” a los 21 ítems de la plantilla de análisis.

b) Que dados los porcentajes de contenidos que no recogen los libros de texto de la ESO (44,44%), y teniendo presente que en la ESO acaba la educación obligatoria (muchos estudiantes se van al mercado laboral) no hay garantías de que se puedan formar ciudadanos alfabetizados científicamente en este aspecto.

c) Que incluso los estudiantes que acaban el Bachillerato científico tampoco tienen la posibilidad de lograr formarse de manera adecuada en estos materiales básicos en nuestra sociedad (43,45% de contenidos que no están presentes a lo largo de toda su educación secundaria).

d) Que la asignatura “Ciencias para el Mundo Contemporáneo”, que pensamos debería asumir la formación en estos contenidos en el Bachillerato (tanto para los que estudian ciencias, como para los que estudian humanidades o ciencias sociales), tampoco está cumpliendo realmente su función (53,57% de “Noes” en el cuestionario pone en evidencia que no se abordan convenientemente estos conceptos).

Tabla 3. Porcentajes medios de respuestas en el análisis de los libros de texto de cada asignatura por separado y en conjunto.

Asignatura	Sí	P.	No
Tecnologías 3ºESO	33,33	19,05	47,62
Física y Química 4ºESO	38,09	19,05	42,86
Ciencias M. C. 1ºBAC	27,38	19,05	53,57
Tecnología Ind. 1ºBAC	57,14	14,29	28,57
Química 2ºBAC	46,43	14,29	39,28
Todas de la ESO	36,51	19,05	44,44
Todas de la ESO y BAC	39,29	17,26	43,45

Por otro lado, son dignos de ser

subrayados los siguientes datos:

a) Hemos detectado que en muchos de los libros de texto (más del 60%), tanto de ESO como de Bachillerato, se habla de polímeros dando a entender que se trata de un sinónimo de plástico, cuando los plásticos son únicamente uno de los tipos de polímeros que existen. En este sentido, es muy importante señalar que en sólo en el 50% de los libros de texto se explica claramente que existen diferentes tipos de polímeros (Ítem 3 de la Figura 1), lo cual podría contribuir a inducir concepciones erróneas entre el alumnado.

b) Más del 60% de los libros de texto no menciona nada del procesado de los materiales plásticos, esto es, del moldeado por inyección, extrusión, soplado, etc. (Ítem 13 de la Figura 1).

c) Alrededor del 75% de los textos no incluye información alguna sobre la importancia de los polímeros conductores, que se vio reflejada en forma de Premio Nobel para los tres descubridores (Alan J. Heeger -USA-, Alan G. MacDiarmid -EEUU y Nueva Zelanda- y Hideki Shirakawa -Japón-).

Estos últimos datos podrían justificar, al menos en parte, los resultados obtenidos por Serrano-Aroca y Solaz-Portolés (2014) en entrevistas a estudiantes de educación secundaria (ESO y Bachillerato), que muestran que:

a) Una buena parte de los estudiantes entrevistados tiene dificultades para definir polímero y sus tipos, y creen que todos los polímeros son plásticos.

b) Prácticamente ninguno sabe en qué consiste la inyección y la extrusión de plásticos.

c) Ninguno puede aportar información alguna sobre polímeros conductores, su importancia o sus descubridores

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en las entrevistas al profesorado participante en este estudio pueden extraerse varias conclusiones en relación con los polímeros y su enseñanza (siempre teniendo presentes las limitaciones de nuestra investigación: pocos sujetos y del mismo centro educativo que imposibilitan efectuar generalizaciones con márgenes de fiabilidad

elevados):

a) Se admite que su presencia en el currículo es casi nula.

b) Se asume su relevancia social e interés y, consecuentemente, la necesidad de estar presente en el currículo.

c) Se reconoce la falta de formación del profesorado.

d) Se cree que una metodología de carácter indagativo con trabajos prácticos sería la mejor manera de trabajar en el aula.

d) Se denuncia la poca calidad instruccional de los libros de texto.

Respecto al tratamiento ofrecido por los libros de texto de la educación secundaria, el análisis de textos efectuado en este estudio no resulta muy alentador. Así, 8 de los 21 aspectos analizados en los textos que, según expertos, son esenciales, no son abordados en más del 50% de los textos. Además, el 43% de dichos contenidos básicos no se recoge en los libros analizados. Todo ello apunta en la dirección de que este recurso educativo tampoco está en condiciones de facilitar los conocimientos adecuados sobre polímeros.

De la información obtenida de profesores y libros de texto parece que estamos en condiciones de dar respuesta, siquiera sea en primera aproximación, a la pregunta de investigación que ha guiado este trabajo. La respuesta es que sí, se puede decir que, en gran medida, el bajo conocimiento sobre polímeros de los estudiantes españoles de educación secundaria está justificado por el proceder del profesorado y el tratamiento que se da en los libros de texto de este tema.

No obstante, se debe recalcar como aspecto positivo de este estudio la loable actitud del profesorado hacia un cambio en la enseñanza de los polímeros. Los profesores son conscientes de que no están proporcionando a los estudiantes la formación que posibilita una mejor comprensión del mundo que les rodea, a ser consumidores críticos y responsables, o ser activistas en favor del medio ambiente. Esto es, saben que están limitando la alfabetización científica de la ciudadanía (De Oliveira *et al.*, 2013). Además, apuestan por metodologías de enseñanza de carácter indagativo en el aula, que son las que, según las investigaciones en la

didáctica de las ciencias, tienen mejores resultados (Acar & Tarhan, 2006; Furió & Furió, 2009)

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a los profesores del Instituto de Educación Secundaria Isabel de Villena de Valencia su amable participación en este estudio y a la dirección del Instituto por permitir el análisis de sus libros de texto.

REFERENCIAS

1. De Pro, A. *Alambique. Didáctica de las Ciencias Experimentales*, **2007**, 53, 3.
2. Caamaño, A. *Alambique. Didáctica de las Ciencias Experimentales*, **2009**, 59, 9.
3. Caamaño, A. *Educación Química*, **2006**, 17, 2.
4. Serrano-Aroca, A., Solaz-Portolés, J.J. *Periódico Tche Química*, **2014**, 11, 47. Disponible en www.periodico.tchequimica.com, accesado en 7/01/2015.
5. Enkvist, I., *Bordón*, **2010**, 62, 49.
6. Yore, L. D., *Journal of Research in Science Teaching*, **1991**, 28, 55.
7. Duarte, M. C., *Revista Portuguesa de Educação*, **1999**, 12, 227.
8. Campanario, J. M., *Enseñanza de las Ciencias*, **2001**, 19, 351.
9. Perales, F. J., Jiménez, J. D., *Enseñanza de las Ciencias*, **2002**, 20, 369.
10. De Pro, A., Sánchez, G., Valcárcel, M. V. *Enseñanza de las ciencias*, **2008**, 26, 193.
11. Moreira, M. A., Lang de Silveira, F. *Instrumento de pesquisa em ensino e aprendizagem*, EDIPURCS, **1993**, Porto Alegre.
12. Mayan, M.J. (2001) *An introduction to qualitative methods: A training module for students and professionals*, Qual Institute Press, **2001**, Edmonton, Canada.
13. González, M. T., Sierra, M. *Enseñanza de las ciencias*, **2004**, 22, 389.
14. Serrano-Aroca, A., Solaz-Portolés, J.J. *op. Cit.*
15. De Oliveira, D., Delourdes, M., Pereira, R., Vázquez-Alonso, A. *Revista Electrónica de Enseñanza de las*

Ciencias, 2013, 12, 313.

16. Acar, B., Tarhan, L. *International Journal of Science and Mathematics Education*, 2006, 5, 343.
17. Furió, C., Furió, C. *Educación Química*, 2009, 20, 246.

ANEXO

7.1. Listado de libros de texto de E.S.O analizados en las distintas asignaturas

7.1.1. Asignatura: Tecnologías 3º E.S.O

- [1] Romero Quílez, A. y Serrate i Cunill, X. (2011). *Tecnologías serie conocer. Educación Secundaria Obligatoria 3*. Editorial Bruño: Madrid.
- [2] Armada Simancas, M., Blanco Gil, R., Cabezas Gómez, E., Blé Berrio, M., López de Guereñu, J.G., García Monge, J.A., López Soriano, T., López Werner, J., Ortiz Gandía, M.I., Peña Pérez, A., Pérez Malagón, J., Vallejo Martín-Albo, C. y Villanueva García, O. (2007). *Tecnologías 3 ESO. Proyecto La Casa del Saber*. Santillana Educación, S.L.: Madrid.

7.1.2. Asignatura: Física y Química 4º E.S.O

- [1] García Pozo, T. y Equipo Edebé. (1996). *Área de Ciencias de la Naturaleza (Física y Química). Segundo ciclo de Educación Secundaria Obligatoria*. Edebé: Barcelona.
- [2] Caamaño, A., Obach, D. y Pérez Redón, E. (2005). *Física i Química. Ciències de la Naturalesa. Segon Cicle 4. Pojecte @ula. Educació Secundària Obligatoria*. Editorial Teide: Barcelona.
- [3] Vidal Fernández, M.C., De Prada P. de Azpeitia, F. y Sanz Martínez, P. (2008). *Física i Química 4 ESO. Projecte La Casa del Saber*. Edicions Voramar, S.L./ Santillana Educación, S.L.: València.
- [4] Cañas, A., Puente, J., Remacha, M. y Viguera, J.A. (2008). *Física i Química. ESO 4. Projecte Secundària*. Ediciones SM: Navarra.

7.2. Listado de libros de texto de Bachillerato analizados en las distintas asignaturas

7.2.1. Asignatura: Tecnología Industrial 1º Bachillerato

- [1] Fidalgo Sánchez, J.A., Fernández Pérez, M.R., Fernández Fernández, N. y Gutiérrez Álvarez, E.R. (2002). *Tecnología Industrial bachillerato*. Editorial Everest, S.L.: León.
- [2] Silva Rodríguez, F. (2008). *Tecnología Industrial Bachillerato 1*. McGraw Hill/Interamericana de España, S.A.U.: Madrid.

7.2.2. Asignatura: Ciencias para el Mundo Contemporáneo 1º Bachillerato

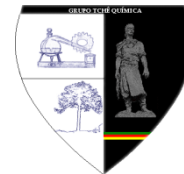
- [1] Rubio, N., Pulido, C. y Roiz, J.M. (2008). *Ciencias para el Mundo Contemporáneo. bachillerato 1*. Grupo Anaya, S.A.: Madrid.
- [2] Fornells, M., Gómez, S., Jimeno, A., Liras, S., Pérez, E. y Rodríguez, A. (2008). *Ciències per al món contemporani batxillerat*. Editorial Casals, S. A.: Barcelona.
- [3] Anguita Virella, F., Carrión Vázquez, M., Cerezo Gallego, J.M., Henche Ruiz, A.I., Hidalgo Moreno, A.J., López de Guereñu, J.G. y Peña Pérez, A. (2008). *Ciencias para el mundo contemporáneo 1 bachillerato. Proyecto la Casa del Saber*. Santillana Educación, S.L.: Madrid.
- [4] Pedrinaci, E., Gil C., De Dios Jiménez, J., Puente, J. y Pedreira, S. (2009). *Ciencias para el mundo contemporáneo 1 bachillerato*. Ediciones SM: Madrid.

7.2.3. Asignatura: Química 2º Bachillerato

- [1] Quílez, J. Lorente, S., Sendra, F. y Enciso, E. (2009). *Afinidad Química bachillerato 2*. Editorial ECIR, S.A: Valencia.
- [2] Ballester, J.R., Ballester, M.E., Calatayud, M.L., Sabater, J.V. y Trilles, E. (2011). *Química Segon de Batxillerat Colecció Quarkonio*. NAU llibres: València.
- [3] Guardia Villaroel, C., Menéndez Hurtado, A.I. y De Prada P. De Azpeitia, F. (2009). *Química 2 Batxillerat. Projecte La Casa del Saber*. Edicions Voramar, S.L./ Santillana Educación, S.L.: València.
- [4] Del Barrio, J.I., Bárcena, A.I., Sánchez, A. y Caamaño, A. (2009). *Química 2 Batxillerat*. Ediciones SM: Madrid.



TRATAMENTO DO RESÍDUO ORIUNDO DO MÉTODO DE MOHR COM IMOBILIZAÇÃO EM CÁPSULA DE PVC/CORPO DE PROVA



TREATMENT OF RESIDUE FROM THE MOHR METHOD WITH IMMOBILIZATION IN PVC CAPSULE/ BODY-OF-PROOF

SILVA, Juliana Monteiro^{1*}; THEOPHILO, Paulo Henrique Medeiros²;
BORGES, Simone da Silveira Sá³;

^{1,2,3} Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química,
Bloco 940, Caixa Postal 6021, CEP 60455-970, Campus do Pici Prisco Bezerra, Fortaleza - CE, Brasil.
(fone: +55 85 3366 9045)

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

Received 4 July 2015; received in revised form 6 July 2015; accepted 24 August 2015

RESUMO

O desenvolvimento econômico atual leva a uma grande produção de resíduos, e estes estão inseridos nas atividades cotidianas da universidade. O correto gerenciamento desses resíduos é essencial para minimizar os riscos ao meio ambiente, bem como à comunidade acadêmica. Atualmente o maior desafio é com os resíduos laboratoriais, pois são de uma enorme complexidade e diversidade. Assim, este trabalho tem como objetivo propor o gerenciamento ambientalmente adequado do resíduo oriundo do Método de Mohr gerado nos Laboratório de Ensino de Química Analítica, que contém cromo hexavalente, metal pesado altamente tóxico e danoso ao meio ambiente. No estudo foram utilizados dois agentes redutores de cromo hexavalente à cromo trivalente, bissulfito de sódio e tiosulfato de sódio, possibilitando, após o tratamento, o descarte do sobrenadante em ambos os casos, visto que as concentrações de cromo total foram reduzidas em 99,67 % (média), próximas às estabelecidas pela legislação. Para a disposição final do sólido oriundo dos tratamentos foi feita a imobilização em cápsulas de Policloreto de Vinila/Corpo de Prova, que se mostrou uma solução limpa, rápida e simples podendo ser aplicada a muitos outros resíduos sólidos contendo metais pesados.

Palavras-chave: *Resíduo laboratorial. Cromo. Minimização.*

ABSTRACT

The actual economic development leads to a big waste production, and these are inserted into the daily activities of the University. The correct management of these wastes is essential to minimize the risks to the environment, as well as the academic community. Currently the greatest challenge is with the laboratory waste, because they are of enormous complexity and diversity. Thus, this work proposes environmentally appropriate management of the waste comes from the Mohr Method generated in the Teaching Laboratory of Analytical Chemistry, which contains hexavalent chromium, a heavy metal highly toxic and nocuous to the environment. In the study was used two reducing agents of hexavalent chromium to the trivalent chromium, sodium bisulfite and sodium thiosulfate, allowing, after treatment, discard the supernatant in both cases, since the total concentrations of chromium were reduced by 99.67% (average), next to those laid down by the law. The final disposition of the solid coming from the treatments was made by immobilization in capsules of polyvinyl chloride/Body-of-proof, which proved to be a clean, fast and simple solution that can be applied to many other solid wastes which contains heavy metal.

Keywords: *Laboratory waste. Chrome. Minimization.*

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico atual apresenta caráter predatório, impactante ao meio ambiente, que leva à produção de resíduos, e estes estão inseridos nas atividades cotidianas da universidade, como ensino, pesquisa e extensão. O correto gerenciamento desses resíduos é essencial para minimizar os riscos ao meio ambiente, bem como à comunidade acadêmica. Como as universidades são instituições responsáveis pela formação de seus estudantes e, conseqüentemente, influenciam em seu comportamento como cidadãos, estas devem estar conscientes do problema de geração, armazenamento, tratamento e destinação final de seus resíduos. Em 1990, as universidades começaram a discutir o gerenciamento de resíduos laboratoriais e desde então vem realizando trabalhos que tem como objetivos gerenciar e tratar seus materiais residuais de forma a diminuir o impacto causado ao meio ambiente (Gioli-lima e Lima, 2003).

Dessa forma, foi criado em 2005 na Universidade Federal do Ceará (UFC) o Programa Gerenciamento de Resíduos (PROGERE), que reúne um conjunto de procedimentos e ações visando a implantação de um sistema integrado de coleta seletiva, redução, reutilização, reciclagem e destinação final dos diversos tipos de resíduos gerados nas atividades de ensino, pesquisa, extensão e administração da UFC.

O PROGERE foi estruturado em três plataformas de acordo com o desenvolvimento das ações específicas: gerenciamento de resíduos recicláveis, gerenciamento de resíduos laboratoriais e educação socioambiental. O gerenciamento de resíduos laboratoriais é o maior desafio para o programa, pois estes são de uma enorme diversidade e complexidade. Assim, o programa tem buscado criar metodologias de tratamento para os principais resíduos gerados nos laboratórios de ensino da UFC.

Neste trabalho será abordado o tratamento do resíduo oriundo do método de Mohr, que é utilizado nas disciplinas experimentais de Química Analítica para os cursos dos diversos Centros e Faculdades da UFC. O método de Mohr é um método analítico clássico argentimétrico de volumetria de

precipitação direta, aplicado para quantificar íons cloreto, brometo e iodeto em uma amostra, sendo mais comumente aplicado ao íon cloreto.

Este método tem grande importância, pois a determinação do íon cloreto é utilizada no controle de qualidade em diversos setores como, por exemplo, no controle de qualidade da água, na indústria farmacêutica, na indústria de alimentos, no controle de estações de tratamento de esgoto, entre outros. O resíduo oriundo deste método é formado por um sobrenadante, objeto deste trabalho, contendo, principalmente, o íon cromato (CrO_4^{2-}) e um precipitado constituído em sua maioria por cloreto de prata (AgCl) e cromato de prata (Ag_2CrO_4).

O cromo é considerado um metal essencial, pois faz parte do metabolismo energético, atuando na forma de Cr(III) como cofator para a ação da insulina na formação de um complexo terciário com o receptor da mesma (Vaz e Lima, 2003 *apud* Goyer, 1991). Entretanto, o Cr(VI) na forma de íon cromato em pesquisa realizada utilizando animais em condições aproximadas às condições de trabalho, a substância mostrou-se cancerígena e a mutação genética foi comprovada em experiência com mamíferos, concluindo-se que a exposição de seres humanos a esta substância pode acarretar lesões transmissíveis aos descendentes (Labmaster, 2011).

De acordo com Gutierrez (2011) o Cr(VI) penetra com facilidade por meio da membrana celular, e é convertido em Cr(III) . Por sua vez, o Cr(III) é solúvel somente em baixos valores de pH, e estes são geralmente menores do que aqueles normalmente encontrados em sistemas biológicos, ou quando complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular, que possuem pouca mobilidade através da membrana celular. A conversão do Cr(VI) à Cr(III) no organismo pode acarretar em danos à estrutura celular e também causar um desequilíbrio devido ao aumento da concentração de Cr(III) , que passa a ser tóxico em níveis mais elevados (Paulinho, 1993). O cromo também se apresenta tóxico a vida aquática, dependendo das espécies, tempo de exposição e fatores ambientais como temperatura, pH, oxigênio dissolvido e dureza.

Há cinco anos o resíduo oriundo do

método de Mohr produzido no Departamento de Química Analítica e Físico-química (DQAFQ) da UFC não tinha destino adequado. A partir de então foi implementada a coleta desse material residual no DQAFQ, sendo armazenado para futuro tratamento e descarte ambientalmente correto. Paralelamente a isso, foi realizado um trabalho de conscientização dos corpos discente, docente e técnicos de laboratório que estariam envolvidos na geração desse resíduo.

Com base nos dados de Cavalcante, Silva e Borges (2012), que estimou a quantidade média de resíduos gerados no Laboratório de Química Analítica Quantitativa, são produzidos 8L do resíduo proveniente do método de Mohr por semestre, originando até 2014.2 116L de resíduo estocado.

Assim, o objetivo deste trabalho é propor o gerenciamento do resíduo do método de Mohr gerado nas aulas de Volumetria de Precipitação nos Laboratório de Química Analítica Quantitativa do DQAFQ, realizando o tratamento e disposição final ambientalmente correta.

MATERIAIS E MÉTODOS

Tratamento preliminar do resíduo

O material residual do método de Mohr é constituído de uma parte sólida (precipitado) e uma parte líquida (sobrenadante). Na parte sólida há dois precipitados, o AgCl e o Ag₂CrO₄ contaminados com CaCO₃, e no sobrenadante há a presença do metal cromo com número de oxidação +6 na forma de íon cromato.

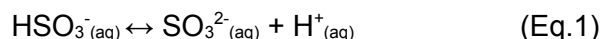
Inicialmente o sobrenadante é separado do precipitado por decantação e em seguida com o auxílio de um papel de filtro qualitativo o resíduo é filtrado. Então, o precipitado é levado para secar na estufa e depois armazenado para futuro tratamento. E o sobrenadante, contendo Cr(VI) é pré-concentrado em chapa aquecedora para o tratamentos descritos a seguir.

Tratamento do resíduo

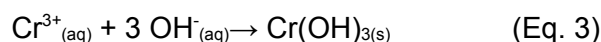
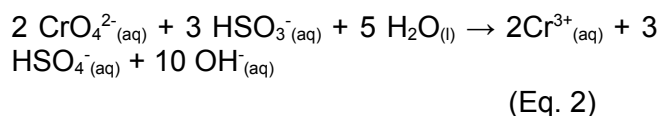
O sobrenadante contendo Cr(VI) foi tratado seguindo os procedimentos de precipitação apresentados na literatura (Armour, 2005). Estes processos consistem em converter o Cr(VI) em Cr(III) por meio de uma reação de oxirredução, a qual utiliza reagentes redutores como o bissulfito de sódio (NaHSO₃) e tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃). Em seguida realiza-se a precipitação do Cr(III), como hidróxido de cromo (III), por meio da adição do reagente hidróxido de sódio (NaOH).

Tratamento com bissulfito de sódio

Dispondo o sobrenadante filtrado em um béquer, adiciona-se NaHSO₃, sob agitação, até que ocorra a mudança na coloração, do amarelo para verde permanente. Essa mudança de coloração está relacionada a redução do Cr(VI), que é o estado de oxidação do cromo no cromato, para Cr(III). Acrescenta-se um pequeno excesso do reagente para que seja garantida a eficácia da reação, pois o bissulfito em pH neutro tende a formar íon sulfito segundo a reação representada na Equação 1.



Logo em seguida adicionou-se gotas de NaOH 6 mol.L⁻¹, sob agitação, até pH ≥ 10 para a formação do Cr(OH)₃ que é muito pouco solúvel em água; estas duas etapas podem ser representadas pela Equação 2 e 3.

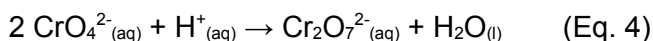


O sistema é deixado em repouso até o dia seguinte, quando é feito novamente uma decantação e filtração para separar o precipitado de Cr(OH)₃ do sobrenadante, que deve estar o mais isento possível de cromo para que, então, possa ser descartado adequadamente. O precipitado de Cr(OH)₃ é seco em estufa à 110°C para armazenamento correto. Para o descarte adequado do sobrenadante é necessário verificar através de análise por absorção atômica se a concentração de cromo total remanescente está de acordo com a resolução N°357/2005

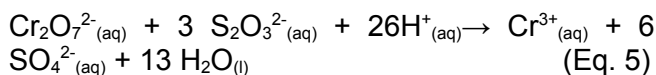
CONAMA. O sobrenadante deve ser descartado na pia sob a água corrente, se a concentração de cromo total for igual ou menor que 0,5 mg.L⁻¹; se estiver acima é necessário realizar o tratamento novamente até que o sobrenadante esteja apto a ser descartado.

Tratamento com tiosulfato de sódio

O tratamento com o Na₂S₂O₃ segue os mesmos procedimentos do tratamento com NaHSO₃, a única diferença é que a reação de redução com tiosulfato requer que o meio seja ácido, portanto, antes de tratar com o reagente é necessário adicionar algumas gotas de solução de H₂SO₄ 3 mol.L⁻¹ até pH ≤ 3, quando a cor amarela, característica do íon cromato, muda permanentemente para laranja, que é característico do íon dicromato, como mostra a Equação 4.



As reações que ocorrem no tratamento são representadas pelas Equações 5 e 6.



Os fluxogramas (Figura 1 e Figura 2) apresentam as etapas de tratamento do sobrenadante com bissulfito de sódio e tiosulfato de sódio, respectivamente. O fluxograma (Figura 3) mostra a sequência dos procedimentos para a realização da gestão do resíduo desde a coleta até a disposição final.

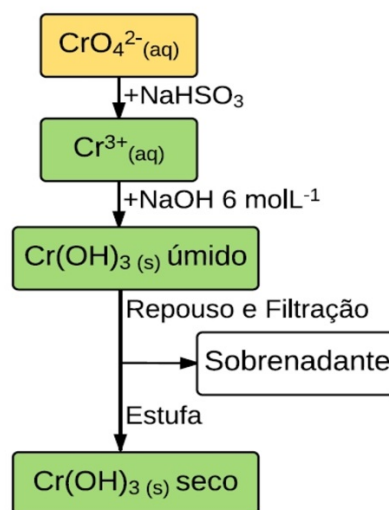


Figura 1. Fluxograma dos tratamentos do sobrenadante do resíduo oriundo do método de Mohr com bissulfito de sódio

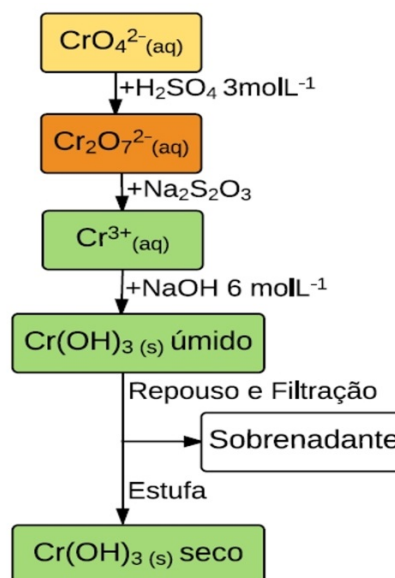


Figura 2. Fluxograma dos tratamentos do sobrenadante do resíduo oriundo do método de Mohr com tiosulfato de sódio

Imobilização

O resíduo de Cr(OH)₃ gerado no tratamento do sobrenadante foi imobilizado em cápsulas de PVC revestidos com concreto.

Assim, foi elaborada a imobilização deste resíduo, conforme o seguinte procedimento: após a filtração e secagem do precipitado, o papel de filtro contendo o sólido seco foi dobrado (Figura 4a) e depois compactado dentro de uma cápsula de PVC (cano de PVC cortado), que tem 13,2 cm

de comprimento e 4 cm de diâmetro, vedado nas extremidades por tampas de PVC DN 40 NBR 5688 (Figura 4b). A cápsula foi encerrada em um corpo de prova, que tem 20 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro (Figura 4c), utilizando o concreto produzido como resíduo nas disciplinas de Materiais de construção I e II ofertadas pelo Departamento de Engenharia Estrutural e Construção Civil (DEECC) do Centro de Tecnologia (CT) da UFC. O concreto suporta 20 Mpa, que é o mesmo utilizado na construção de alicerce de prédios. A cápsula foi localizada exatamente no meio do corpo de prova, com duas camadas de concreto acima e abaixo, para sua maior proteção. Estas cápsulas encerradas em corpos de prova (Figura 4d) são destinadas à ornamentação de jardins na UFC.

O corpo de prova e a cápsula de PVC foram devidamente etiquetados (Figura 5 e 6) com as seguintes informações: alerta sobre a composição e o perigo do material, número de registro do resíduo em planilha disponibilizada no site do PROGERE-UFC. A etiqueta do corpo de prova tem 10 cm de diâmetro e foi revestida com resina, para que não se danificasse rapidamente, e em sua base foram colocados pregos para que ficasse bem segura no corpo de prova. A etiqueta da cápsula de PVC foi envolta em fita adesiva para que não fosse danificada pelo cimento. Consta, ainda, na etiqueta da cápsula de PVC informação a respeito da data na qual o resíduo foi imobilizado.



Figura 5. Etiquetas de imobilização da Cápsula de PVC



Figura 6. Etiquetas de imobilização do Corpo de Prova

Foi elaborada uma planilha, contendo o número de registro, data da imobilização e o conteúdo da cápsula, para documentar os resíduos imobilizados, que será disponibilizada no endereço www.progere.ufc.br.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Comparação entre os métodos de tratamento efetuados

O sobrenadante do resíduo filtrado (SRF) e os sobrenadantes recuperados dos tratamentos com bissulfito de sódio (STB) e tiosulfato de sódio (STT) foram submetidos aos testes qualitativos, recomendados pela literatura (Vogel, 1981) e análise por absorção atômica. Os precipitados oriundos dos tratamentos com bissulfito de sódio (PTB) e tiosulfato de sódio (PTT) foram submetidos à análise de fluorescência de raios-x.

1.1. Testes qualitativos

Como podemos verificar na Figura 7, não há presença do íon cromato, sensível ao teste qualitativo, nos sobrenadantes tratados, já os íons SO_4^{2-} , SO_3^{2-} e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ aparecem devido aos processos do tratamento.

	SRF	STB	STT
CrO_4^{2-}	✓	-	-
Ca^{2+}	-	-	-
CO_3^{2-}	✓	✓	✓
Ag^+	-	-	-
Cl^-	-	-	-
SO_4^{2-}	-	✓	✓
SO_3^{2-}	-	✓	✓
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-	-	✓

(-): ausente (✓): presente

Figura 7. Resultado dos testes qualitativos dos sobrenadantes

1.2. Análise por absorção atômica

A determinação do teor de cromo total foi realizada no Laboratório de Análises e Traços do DQAFQ, utilizando-se a chama de ar/acetileno em espectrômetro de absorção atômica (EAA) Varian, modelo AA240FS.

Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1. Resultado da análise por absorção atômica dos sobrenadantes.

Amostra	Cr (mg.L ⁻¹)
SRF	263
STB	0,545
STT	1,198

Podemos perceber que os tratamentos aplicados foram eficientes, pois a concentração de cromo total diminuiu de maneira considerável. Observou-se para o tratamento com bissulfito de sódio uma redução de 99,79% na concentração de cromo total e com tiosulfato de sódio 99,54%. Entretanto, apenas o tratamento com bissulfito de sódio apresentou concentração de cromo total próximo do limite de 0,5 mg.L⁻¹ estabelecido pela resolução N°357/2005 CONAMA.

1.3. Análise por fluorescência de raios-x

A análise dos precipitados ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) foram realizadas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X da marca Rigaku e modelo ZSX Mini II, no Laboratório de Raio-X

(Departamento de Física da UFC).

Observando a Figura 8 verificamos que a precipitação foi eficiente, pois ambos os precipitados apresentaram mais de 85% em massa de cromo.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 8, o método que utiliza bissulfito de sódio apresentou melhores resultados do que o método com tiosulfato de sódio. Destaca-se ainda que o segundo método (tiosulfato de sódio) apresenta uma etapa a mais no tratamento, que utiliza ácido sulfúrico. Assim, sugere-se que o tratamento com tiosulfato de sódio seja utilizado apenas como uma segunda opção.

Apesar do tratamento com tiosulfato de sódio apresentar aproximadamente o dobro da concentração de cromo total permitida pela legislação, não é recomendável repetir o tratamento para reduzir ainda mais a concentração de cromo, em virtude da impossibilidade de precipitar a pequena quantidade de cromo remanescente.

2. Imobilização

Cada cápsula de PVC pode conter aproximadamente 131 g de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, contando também com a massa do papel de filtro.

Foi sugerida a utilização de um cilindro de metal devido a sua maior resistência, entretanto, esta ideia foi descartada, pois pode ocorrer a corrosão do metal fazendo com que haja a expansão do mesmo e danificação do corpo de prova, além de poder acontecer a contaminação do precipitado com os produtos de corrosão do metal.

No caso de quebra do corpo de prova é possível por meio da planilha localizada no site www.progere.ufc.br, que documenta os resíduos imobilizados, saber qual material está dentro da cápsula de PVC permitindo, assim, dar um destino adequado para o mesmo, evitando acidentes pessoais e ambientais.

3. Minimização do passivo ambiental

Com os tratamentos do resíduo do método de Mohr com bissulfito de sódio e tiosulfato de sódio foi possível diminuir o volume do resíduo estocado (116L/2014.2) em aproximadamente 56,03%, pois para cada 100 mL de sobrenadante tratado, foi originado aproximadamente 0,5 g de Cr(OH)_3 , sendo necessário tratar 65L de resíduos para preencher 3 cápsulas de PVC, o que corresponde aproximadamente ao resíduo gerado em 8 semestres de aulas experimentais.

Além disso, a massa de concreto produzida nas aulas das disciplinas Materiais de construção I e II, que era descartada incorretamente, terá reaproveitamento na demarcação de jardins, deixando, assim, de se tornar um passivo ambiental. Além disso, a imobilização realizada possibilita o tratamento e/ou reutilização futura do resíduo.

CONCLUSÃO

Os tratamentos do resíduo contendo Cr(VI) utilizando bissulfito de sódio e tiosulfato de sódio, podem ser considerados efetivos, pois apresentaram redução na concentração de cromo total em 99,79% e 99,54%, respectivamente. Foi possível o descarte do sobrenadante após os tratamentos, com devida neutralização, já que as concentrações de cromo total estavam próximas às estabelecidas pela resolução N° 357/2005 do CONAMA, ou seja, $0,545 \text{ mg.L}^{-1}$ para o tratamento com bissulfito de sódio e $1,198 \text{ mg.L}^{-1}$ com tiosulfato de sódio.

A imobilização de resíduos químicos sólidos em cápsulas de PVC/corpo de prova mostrou-se ser uma solução limpa, rápida e simples, podendo ser considerada uma forma de disposição final ambientalmente correta para muitos outros resíduos sólidos contendo metais pesados.

Os procedimentos efetivados diminuíram consideravelmente o volume de passivos ambientais no Laboratório de Química Analítica Quantitativa do DQAFQ da UFC.

REFERÊNCIAS

1. Amour, M. A. Hazardous laboratory chemicals disposal guide. 3th., Florida: Boca Raton, 2005.
2. Concelho Nacional de Meio Ambiente/357: Estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, 2005.
3. Cavalcante, D. A.; Silva, M. S. P., Borges, S. S. S. Resumos do 2° Simpósio Nacional sobre Tratamento de Resíduos de Laboratório, Rio de Janeiro, Brasil, 2012. 5.
4. Gutterres, M. Silva, M. C.; Dettimer, A. Dossiê sobre Cromo. 2011.
5. <http://www.labmastercientifica.com.br>, acessado em Julho 2014.
6. <http://www.icp.csic.es>, acessado em Julho de 2014.
7. Oliveira, E. S. et al.. Resumos do 50° Congresso Brasileiro de Química, Cuiabá, Brasil, 2010.
8. Paulino, C.V.H. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1993.
9. Rivetti, L. C. et al. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, 2012, 3, 98.
10. VAZ, A. J.; LIMA, I. V.. Em Metais: Gerenciamento da toxicidade Imunotoxicologia dos metais; Azevedo, F. A.; Chasin, A. A. M. eds.; Editora Atheneu: São Paulo, 2003, cap 13.
11. Vogel, A. I.; Química Analítica Qualitativa. 5. ed. Mestre Jou: São Paulo, 1981

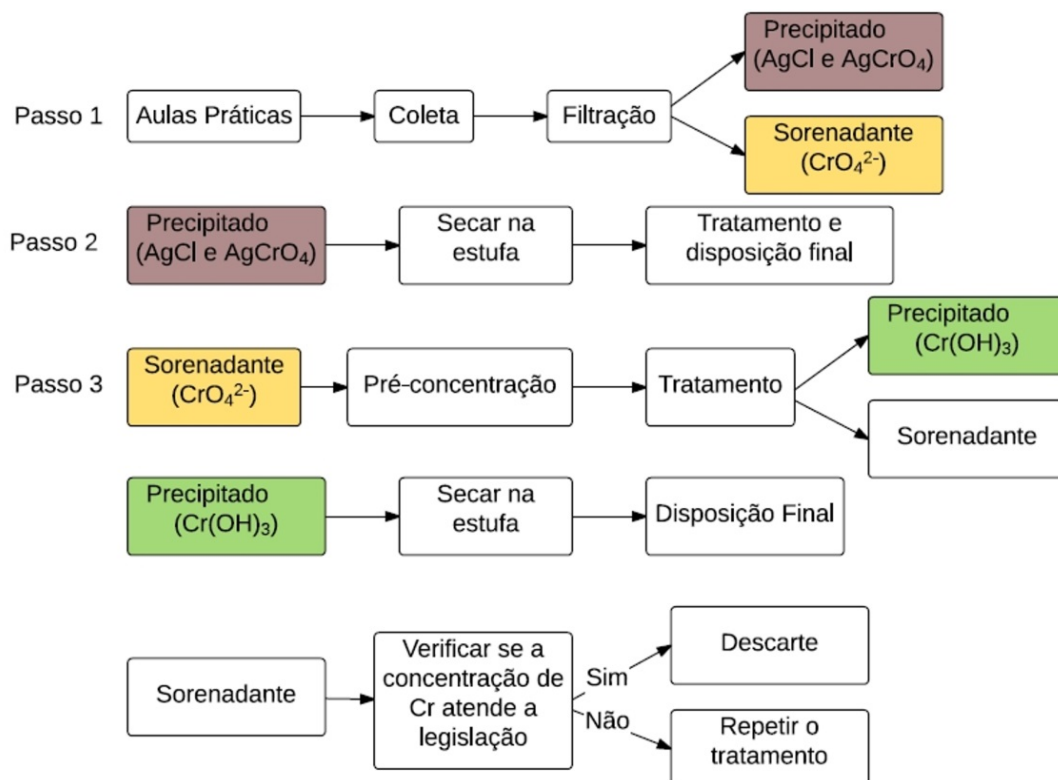


Figura 3. Fluxograma da gestão do resíduo do método de Mohr.



Figura 4. (a) precipitado pronto para ser imobilizado, (b) cápsula de PVC, (c) encerramento da cápsula de PVC no corpo de prova, (d) produto final.

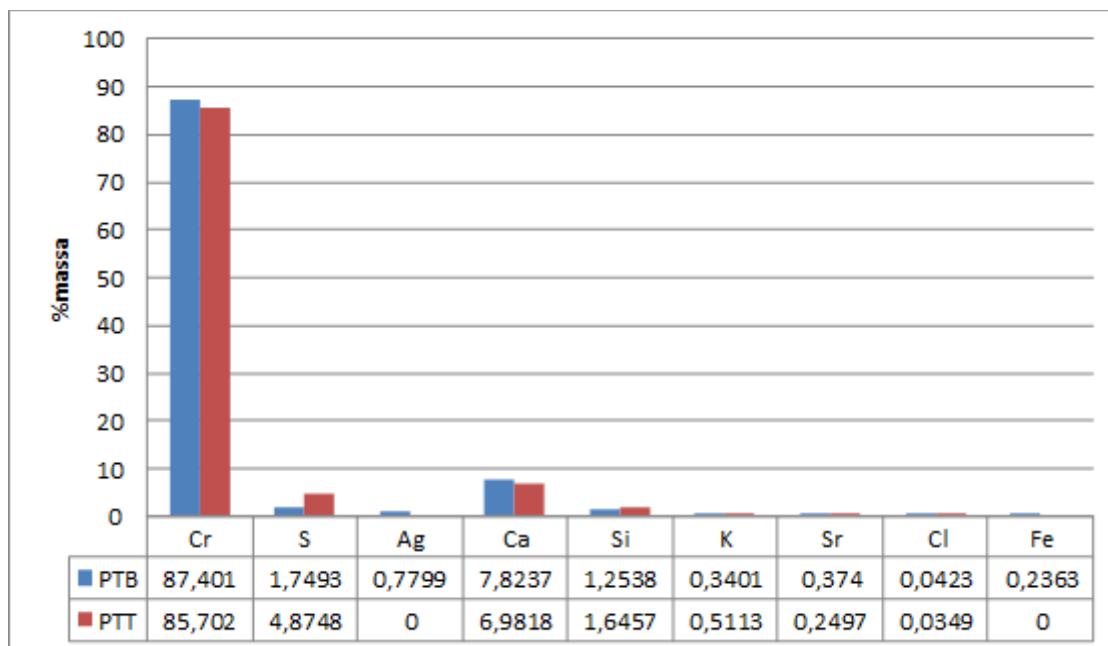


Figura 8. Distribuição da %massa no precipitado oriundo do tratamento utilizando bissulfito de sódio (azul) e tiosulfato de sódio (vermelho).



ESTUDO COMPARATIVO ENTRE METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DE DUREZA TOTAL EM MATRIZES AQUOSAS.

COMPARATIVE STUDY BETWEEN METHODOLOGIES USED FOR DETERMINATION OF THE TOTAL HARDNESS IN AQUEOUS MATRICES.



FERNANDES, Natasha L.^{1*}; BARRETO, Natacha M. B.²; MACHADO, Alessandro C.³; ROCHA, Genilda P.⁴.

^{1,2,3,4} Centro de Tecnologia SENAI Ambiental/ Sistema FIRJAN, Rua Morais e Silva, 53, bloco 09, cep: 20271-030, Rio de Janeiro – RJ, Brasil
(fone: +55 21 3978 6110; +55 21 3978 6112)

* *Natasha Leite Fernandes*
e-mail: *nfernandes@firjan.org.br*

Received 12 April 2015; received in revised form 30 June 2015; accepted 2 July 2015

RESUMO

A dureza afeta a qualidade da água, tornando-a indesejável ao consumo e inadequada à utilização em processos industriais. Este trabalho compara o método titulométrico com o método espectrométrico para determinação da dureza em matrizes aquosas, avaliando as vantagens e desvantagens da aplicação de cada um deles.

Palavras-chave: Dureza total, Espectrometria, Comparação de métodos.

ABSTRACT

Hardness affects the quality of water, making it unsuitable for human consumption and undesirable for the use in industrial processes. This paper compares the titrimetric method with the spectrometric method for the determination of hardness in aqueous matrices, evaluating the advantages and disadvantages of each application.

Keywords: Total Hardness, Spectrometry, Comparative Method.

INTRODUÇÃO

A dureza da água pode ser originada de forma natural (dissolução de rochas calcárias, ricas em cálcio e magnésio) ou de forma antropogênica (despejos industriais). Os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em condições de supersaturação reagem com os ânions da água formando precipitados. São os maiores contribuintes na dureza, principalmente quando associados aos carbonatos e/ou bicarbonatos. Desta forma, as águas subterrâneas apresentam dureza mais elevada do que as superficiais.

Este parâmetro é característico para o controle da qualidade de águas destinadas ao abastecimento doméstico e industrial. No âmbito

doméstico, não há evidências de problemas sanitários. Todavia, a elevada dureza pode afetar as propriedades organolépticas da água, tornando-a inadequada ao consumo humano; diminuir a formação de espuma, implicando em um consumo maior de xampus e sabões; pode causar efeitos laxativos em alguns casos. Na área industrial, as concentrações elevadas podem ocasionar incrustações nas tubulações de água quente, caldeiras e aquecedores, em função da precipitação dos cátions em altas temperaturas, podendo provocar explosões.

No Brasil, só há limite para dureza total em água destinada ao consumo humano, estabelecido pela Portaria MS 2914, de 12 de Dezembro de 2011, sendo o valor máximo

permitido de 500 mg/L. No entanto, é realizado o monitoramento frequente em águas para controle de processos, efluentes, águas residuais e caracterização de corpos d'água receptores (rios e lagos).

Visando a otimização das análises ambientais do laboratório do Centro de Tecnologia SENAI Ambiental, propusemos comparar duas metodologias para a determinação da dureza total em amostras aquosas: análise pelo método normalizado de titulação por complexação com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e análise de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), esta última, sendo metodologia já desenvolvida e validada pelo laboratório. Avaliar as vantagens e desvantagens na aplicabilidade desses métodos na rotina de trabalho do laboratório.

MATERIAL E MÉTODOS:

2.1. Método titulométrico (método 1)

O método utilizado é o *Standard Methods* 2340 C, que consiste em uma titulação complexométrica em meio tamponado, usando o EDTA como titulante e negro de eriocromo T, como indicador. O cálcio e o magnésio serão preferencialmente complexados. Depois que o EDTA tenha complexado todo o cálcio e magnésio, a solução se tornará azul, indicando a formação do complexo entre o indicador e o EDTA. Este é o ponto final da titulação.

2.2. Método espectrométrico (método 2)

O método para determinação de cálcio e magnésio tem como base no USEPA 200.7 (United States Environmental Protection Agency) e o *Standard Methods* 2340 B. Para esta metodologia, a dureza é determinada a partir da conversão do teor de cálcio e magnésio em carbonato de cálcio. A técnica de ICP-OES se baseia na medida de emissão de fótons proveniente do decaimento de átomos e íons excitados pelo argônio. A medida do comprimento de onda emitido possibilita a obtenção de dados qualitativos e a intensidade da radiação emitida permite a quantificação dos elementos químicos de interesse.

2.2.1 Preparo e leitura das amostras

As amostras límpidas são lidas diretamente no equipamento e as que apresentam particulados, são digeridas previamente, com ácido nítrico P.A à 80 °C por 2 horas.

A leitura das amostras é realizada segundo as condições descritas na Tabela 1.

2.2.2 Expressão dos resultados

$$\text{Dureza Total (CaCO}_3\text{)} = [(\text{Ca (mg/L)} \times 2,497) + [(\text{Mg (mg/L)} \times 4,118)] \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

2,497= fator de conversão de teor de cálcio em carbonato de cálcio

4,118= fator de conversão de teor de magnésio em carbonato de cálcio

Ca = Concentração de cálcio obtida em mg/L

Mg = Concentração de magnésio obtida em mg/L

2.3. Validação (método 2)

Foi realizada validação para o método 2, através da determinação de cálcio e magnésio, baseada no documento DOC-CGCRE-008

rev.04, do Inmetro, onde foram avaliados os seguintes parâmetros:

- Seletividade: testou-se a igualdade das inclinações das curvas analíticas com e sem matriz, aplicando-se o teste t student, com intervalo de 95% de confiança;
- Linearidade: fez-se um gráfico de resíduos da curva analítica sem matriz para verificar possíveis tendências e aplicou-se o teste de Cochran para avaliar a homocedasticidade da curva;
- Valores aberrantes: verificou-se a existência de valores aberrantes ao longo da faixa de trabalho, através do teste de Grubbs, para o nível de confiança de 95%;
- Limite de Quantificação (LQ): adotou-se o primeiro ponto da curva analítica para expressar o limite, calculando-se a repetibilidade e recuperação;
- Limite de Detecção (LD): para obtê-lo, dividiu-se o valor do LQ por 3;

- Recuperação: foi realizado um teste de recuperação do padrão, em triplicata. Calculou-se o erro, o erro médio e a recuperação da amostra analisada;
- Repetibilidade: foi calculado para três níveis de concentração da curva analítica, realizada em triplicata, a média, o desvio padrão e o desvio padrão relativo de cada concentração;
- Precisão intermediária entre analistas: dois analistas prepararam e analisaram um padrão dentro da faixa de trabalho, em triplicata. Calculou-se a média, o desvio padrão e a variância, comparando-se os resultados dos dois analistas através de teste F, com intervalo de 95% de confiança;
- Reprodutibilidade: verificou-se a reprodutibilidade mediante os resultados de participação de programa interlaboratorial.

Nota: Ao realizar a validação da metodologia de cálcio e magnésio, a de dureza total também é validada, uma vez que seu resultado é obtido por fator de conversão.

2.4. Comparação das Metodologias Estudadas

No estudo comparativo das metodologias, foram preparadas cinco replicatas de brancos fortificados de laboratório (BFL), com material de referência certificado de cálcio e magnésio (marca Sigma Aldrich), nas concentrações de 6,62 mg/L, 33,08 mg/L e 62,15 mg/L, a fim de serem analisadas em ambas as técnicas. Na avaliação da precisão entre os métodos estudados, foi utilizado o teste estatístico F de Snedecor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1. Validação (método 2)

Os resultados obtidos para os parâmetros de validação são demonstrados nas tabelas 2 e 3.

Através dos testes estatísticos, o método mostrou ser seletivo, comprovando que a matriz não interfere na concentração obtida. A faixa de trabalho apresentou linearidade satisfatória, livre de tendências e sem valores aberrantes. Todos

os níveis de concentração estudados apresentaram desvio padrão relativo menor que 10%, indicando boa repetibilidade entre as replicatas. As concentrações mantiveram recuperação aceitável, em torno de 2% de erro. Os limites de detecção e quantificação foram mais que satisfatórios, estando bem abaixo do limite estabelecido pela norma. Não houve variação entre os analistas, podendo a análise ser executada por ambos. O método apresentou excelente desempenho em todos os interlaboratoriais realizados, indicando proficiência ao ser comparado a outros laboratórios. Os resultados deverão ser apresentados de maneira concisa juntamente com uma breve discussão. Se possível, comparar os resultados no contexto de outros trabalhos já realizados e previsões teóricas.

3.2. Avaliação estatística para a comparação das metodologias estudadas.

Na Tabela 4, constam os dados obtidos para a avaliação da equivalência dos resultados.

Observou-se que, para a concentração de 6,62 mg/L, os resultados obtidos nos dois métodos não são estatisticamente iguais, uma vez que o $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o F_{tabelado} . Isto se deve a maior dispersão das replicatas do método titulométrico, em comparação ao método espectrométrico. Um fator de contribuição, é a variação de volume gasto de EDTA na titulação entre as replicatas de $\pm 0,01$ mL, acarretando em um desvio padrão de aproximadamente 0,10 mg/L, sendo crítico para concentrações mais baixas. Para os outros níveis de concentração mais altos, o desvio padrão não é crítico, apresentando equivalência entre os resultados.

O estudo comprovou as seguintes desvantagens para determinação de dureza total pela técnica de titulação:

1. Necessidade de grandes volumes de amostra, principalmente quando se quer atingir limites mais baixos;
2. Consumo elevado de reagentes;
3. Tempo de análise longo;
4. Limita-se a determinar a dureza total, necessitando de outro procedimento titulométrico para a determinação da dureza de cálcio e dureza de magnésio.

- Grande probabilidade de ocorrer erros relacionados aos materiais utilizados e, inclusive, do próprio analista.

Já a técnica espectrométrica, reverte todas essas desvantagens, além de proporcionar os resultados de dureza de cálcio e magnésio individualmente e com maior confiabilidade metrológica.

CONCLUSÕES:

De acordo com os testes realizados, pode-se considerar que a técnica por ICP-OES é aplicável à determinação de dureza total em matrizes aquosas. Para o laboratório do CTS Ambiental, que já realiza e mantém estrutura para análise de metais, a substituição da técnica titulométrica pela técnica espectrométrica demonstrou ser mais vantajosa, além de ter maior sensibilidade e quantificar simultaneamente o teor das durezas de cálcio e magnésio em um mesmo procedimento analítico.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao Sistema Firjan pelo estímulo à produção científica e a seus

colaboradores, além do apoio do projeto RESAG.

REFERÊNCIAS:

- EATON, A. D., CLESCERI, L. S., GREENBERG, A. E. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WEF. 22^a ed. 2012. Método: 2340B/2340C
- USEPA 200.7: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Waste by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
- INMETRO- Orientações sobre validação de métodos analíticos- DQO-CGCRE-008, revisão 04-Jul/2011.
- Ministério da Saúde. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano, Brasília, 2006, págs.49 - 50.
- Skoog, D.A; West, D.M; Holler, F.J. & Stanley, R.C. Fundamentos da Química Analítica, Tradução da 8^a edição norte americana. São Paulo, Ed. Thomson, 2007.
- BRASIL. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde.

Tabela 1. Condições de operação do ICP-OES marca Perkin Elmer, modelo Optima 4300 DV

Metal	Comprimento de Onda (nm)	Fluxo de Gás do Plasma (L/min)	Vista do Plasma
Cálcio	317.933	17	Axial
Magnésio	285.213	17	Axial

Tabela 3. Resultado de participações em programas interlaboratoriais de dureza total.

Mês/ano de Realização	Performance do Resultado Obtido	Z-Score
abr/14	Excelente	-0,433
abr/14	Excelente	-0,104
jun/14	Proficiente	0,16
jul/14	Proficiente	-1,13

Tabela 2 . Resultados da validação da Dureza Total pelo método espectrométrico (método 2)

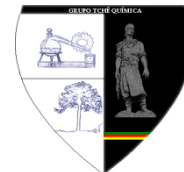
Parâmetros	Cálcio	Magnésio
Seletividade	$T_{\text{calc}} < T_{\text{tab}}$ (1,698 < 2,055)	$T_{\text{calc}} < T_{\text{tab}}$ (0,311 < 2,055)
Linearidade (R^2)	0,99964	0,99971
Linearidade	$C_{\text{calc}} < C_{\text{tab}}$ (0,470 < 0,684)	$C_{\text{calc}} < C_{\text{tab}}$ (0,577 < 0,684)
Valor Aberrante	$G_{\text{calc}} < G_{\text{tab}}$ (1,154 < 1,156)	$G_{\text{calc}} < G_{\text{tab}}$ (1,135 < 1,156)
Repetibilidade (DPR %)	0,93 %	0,88 %
Precisão Intermediária	$F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ (2,009 < 19)	$F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ (0,588 < 19)
Recuperação (%)	100,06 %	98,43 %
Limite de detecção	0,30 mg/L	0,30 mg/L
Limite de quantificação	1,00 mg/L	1,00 mg/L

Tabela 4. Dados para avaliação da equivalência dos resultados.

Concentração Nominal (mg/L)	Método 1 (mg/L)	Método 2 (mg/L)	F_{cal}	F_{tab}
6,62	6,44	6,33	9,98	4,28
	6,44	6,37		
	6,35	6,39		
	6,25	6,39		
	6,25	6,40		
33,08	32,39	33,96	1,57	4,28
	32,58	34,47		
	31,91	34,13		
	32,01	33,99		
	32,20	33,97		
66,15	63,35	67,29	3,71	4,28
	63,35	67,92		
	63,35	67,41		
	62,88	67,97		
	63,16	67,06		



AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DOS IMPACTOS DA MINERAÇÃO NO ECOSSISTEMA AQUÁTICO DA BACIA DO RIBEIRÃO MACACOS, MG



ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION OF MINING IMPACTS ON AQUATIC ECOSYSTEM OF BASIN RIBEIRÃO MONKEYS, MG

MARIA, Marina A.^{1*}; SIUVES, Cláudia L. F.²; FERREIRA, Helena L. M.³; CASTRO, Paulo de T. A.⁴; JUNIOR, Hermínio A. N.⁵

^{1,2,3} Instituto Senai de Tecnologia em Meio Ambiente Centro de Inovação e Tecnologia SENAI FIEMG – CITSF, Avenida José Cândido da Silveira, 2000, Cep 31035-536, Belo Horizonte - MG, Brasil
(fone: +55 31 3489 2000 fax: +55 31 3489 2200)

^{4,5} Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Rua Costa Sena, 171, Cep 35400-000, Ouro Preto - MG, Brasil
(fone: +55 31 3559 1602 fax: +55 31 3559 1600)

* Autor correspondente, e-mail: mamaria@fiemg.com.br

Received 10 February 2015; received in revised form 12 February 2015; accepted 04 May 2015

RESUMO

A mineração, assim como outras alterações antrópicas podem gerar grandes impactos ambientais, alterando as características prístinas de diferentes biomas. Conhecer e compreender os seus potenciais efeitos auxilia na proposição de ações de controle e proteção dos recursos ambientais, em especial, dos ecossistemas aquáticos. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito ecotoxicológico causado pelos impactos ambientais da mineração na bacia hidrográfica do ribeirão Macacos, no âmbito água e sedimento, somado à estudos físico-químicos convencionais e quantificação de metais em diferentes sazonalidades avaliadas em duas coletas. A bacia apresentou graves indícios de degradação. Os parâmetros convencionais ainda não estão substancialmente alterados, assim como não apresenta ecotoxicidade aguda na água. No entanto o sedimento já se encontra com uma elevada concentração de diferentes metais, assim como efeitos ecotoxicológicos crônicos. A ocorrência desses eventos crônica, mesmo diante de resultados físico-químicos normais, mostra a importância desses estudos tanto na água quanto no sedimento. As diferenças dos resultados obtidos nas duas campanhas demonstraram que a sazonalidade influenciou a disponibilidade da matéria orgânica do sedimento e/ou carrou por lixiviação.

Palavras-chave: *Sedimento, água, ciclagem de contaminantes, efeito crônico, efeito agudo.*

ABSTRACT

Mining, as well as other anthropogenic changes can have big environmental impacts by changing the pristine characteristics of different biomes. Know and understand their potential effects assists in proposing actions to control and protection of environmental resources, especially of aquatic ecosystems. The objective of this study was to evaluate the ecotoxicological effect caused by the environmental impacts of mining in the river watershed Monkeys, under water and sediment, added to the physical-chemical studies conventional and quantification of metals in different seasons evaluated in two collections. The basin had severe degradation of evidence. Conventional parameters are not substantially altered, and no acute ecotoxicity in water. However the pellet is already at a high concentration of various metals, as well as chronic ecotoxicological effects. The occurrence of these chronic events, even in the face of normal physical-chemical results, shows the importance of these studies both in the water and sediment. The differences in the results of the two campaigns showed that the seasonally influenced the availability of organic matter in the sediment and / or adduced by leaching.

Keywords: *Sediment, water, cycling of contaminants, chronic effect, acute effect.*

INTRODUÇÃO

O presente estudo foi realizado na bacia do Ribeirão Macacos, município de Nova Lima, MG onde a mineração é a principal atividade econômica e está presente na região há mais de 40 anos. Esta atividade tem sido uma das principais responsáveis pelo assoreamento dos cursos de água que compõem a bacia. Porém, outros fatores de pressão ambiental também predominam, tais como esgotamento sanitário e erosões.

Este trabalho realizou a avaliação ecotoxicológica da água e sedimento de diferentes cursos d'água da bacia do Ribeirão Macacos, associada a caracterização físico-química convencional. A avaliação da ecotoxicidade em sedimento é importante por determinar se os compostos presentes nele podem ser prejudiciais aos organismos vivos tanto bentônicos, quanto os presentes na coluna d'água, uma vez que esses contaminantes podem ser liberados do sedimento e resolubilizados a qualquer momento.

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Caracterização da área de estudo

A bacia do ribeirão Macacos possui uma área de 135,5 Km² e insere-se no município de Nova Lima. Suas nascentes surgem na Serra da Calçada e seus principais tributários da margem esquerda são: córrego dos Fechos (ou Fundo), Tamanduá, Taquaras, Gordura, Pai Coelho, do Moinho; e na margem direita tem-se: córrego Marumbé, Vieira, Pau de Rolha e Boiadeiros. A bacia do ribeirão Macacos encontra-se sobre rochas dos supergrupo Minas (em sua maior parte) e sobre o supergrupo Rio das Velhas. Suas cabeceiras drenam os quartzitos da Formação Moeda e os Itabiritos Formação Cauê [1].

A Bacia do Ribeirão Macacos está inserida entre áreas de preservação ambiental, como a APE de Fechos. No município de Nova Lima localiza-se a Área de Preservação Mata do Faria - com 76 ha. Os mananciais de água da bacia do Ribeirão Macacos abastecem Belo Horizonte. A vegetação da região é de transição de mata atlântica e cerrado, sendo a principal atividade a mineração de médio e grande porte e é também ocupada por condomínios residenciais e sítios.

2.2 Estabelecimento da rede de amostragem

Foram selecionados quinze sítios para realizar a caracterização da qualidade ecológica dos ambientes fluviais da bacia em estudo (Tabela 1). Esses sítios foram agrupados em sete bacias.

Foram realizadas duas campanhas de coleta. A primeira abrangeu o período de 27 de outubro a 28 de novembro de 2008 (transição entre o período seco e chuvoso) e a segunda de 4 a 31 de março de 2009 (período chuvoso).

2.3 Caracterização das águas e sedimentos

Em termos da qualidade físico-química das águas foram feitas medições instantâneas da temperatura, condutividade elétrica, pH e turbidez utilizando o aparelho portátil de medições com sonda multiparâmetro HORIBA U – 10.

Foram também coletadas amostras de água para execução dos seguintes ensaios e testes em laboratório: determinação da concentração do oxigênio dissolvido, demanda química de oxigênio, nitrogênio amoniacal, turbidez; teste de toxicidade aguda (organismo teste - *Daphnia similis*) e teste de toxicidade crônica (organismo teste *Ceriodaphnia dubia*).

As amostras foram coletadas a uma profundidade média de 20 cm da lâmina de água, preservadas e acondicionadas segundo as técnicas e métodos descritos em APHA (2005) [2]. Em laboratório, os ensaios foram realizados segundo APHA (2005) para os físico-químicos e segundo ABNT para ecotoxicológicos, sendo a NBR 12713 e 13373, respectivamente [3 e 4].

Os testes de toxicidade aguda foram feitos com diluição, podendo apresentar resultados quantitativos, expressos como CE50 (concentração efetiva mediana). Já os testes crônicos foram realizados sem diluição das amostras apresentando resultados qualitativos expressos como “Efeito crônico” ou “Não tóxico”.

Amostras de águas e de sedimentos foram coletadas durante as campanhas com objetivo de analisar os metais presentes e a ecotoxicidade. Para quantificação de metais, foi utilizado o ICP-AES, analisadas nos laboratórios da UFOP/DEGEO. Para os ensaios ecotoxicológicos foi utilizado o solubilizado do sedimento, que é uma fração extraída do sedimento após a mistura de uma parte do

sedimento à quatro partes de água de cultivo, submetida a 24hs de agitação, com posterior 12 hs de repouso para decantação, utilizando o sobrenadante para a realização dos ensaios.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Com exceção do ponto MF02, da bacia do córrego Fechos, as análises físico-químicas convencionais não apresentaram nenhum valor extremo, sendo os demais condizentes com valores normais de águas superficiais. As alterações do ponto MF02 só ocorreram na primeira campanha, podendo ter ocorrido a coleta no momento de algum aporte de carga orgânica da ETE COPASA (Tabela 2).

A ecotoxicidade aguda não foi representativa uma vez que ocorreram apenas dois eventos com CE50 superior a 90%, sendo um efeito muito baixo. Já os efeitos crônicos foram vários, tanto na água, quanto no sedimento, assim como nas duas coletas. Isso mostra a importância dos testes crônicos, pois muitas vezes os efeitos só podem ser percebidos após um período maior de exposição (tabela 3).

Os resultados dos testes de ecotoxicidade crônica representaram de forma fiel a atuação do sedimento como fonte e sumidouro de contaminantes. Pode-se observar que o efeito crônico só é observado em uma das tipologias amostrais, de forma que quando ocorre na água, não ocorre no sedimento e vice-versa, o que pode ser comprovado pela correlação inversa apresentada no teste estatístico de Spearman. Isso mostra que hora os contaminantes podem estar solubilizados na água e em outros momentos adsorvidos ou precipitados no sedimento.

Também é possível observar uma frequência muito maior de eventos crônicos no sedimento da primeira campanha, do que na segunda, o que pode ter ocorrido pelos eventos de chuva da segunda campanha, que deve ter aumentado a acidez da coluna d'água, aumentando a remoção de metais do sedimento, assim como a solubilização de carbonatos e hidróxidos, modificando o processo de dessorção de cátions metálicos complexados por matéria orgânica, devido à competição desses cátions com íons H⁺. Esse processo pode ocorrer logo após as chuvas, que no geral são ácidas, reduzindo a ecotoxicidade do sedimento.

A quantificação de metais, só foi realizada no sedimento, de forma que não é possível avaliar a real distribuição dos mesmos na coluna d'água, mas foi importante por confirmar a presença de uma gama elevada de elementos, quase todos em concentrações bastante elevadas. A quantificação foi realizada nas amostras coletadas na segunda campanha, de forma que os valores poderiam ser ainda mais elevados na primeira campanha.

Não existe nenhuma legislação que trate de valores de referência para qualidade de sedimento, por isso utilizou-se para referência de alguns elementos, a resolução CONAMA/2004, que dá valores orientadores de metais em material a ser dragado em águas brasileiras. Os valores quantificados chegam a ser mais elevados que os valores permitidos para a disposição, estipulados na resolução [5].

A Tabela 4 apresenta valores da média de concentração para cada metal, na bacia do ribeirão Macacos como um todo, por isso foi acrescido dos valores de coeficiente de variação, para se ter uma noção da variação entre os pontos amostrados.

Foram realizadas análises estatísticas a fim de observar a ocorrência de diferenças entre as sete bacias monitoradas e entre as campanhas de amostragem. Como o número amostral foi relativamente baixo e alguns dos dados não apresentaram distribuição normal, optou-se pela utilização de estatística não paramétrica, que é a mais robusta para esses casos.

A análise estatística confirmou a não ocorrência de diferenças significativas entre as bacias para nenhum dos parâmetros na primeira, nem na segunda campanha. Ao juntar os dados das duas campanhas houve diferença significativa para condutividade, que foi confirmada pelo teste de comparações múltiplas que identificou o córrego Fechos com valores significativamente maiores que o córrego Marumbé. Isso provavelmente devido a amostragem com valores elevados da primeira campanha de Fechos, sem maiores intervenientes.

Ao comparar as campanhas surgem mais algumas diferenças significativas, sendo os valores de OD e DQO significativamente menores na 1ª campanha que na 2ª campanha, enquanto que a ecotoxicidade crônica do

sedimento foi significativamente maior na 1ª campanha. Esses resultados dizem muito, pois a tendência é que a chuva da segunda campanha eleve o OD e a DQO, por disponibilizar a matéria orgânica do sedimento, assim como o carreamento pela lixiviação. Assim como esses mesmos fatores levam a redução da toxicidade no sedimento (tabela 5).

Ainda foram realizados alguns testes de estatística multivariada para avaliar a similaridade entre os grupos e finalizar o raciocínio. A figura 1 mostra a similaridade entre as bacias através de um cluster e uma análise de componentes principais (ACP). Ambos ilustram a formação de três grupos, sendo um com os córregos Tamanduá, Mutuca e Gordura, outro com os córregos Boiadeiros, Marumbé e pouco afastado o ribeirão Macacos, e o terceiro seria o córrego Fechos, com a maior diferença entre todos. Se buscarmos na Tabela 1, podemos observar que o primeiro agrupamento citado, parece apresentar menos influência, tanto de mineração, quanto de carga orgânica, já o segundo, é o que apresenta maior número de pontos e todos com influência direta ou indireta de mineração e o córrego Fechos é a única bacia com a presença de ETE.

Para finalizar, também foi realizada uma ACP para a totalidade dos parâmetros monitorados, o que torna possível a visualização de conclusões já realizadas anteriormente, como a oposição da ecotoxicidade crônica para água e sedimento, assim como a aposição do OD ao grupo: DQO, turbidez, condutividade e nitrogênio amoniacal (Figura 2).

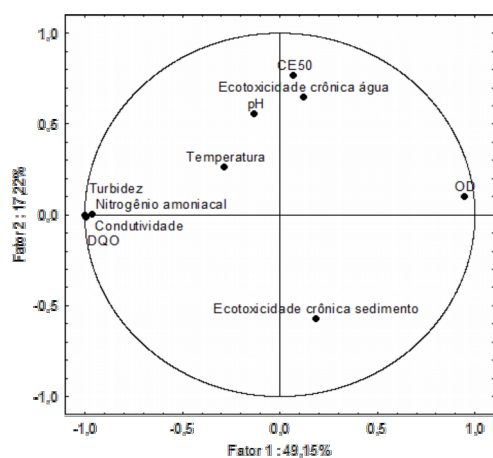


Figura 1. Análise de componentes principais dos parâmetros monitorados

CONCLUSÕES:

A bacia hidrográfica do ribeirão Macacos já apresenta graves indícios silenciosos de degradação. Os parâmetros convencionais ainda não estão substancialmente alterados, assim como não apresenta ecotoxicidade aguda na água, nem no sedimento, no entanto o sedimento já se encontra com uma elevada concentração de diferentes metais, assim como apresentou efeitos crônicos em diversos pontos e momentos do monitoramento.

As análises físico-químicas convencionais apresentaram valores condizentes com valores normais de águas superficiais, porém quase todos os pontos apresentaram eventos de ecotoxicidade. Este fato mostra a importância dos estudos ecotoxicológicos que evidenciam o comportamento e as transformações das substâncias químicas no meio ambiente, assim como os seus efeitos sobre os organismos que vivem nos ecossistemas aquáticos e terrestres. Os estudos ecotoxicológicos apresentam abordagens integradas dos efeitos de poluentes, levando em consideração a resposta da comunidade biológica.

É importante ressaltar a importância da realização de testes ecotoxicológicos em diferentes tipologias amostrais, como foi o caso da água e do sedimento que apresentaram respostas diferentes nas duas campanhas realizadas. Este fato pode estar relacionado à sazonalidade que pode influenciar a disponibilidade da matéria orgânica do sedimento e/ou carreamento por lixiviação.

Os resultados mostram que a ciclagem dos contaminantes ocorre constantemente acarretando diversas mudanças físico-químicas e diferentes formas de compartimentação de poluentes, o que permite que afete a organismos de todo o ecossistema aquático, sendo ele bentônico, nectônico ou planctônico. Lembrando que além dos efeitos tóxicos diretos causados aos organismos, pode haver também o acúmulo e magnificação desses elementos nos organismos vivos e na cadeia alimentar, o que pode levar a consequências maiores, tanto de alteração da comunidade aquática, quanto da contaminação de seres humanos pela ingestão

de alimentos, ou até mesmo de água contaminada por metais.

Sugere-se que trabalhos nessa linha, sejam complementados pela quantificação de metais também nas amostras de água, assim como realização de medidas físico-químicas in loco, também no sedimento, além de estudos de granulometria do sedimento e de acúmulo e biomagnificação em peixes.

AGRADECIMENTOS:

Agradecimentos à Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP); à Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC); à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERÊNCIAS:

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 12713: Ecotoxicologia aquática -

- Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2006.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 13373: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2006. 15 p.
3. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE nº 344. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências, de 25 de março de 2004.
4. DOOR II, J.V.N. Physiographic, stratigraphic and structural development of the. Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Washington: DNPM/USGS, 1969.
5. STANDARD methods for the examination of water and wastewater (SM) 21 ed. Washington: APHA, AWWA, WEF, 2005. 1v.

Tabela 1. Resultados estatísticos

Parâmetros	Kruskal-wallis "p"			Entrecampanhas Mann-Whitney "p"
	Entrebacias 1ª campanha	Entrebacias 2ª campanha	Entrebacias Geral	
OD	0,42	0,74	0,58	0,01
DQO	0,49	0,54	0,74	0,02
Ecotoxicidade crônica água	0,43	0,12	0,20	1,00
Nitrogênio Amoniacal	0,85	0,30	0,44	0,38
Turbidez	0,43	0,43	0,20	0,68
Temperatura da água	0,55	0,24	0,19	0,16
Condutividade elétrica	0,18	0,24	0,00	0,57
pH	0,43	0,68	0,75	0,95
Ecotoxicidade crônica sedimento	1,00	0,39	0,63	0,01



ÁCIDOS E BASES: DESENVOLVIMENTO DE UMA SEQUÊNCIA DIDÁTICA PARA O ENSINO DE QUÍMICA



ACIDS AND BASES: DEVELOPMENT OF A SEQUENCE TEACHING FOR CHEMICAL TEACHING

DA COSTA, Maria Aparecida^{1*}

¹ Bolsista no Programa Institucional de Bolsa de Iniciação a Docência – PIBID/CAPES e Discente do Curso de Licenciatura em Química no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Itumbiara, Av Furnas, 55, cep 75524-010, Itumbiara – GO, Brasil
(fone: +55 64 21035600)

* Autor correspondente
e-mail: expedito191@hotmail.com

Received 1 March 2015; received in revised form 22 July 2015; accepted 24 August 2015

RESUMO

É muito importante que os conteúdos químicos estejam relacionados com o cotidiano do aluno de modo que favoreça a compreensão do contexto social em que eles estão inseridos. Para que isso ocorra o professor pode se apropriar da elaboração de sequências didáticas para auxiliá-lo na escolha dos melhores recursos didáticos-pedagógicos a serem trabalhados em sala de aula, como jogos, experimentos e atividades que favoreçam a contextualização dos conteúdos. Ao buscar trabalhar dessa maneira os conteúdos, a partir da elaboração de sequências didáticas, essas contribuirão para despertar a curiosidade, motivação e participação dos alunos durante as aulas e favorecendo o processo ensino e aprendizagem. Nessa perspectiva o presente artigo teve como foco a elaboração de uma sequência didática para o conteúdo químico ácido e base, em que a partir dessa o professor pode trabalhar em sala de aula diversos recursos didáticos para o conteúdo aqui proposto. No entanto foram elaborados métodos diferenciados para ministrar o conteúdo químico ácido e base, utilizando assim, a experimentação, a confecção de um jogo e uma abordagem contextualizada. A escolha da metodologia aqui apresentada se deu com o intuito de que, a partir de sua utilização esta possa favorecer um melhor aproveitamento do conteúdo por parte dos alunos e que eles possam compreender melhor o conteúdo e a relação da química com o seu contexto social.

Palavras-chave: *Experimentação, Jogos, Contextualização.*

ABSTRACT

It is very important that the chemical contents are related to the daily life of the student in order to favor the understanding of the social context in which they are inserted. For this to occur the teacher can appropriate the elaboration of didactic sequences to assist you in choosing the best teaching-learning resources to be worked in the classroom, such as games, experiments and activities that favor the contextualization of the contents. In seeking work in this way the contents, from the elaboration of didactic sequences, these will contribute to arouse curiosity, motivation and participation of students in class and encouraging the teaching and learning process. From this perspective the present article focused on the development of a didactic sequence for the chemical content acid, where from that the teacher can work in the classroom various teaching resources for the content herein. However they were developed different methods to teach the chemical content acid and base, using so experimentation, making a game and a contextualized approach. The choice of the methodology presented here it was with the intention that, from this use can encourage a better use of the content by the students and that they can better understand the content and the relationship of chemistry with your social context.

Keywords: *Experimentation, Games, Contextualization.*

INTRODUÇÃO

A forma como os conteúdos são ministrados em sala de aula, é um dos motivos que podem influenciar para a motivação ou desmotivação dos alunos, pois a quantidade excessiva de conteúdos, muitas vezes abstratos ou ensinados de maneira confusa, colabora com os fatores que desmotivam o estudo da química (CARDOSO e COLINVAUX, 2000).

Ao pensarmos no ensino de química, é importante refletirmos em torno de como tem sido trabalhada a química em sala de aula, quais os recursos pedagógicos que o professor tem buscado inserir para tentar despertar no aluno o interesse pela química e relacioná-la com o contexto social do aluno, para que assim favoreça o processo de ensino e aprendizagem.

Atualmente, ao analisarmos diversos trabalhos realizados na área do ensino de química, nota-se que muitas vezes os alunos apresentam grande dificuldade na disciplina de química. Essa disciplina, quando trabalhada de forma de tradicional, sem o apoio de recursos pedagógicos para ministrar os conteúdos, acaba contribuindo para essa dificuldade apresentada pelos alunos.

Sendo assim, Soares *et al.*, (2003), propõem o desenvolvimento de estratégias modernas e simples, utilizando experimentos, atividades lúdicas ou jogos e recursos didáticos que contribuam para a dinamização no ensino de química. Diante dessa afirmação, é necessário que o professor esteja sempre disposto a buscar meios alternativos para dinamizar suas aulas, contribuindo assim para que os alunos tenham uma melhor compreensão dos conteúdos estudados.

Nessa perspectiva, um dos meios alternativos em que o professor pode recorrer para tornar sua aula mais atraente e motivar os alunos para o conteúdo proposto é o jogo, que pode ser criado pelo próprio professor ou até mesmo utilizar jogos que já foram desenvolvidos.

Os jogos são indicados como um tipo de recurso didático que pode ser utilizado em momentos distintos, como na apresentação de um novo conteúdo, ilustração de aspectos relevantes ao conteúdo, revisão ou síntese de conceitos importantes e avaliação de conteúdos já desenvolvidos (CUNHA, 2004).

Segundo Miranda (2001), mediante a

utilização do jogo didático, vários objetivos pode ser atingidos, relacionados à cognição (desenvolvimento da inteligência e da personalidade, fundamentais para a construção de conhecimentos); afeição (desenvolvimento da sensibilidade e da estima e atuação no sentido de estreitar laços de amizade e afetividade); socialização (simulação de vida em grupo); motivação (envolvimento da ação, do desafio e mobilização da curiosidade) e criatividade.

Outra forma de promover uma melhor compreensão dos conteúdos por parte dos alunos e atrair a atenção para os temas que estão sendo estudados é utilizando a experimentação, pois esta permite ao aluno relacionar a teoria à prática. Nesse sentido, no ensino de química a experimentação pode ser uma estratégia eficiente para a criação de problemas reais e que permitam a contextualização dos conteúdos e o estímulo de questionamentos para a investigação.

A experimentação tende a despertar nos alunos, um forte interesse pelos conteúdos devido seu caráter motivador, lúdico, essencialmente vinculado aos sentidos, pois os alunos são envolvidos através de aspectos visuais como cores, texturas e odores o que faz estreitar o elo entre a motivação e a aprendizagem (BENITE *et al.*, 2009).

Espera-se então que o envolvimento dos alunos seja maior e leve a evoluções em termos conceituais. Segundo Machado *et al.*, (1999), professores que partiram das reflexões feitas sobre suas vivências em sala de aula, concluíram que a experimentação é uma ferramenta que pode ter grande contribuição na explicitação, problematização e discussão dos conceitos com os alunos, criando condições favoráveis à interação e intervenção pedagógica do professor.

Para Abraham *et al.*, (1997), o ensino de química centrado nos conceitos científicos, sem incluir situações reais, torna-se pouco motivador para o aluno. A atividade experimental no ensino da química é uma importante ferramenta pedagógica, apropriada para despertar o interesse dos alunos, cativá-los para os temas propostos pelos professores e ampliar a capacidade para o aprendizado.

Além da experimentação e do desenvolvimento de jogos/atividades lúdicas é muito impor-

tante que o professor trabalhe os conteúdos de forma contextualizada, relacionando com o cotidiano do aluno de modo que ele reflita sobre a influência do conceito químico com o contexto social em que ele está inserido e não somente sua exemplificação.

A aprendizagem por meio da contextualização envolve o estudo de conceitos químicos presentes no cotidiano, permitindo ao aluno construir e reconstruir conhecimentos que os ajudarão a terem uma leitura crítica do mundo físico, possibilitando tomar decisões fundamentadas em conhecimentos científicos, promovendo o exercício da cidadania (BRASIL, 1999).

Zabala (1998), argumenta que o ensino de química deve possibilitar ao aluno o seu envolvimento numa visão crítica do mundo que o cerca, podendo ainda analisar, compreender e utilizar este conhecimento para reconhecer a química como parte integrante de nossas vidas, sendo, assim, a melhor maneira de atrair a atenção dos alunos.

Os PCNEM (BRASIL, 1999) propõem que a contextualização dos conteúdos a serem apreendidos é um importante recurso para “retirar o aluno da condição de espectador passivo” e para *“tornar a aprendizagem significativa ao associá-la com experiências da vida cotidiana ou com os conhecimentos adquiridos espontaneamente”*.

Montenegro (2008) argumenta que “na escola brasileira, o ensino de ciências tem sido tradicionalmente livresco e descontextualizado, levando o aluno a decorar, sem compreender os conceitos e a aplicabilidade do que se é estudado”.

Sendo assim, é necessário que a contextualização esteja centrada na abordagem de temas sociais, onde são trabalhadas a integração de conceitos científicos e a discussão dos aspectos sociais, para que o aluno entenda o contexto em que está inserido, e sendo assim, exigindo deste um posicionamento crítico quanto sua solução.

Ao se trabalhar de forma contextualizada determinado conteúdo químico, o professor torna possível uma melhor reflexão do aluno para com o contexto social em que ele está inserido. Acredita-se, assim como Kishimoto (1996), que o professor deve rever a utilização de propostas peda-

gógicas passando a adotar em sua prática aquelas que atuem nos componentes internos da aprendizagem, já que estes não podem ser ignorados quando o objetivo é a apropriação de conhecimentos por parte do aluno.

Nesse sentido o presente artigo teve como proposta, a elaboração de uma sequência didática para o conteúdo químico ácido e base, utilizando diversos recursos didáticos, desde seu conceito histórico até sua aplicação no cotidiano, trabalhando com experimento para que o aluno possa compreender a teoria na prática e também de forma contextualizada indicando sua relação com o meio social.

Nesse contexto a sequência didática contribui para que o professor reflita em simplesmente deixar de transmitir conhecimento para assumir o papel de criador de situações estimulantes, para si próprio e seus alunos (LEAL, 2013).

De acordo com Zabala (1998), a motivação para a aprendizagem não provém da sequência didática em si, mas do modo como ela está sendo trabalhada. A maneira de apresentá-la e o tipo de atividade estabelecida pelo professor e o aluno, os exemplos utilizados, o grau de identificação dos conteúdos são maneiras que o professor pode utilizar para despertar a motivação pela aprendizagem no aluno.

Portanto, espera-se que o professor ao se apropriar de tais recursos possa desenvolver sua aula de forma a atrair e estimular o aluno para o conteúdo químico proposto, gerando assim uma maior participação e uma aprendizagem mais significativa e ao mesmo tempo promover aos alunos uma melhor leitura do mundo e do contexto social em que estão inseridos.

DESENVOLVIMENTO

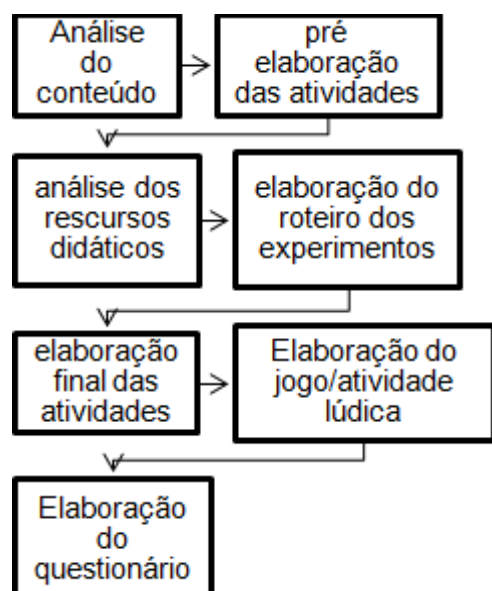
Para a elaboração da sequência didática aqui proposta, foram realizados diversos estudos através de pesquisas bibliográficas, tendo como base uma consulta de fontes secundárias relativas ao conteúdo químico ácido e base escolhido, tais como livros didáticos, artigos científicos e monografias.

A proposta da sequência didática descrita é que ela seja utilizada em turmas de 2º ano do ensino médio, em escolas públicas da rede estadual do município de Itumbiara-GO e até

mesmo em outras instituições de ensino de outras cidades. Para se tornar produtiva a aplicação dos conteúdos serão utilizados diversos recursos didáticos, tais como, texto, experimentos e jogos/atividades lúdicas. Para seguir corretamente sua abordagem didática, foi utilizado o livro de química do segundo ano do ensino médio, Ricardo Feltre Volume. 2, em que traz a sequência dos temas abordado a partir do conteúdo ácido e base.

Após a aplicação dessa sequência didática será aplicado aos alunos um questionário, que buscará diagnosticar se as atividades realizadas contribuíram para uma melhor compreensão do conteúdo ministrado. Para elucidar melhor essa proposta foi criado o Cronograma 1 para discutir a respeito das atividades a serem desenvolvidas antes de sua aplicação, para determinar sua viabilidade.

Cronograma 1: Roteiro para elaboração das sequências didática.



O cronograma criado serviu como suporte para organização das etapas da sequência didática, procurando a forma adequada de relacionar as atividades com os conteúdos e os recursos necessários. Ressalta-se ainda que a sequência didática elaborada levará em torno de quatro aulas de 50 minutos para sua realização.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tópicos que serão utilizados para o conteúdo químico ácido e base tem a sequência elucidado no Quadro 1 de acordo com o livro didático Ricardo Feltre Volume 2, de química do ensino médio do segundo ano.

Quadro 1. Descrição do conteúdo químico ácido e base.

Questões abordadas
Conceito ácido e base
Acidez e pH
Ação dos ácidos e das bases
A teoria de Arrhenius
A teoria de Bronsted–Lowry
A teoria de Lewis
Nomenclatura

Fonte livro de Química Ricardo Feltre, Volume 2.

Para tanto, cada tópico que será trabalhado em cada aula foi desenvolvido uma abordagem com metodologias diferenciadas entre si. O Quadro 2 demonstra como será trabalhado cada conteúdo nessa sequência didática de tema por aula e os recursos didáticos que serão utilizados.

Quadro 2. Metodologia prevista para cada tema.

Tema/Aula	Recursos
Conceito ácido e base, A teoria de Arrhenius, Bronsted–Lowry e Lewis	Aula expositiva com recursos audiovisuais.
Acidez, basicidade e pH	Realização de experimento simples
Ação dos ácidos e das bases	Realização de experimentos
Nomenclatura de ácido e base	Utilização de jogo/atividade lúdica.
Chuva ácida	Estudo de Texto e experimento

Autora

Como foram apresentados no Quadro 2 os recursos didáticos a serem utilizados, nota-se a utilização dos experimentos e atividades envolvendo jogos/atividades lúdicas, o que contribui para atrair os alunos de maneira efetiva, gerando assim sua participação e interação na

realização das atividades, promovendo também a interação entre professor-aluno e aluno-aluno, o que contribui para uma melhor compreensão do conteúdo. A seguir descreve-se como proceder em cada aula com a sequência didática elaborada.

3.1 Aula I – Aula teórica expositiva

Na primeira aula, o professor poderá introduzir na sala de aula o marco histórico a respeito dos ácidos e das bases, de como ocorreu sua descoberta e quais químicos contribuíram para tal. Poderá ser abordado ainda a respeito da origem da palavra ácido e base, apresentar a escala de pH aos alunos e explicar como funciona, explicando sobre os indicadores ácidos e bases.

A partir disso o professor pode trabalhar as definições de ácido e base propostas por Arrhenius, Bronsted Lowry e Lewis descritas no Quadro 3.

Quadro 3. Definição para ácido e base.

Teoria	Ácido	Base
Arrhenius	Ácido é toda substância que em água libera íons H^+	Base é toda substância que em água libera íons OH^-
Bronsted–Lowry	Ácido é toda substância que pode doar prótons	Base é toda substância que pode receber prótons
Lewis	Ácidas são espécies capazes de receber pares de elétrons	Bases são espécies capazes de receber doar de elétrons

Fonte. Livro de Química. V. 2. Ricardo Feltre

Diante dessas definições o professor pode dar continuidade ao conteúdo explicando sobre as teorias, diferenciando-as e falando aos alunos qual teoria é aceita hoje no mundo da química, sendo a teoria mais abrangente a de Lewis.

3.2 Aula II – Experimentos

Na segunda aula, em que o professor trabalhará com os experimentos, deve-se proceder da seguinte maneira. Durante a realização do experimento previsto, os alunos podem confeccionar seu próprio indicador ácido e base a partir do repolho roxo. O roteiro de

como proceder para fabricar o indicador ácido e base a partir do repolho roxo, bem como os materiais que são utilizados e os procedimentos a serem seguidos está descrito no Quadro 4.

Quadro 4. Indicador com repolho roxo.

Materiais
Folhas de repolho roxo Recipiente para aquecimento Fonte de calor Filtro de papel Frasco com conta gotas
Procedimentos
Pegue cinco folhas de repolho roxo e corte-as em pedaços pequenos Coloque os pedaços de repolho roxo em um recipiente que possa ir ao aquecimento e acrescente água destilada até o dobro do volume ocupado pelo repolho Aqueça a água com o repolho roxo até que seu volume reduzir a metade do volume inicial Deixe esfriar e coe com o papel filtro Coloque o extrato do repolho roxo obtido em um frasco de conta gotas, rotule e coloque-o na geladeira

Fonte. Livro de Química. V. 2. Ricardo Feltre.

A realização desse experimento permite que o aluno tenha um contato direto com a aplicação do conteúdo de forma a aplicar a teoria na prática e perceber a ação do indicador na mudança de cor das soluções, identificando por meio delas o ácido e a base, podendo ainda aprender sobre os indicadores naturais.

As soluções que podem ser utilizadas para testar o efeito do indicador feito a partir do repolho roxo e que são de fácil aquisição são: Vinagre, Limão, Laranja, NaOH, Shampoo, Óxido de Cálcio e Álcool, podendo ainda ser utilizadas pelo professor outras soluções.

Após o teste do experimento o professor pode propor ainda questões aos alunos como ocorre a variação do pH a partir da cor final das soluções ao adicionar o extrato de repolho roxo, que no caso será utilizado como indicador ácido-base no lugar da fenolftaleína.

A partir das cores observadas em cada teste realizado nas soluções após a adição do suco do repolho roxo, os alunos podem

identificar quem é o ácido e a base pela tonalidade da cor com a ajuda de uma escala de pH como a elucidada na Figura 1.

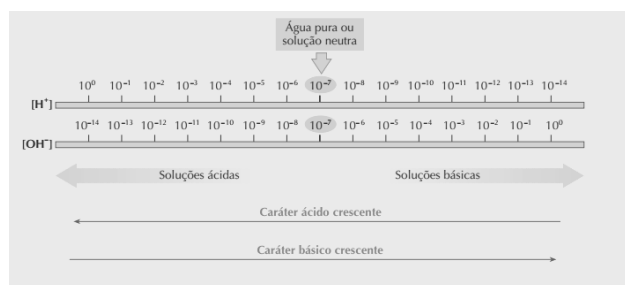


Figura 1. Escala de pH.

Fonte livro de Química Ricardo Feltre, Volume 2.

Com o auxílio da escala de pH os alunos podem compreender o processo de variação da cor nas soluções utilizadas, confirmando quais será ácida ou básica.

O roteiro do experimento para simulação de uns dos efeitos decorrentes da chuva ácida (Quadro 5), será trabalhado ao final do estudo do conteúdo proposto, para que alunos possam relacionar a teoria à prática e ao contexto da chuva ácida no meio social.

Como esse experimento deve ser realizado preferencialmente na última aula, para conclusão das atividades propostas na sequência didática, ressalta-se então que este experimento tem duração de 30 minutos para observar o efeito. Sendo assim, o professor pode iniciar a aula com a preparação do experimento e enquanto aguarda o tempo definido ele trabalha a parte teórica relacionada à chuva ácida.

Quadro 5. Simulação do efeito da chuva ácida.

Materiais
Colher 20 gramas de enxofre Duas flores Recipiente com tampa Arame Prego Vela Fita isolante Isqueiro Papel indicador de pH
Procedimentos
Prenda o papel indicador dentro do recipiente com a fita isolante Com auxílio do prego perfure a tampa do recipiente em dois lugares Dobre a extremidade da colher para que ela

forme um gancho

Com o arame, passe-o pelos furos para que ele segure a colher

Coloque 20 gramas do enxofre na colher

Coloque uma flor dentro do recipiente

Com auxílio do isqueiro acenda a vela e coloque-a em baixo da tampa do recipiente com colher já com as 20 gramas de enxofre até que comece soltar uma fumaça

Em seguida tampe o recipiente e aguarde 30 minutos para observar o que acontece com a flor lá dentro

Fonte: IQUSP (1993).

No entanto, o objetivo do experimento é conscientizar o aluno sobre a emissão de gases poluentes para a atmosfera e consequentemente resultando na chuva ácida. Ocorrerá então a demonstração da contribuição do SO₂ (óxido de enxofre) para o aumento da acidez na chuva e discutir sobre o processo da formação dessa chuva, apresentando os malefícios da emissão de SO₂, os prejuízos que a chuva ácida causa, e como cada um pode contribuir para minimizar esse problema.

Em razão do enxofre (S) ser aquecido entrando em contato com o oxigênio presente do ar presente dentro do recipiente, ocorre a formação de uma névoa densa dentro do recipiente, contribuindo para a mudança na coloração da rosa, indicando que houve a produção de ácido sulfúrico (H₂SO₄) dentro do recipiente (Quadro 6).

Quadro 6. Processo de formação de ácido sulfúrico no experimento.

Reação química no processo
$S + O_2 \rightarrow SO_2$ Queima de enxofre (S) e formação de SO₂ (óxido de enxofre).
$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$
Produção de ácido sulfúrico.

Fonte: IQUSP (1993).

O papel indicador ácido e base muda de cor ao entrar em contato com H₂SO₄ (ácido sulfúrico) formado pela queima do enxofre (S). O processo acima é uma demonstração do que

ocorre na natureza. A chuva rica em ácidos, como H_2SO_4 , tem o poder de corroer tudo que ela toca, desde substâncias mais duras (mármore e metais) até frágeis plantas.

A simulação da chuva ácida é um experimento ligado à realidade do aluno. Possibilitando que ele reconheça e compreenda de forma significativa às transformações químicas que ocorrem no processo natural da atmosfera. Deve-se então, considerar também o envolvimento ativo do aluno no processo de investigação e na produtividade do experimento bem como reflexão na solução de problemas relacionados ao ambiente no qual está inserido.

A proposta do experimento apresentada é tornar o ensino mais relevante, permitindo ao aluno o pensamento conceitual, compreensão de forma integrada e significativa das transformações químicas que ocorrem nos processos naturais em diferentes contextos (LIMA *et al.*, 2007).

3.3 Aula III – Jogo/atividade lúdica

Para a terceira aula, foi elaborado um jogo referente ao conteúdo ácido e base. A Figura 2 ilustra o jogo confeccionado para a fixação dos ácidos e das bases mais comuns utilizados no cotidiano. O jogo possui um total de 24 cartas, funcionando como se fosse um jogo de memória, em que o aluno tem uma carta com o nome do ácido ou base e deve procurar a carta que contenha a especificação de sua utilização.

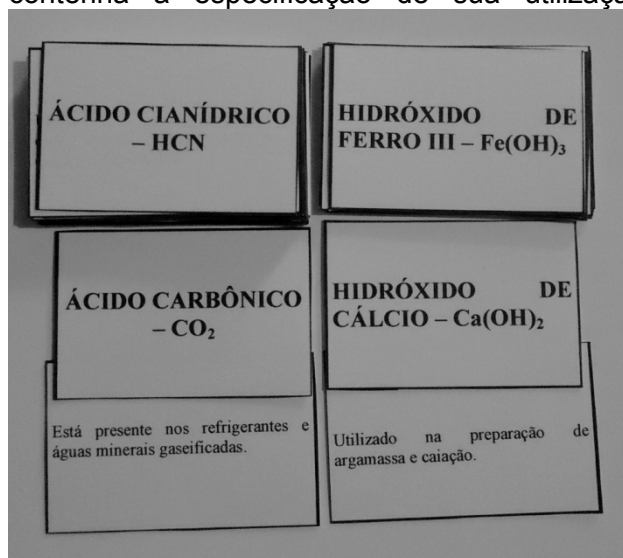


Figura 2. Algumas cartas do jogo.
Autora.

As regras para realização do jogo são da seguinte forma:

1. O aluno já deve ter estudado o conteúdo ácido e base, bem como sua aplicação,
 2. A sala deve ser dividida em quatro grupos,
 3. Cada grupo ficará com um exemplar do jogo (o mesmo foi confeccionado com material de baixo custo, podendo assim ter mais exemplares),
 4. As cartas com o nome do ácido/base devem ficar viradas para baixo,
 5. Cada aluno pegará uma carta do monte e verificará o nome do seu ácido/base,
 6. Em seguida os alunos procuram pela carta que tenha função do seu ácido/base,
- Ao terminar a rodada os alunos deverão escolher outra carta e repetir todo o procedimento, ao acabarem as cartas devolvam-nas ao monte embaralhadas para que se inicie uma nova rodada.

Durante a realização do jogo é necessário que o professor esteja atento aos grupos dando orientações em caso de possíveis dúvidas. Como forma de premiar o aluno vencedor de cada grupo, o professor pode optar por caixinhas de biscoito e pedir para que o aluno vencedor distribua aos outros colegas de seu grupo.

Sendo assim, Piaget (1978), afirma que os jogos/atividades lúdicas não são apenas uma forma de entretenimento para gastar a energia os alunos, mas meios que enriquecem o desenvolvimento intelectual e que podem contribuir significativamente para o processo de ensino aprendizagem e no processo de socialização dos indivíduos.

Além de o jogo promover a fixação do nome e função dos ácidos e das bases, ele proporciona também um momento de interação entre os alunos e o professor. A partir do jogo dessas cartas para fixar a ação dos ácidos e bases e sua utilização, o professor pode trabalhar a nomenclatura.

3.4 Aula IV – Chuva Ácida

Na quarta aula, para melhor contextualizar o conteúdo químico trabalho, o professor pode se apropriar de textos ou noticiários que relatem problemas ocasionados pela chuva ácida, para que os alunos possam compreender a influência da chuva ácida no contexto social e suas implica-

ções ao meio ambiente a partir do conteúdo químico ácido e base estudado.

Além dos textos e noticiários relacionados à temática chuva ácida, o professor pode ainda trazer para a aula figuras referentes aos problemas provocados pela chuva ácida, e o próprio ciclo da chuva ácida para um momento de discussão com os alunos, para que eles possam compreender como ocorre o processo que torna a chuva ácida. O processo de formação da chuva ácida está elucidada na Figura 3.

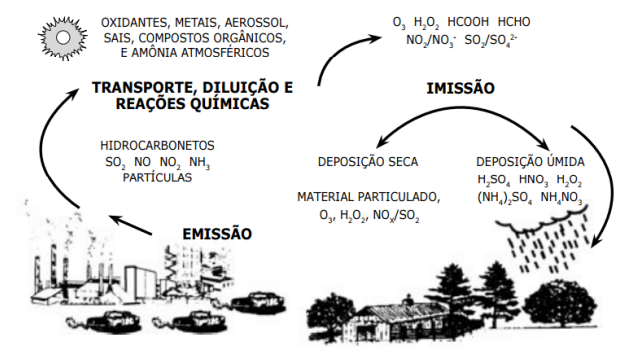


Figura 3. Ciclo da chuva ácida

Fonte: Fornaro (1991).

A Figura 3 melhor ilustra o processo de formação da chuva ácida, pela liberação dos gases das indústrias e carros, os alunos podem compreender melhor sobre esse processo, como se da liberação dos gases para a atmosfera e sua relação com a chuva para torná-la ácida.

Após a abordagem do processo e as causas da formação da chuva ácida, é muito importante que o professor trabalhe com os alunos as causas ao meio ambiente provocado pela mesma.

Nessa perspectiva, Mello (2004) argumenta que o ensino de Química possibilita ao aluno a compreensão dos processos químicos no sentido de construir o conhecimento científico, facilitando o entendimento quanto à sua aplicação na sociedade, permitindo-lhe construir uma nova interpretação do mundo, estando consciente de seu poder em transformar a sua realidade.

No entanto, um dos grandes danos provocados pela chuva ácida é a destruição de obras civis e monumentos. Nesses últimos anos, os principais monumentos históricos sofreram severas agressões provocadas pelo ácido. Nessa perspectiva o professor pode ainda gerar

um momento de debate entre os alunos para promover discussões em torno de como reduzir os efeitos causados pela chuva ácida e até mesmo possíveis soluções para diminuir a acidez da mesma. Podem ser apresentadas aos alunos ao final do debate algumas propostas para reduzir essa formação da chuva ácida, como:

- Incentivar a utilização de transportes coletivos, como forma de diminuir o número de veículos a circular nas estradas.
- Utilizar metros em substituição dos carros a diesel, ou então promover a sua substituição por frotas não poluentes.
- Incentivar a descentralização industrial.
- Remoção de poluentes dos combustíveis com alto teor de enxofre antes da sua distribuição a consumo.
- Remoção de poluentes dos gases de combustão nas indústrias antes do seu lançamento na atmosfera.
- Subsidiar a utilização de combustíveis limpos (gás natural, energia elétrica de origem hidráulica, energia solar e energia eólica) em fontes de poluição tipicamente urbana como hospitais, lavanderias e restaurantes.
- Utilizar combustíveis limpos em veículos, indústrias e caldeiras.

Ao realizar essa discussão, de propor soluções para os problemas ambientais ocasionados pela chuva ácida, o professor promove um ensino de química a partir do conteúdo ácido e base contextualizado e dinâmico. A sequência didática aqui proposta serve como apoio para ministrar o conteúdo, deixando livre que o professor possa inserir outras metodologias.

Sendo assim, a aprendizagem por meio da contextualização envolve a vinculação de temas sociais e situações reais aos conteúdos, possibilitando a discussão transversal dos conteúdos com os conceitos científicos, permitindo assim aos alunos a compreensão do contexto social em que estão inseridos desenvolvendo a capacidade da tomada de decisões (SANTOS, 2007).

Ao final de todo o processo da aplicação desta sequência didática, se o professor preferir, ele pode realizar um diagnóstico a partir da aplicação de um questionário para extrair os

possíveis pontos negativos e positivos da abordagem das aulas. O Quadro 7 trás descrito a proposta de aplicação do questionário.

Quadro 7. Questionário para aplicar após a aula.

Questões
i. O jogo auxiliou na compreensão do conteúdo aplicado?
ii. Aprende-se melhor o conteúdo quando utiliza experimentos e jogos?
iii. O jogo contribuiu para seu relacionamento com os colegas, visto que este foi trabalhado em grupo?
iv. A maneira como as aulas foram desenvolvidas despertou seu interesse pelo conteúdo?
v. Você teve alguma dificuldade na realização das atividades?

Autora

CONCLUSÕES

Visando a proposta do planejamento de uma sequência didática para o conteúdo químico ácido e base, espera-se que a metodologia adotada tenha efeito positivo em sua aplicação, e que possa favorecer de maneira significativa o processo de ensino e aprendizagem.

Nota-se que na realização das atividades, envolvendo jogos, experimentos e situações relacionadas ao cotidiano dos alunos, estas contribuem para interação entre professor e os alunos, a compreensão do contexto social em que estão inseridos, e ao mesmo tempo relacionando a teoria e prática.

Diante do exposto é possível inferir que as propostas didáticas podem auxiliar o professor no momento da escolha dos recursos didáticos, que favorecerão no processo ensino-aprendizagem dos alunos, utilizando-se da contextualização para abordar conceitos químicos de grande relevância no contexto social.

Ressalta-se ainda que, é de suma importância que o professor busque métodos diferenciados e atrativos para se trabalhar com conteúdos químicos, pois dessa forma o professor contribui para uma melhor qualidade no ensino de química.

REFERÊNCIAS

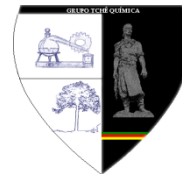
1. ABRAHAM, M. R.; CRAOLICE, M. S.;

- GRAVES, A. P.; ALDHAMASH, A. H.; KIEHGA, J. G.; GAL, J. G. P. **The nature and state of general chemistry laboratory courses offered by colleges and universities in de United States.** Journal of Chemical Education, v. 74, n. 5, p. 591-594, 1997.
- BRASIL. **Ministério da Educação. Secretaria de Educação Média e Tecnológica.** Parâmetros curriculares nacionais: ensino médio. Brasília: MEC/SEMTEC, 1999. 4 v.
- BENITE A. M. C.; BENITE, C. R. M. **O laboratório didático no ensino de química: uma experiência no ensino público brasileiro.** Revista Iberoamericana de Educación. n.º 48/2, pp. 1-2, 2009.
- CARDOSO, S. P e COLINVAUX, D. **Explorando a Motivação para Estudar Química.** Química Nova. Ijuí, UNIJUÍ, v.23, n.3. p. 401-404, 2000.
- CUNHA, M. B. **Jogos de Química: Desenvolvendo habilidades e socializando o grupo.** Eneq 028- 2004.
- FELTRE, Ricardo. **Química 2 – Físico-Química.** Vol. 3, 7ª Ed. São Paulo: Moderna, 2008.
- FORNARO, A. **“Chuva Ácida em São Paulo: Caracterização Química de Amostras Integradas e Sequenciais de Deposição Úmida”.** Dissertação de mestrado. São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 1991.
- GRUPO DE PESQUISA EM EDUCAÇÃO QUÍMICA. **Interações e Transformações - Química para o 2º Grau - Livro do Aluno / GEPEQ. - IQUSP São Paulo, EDUSP, 1993.**
- KISHIMOTO, T. M. **Jogo, brinquedo, brincadeira e educação.** Cortez, São Paulo, 1996.
- LEAL, C. A. **Vamos brincar de quê?: Os jogos cooperativos no ensino de ciências** /Cristianni Antunes Leal; Orientadora Giselle Rôças. Nilópolis, RJ, 2013.166f.
- LIMA, J. B.; MATOS, A. A. **Chuva ácida: experimento de química ligado a poluição do ar.** Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/6/6-236-463.htm>>. Acesso em: 14 Fev. 2015.
- MACHADO, A. H.; CASTILHO, D. L.;

- SILVEIRA, K. P. **As aulas de Química como espaço de investigação e reflexão.** Química Nova na Escola, Nº. 9, maio, 1999.
13. MELLO, M. R. **Ensino de ciências uma participação ativa no cotidiano.** Unijui, 2004.
14. MIRANDA, S. **No Fascínio do jogo, a alegria de aprender.** In: Ciência Hoje, v.28, 2001 p. 64-66.
15. MONTENEGRO, P.P, **Letramento Científico: o despertar do conhecimento das Ciências desde os anos iniciais do Ensino Fundamental.** Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, julho de 2008.
16. PIAGET, J. **A Formação do Símbolo na Criança: imitação, jogo e sonho.** Rio de Janeiro: Zannar, 1978.
17. ZABALA, A. **A prática educativa como ensinar.** Porto Alegre: Artmed, 1998.
18. SOARES, M. H. F. B Okumura, F.; Cavalheiro, E. T. G. **Proposta de um jogo didático para ensino do conceito de equilíbrio químico.** Química Nova na Escola, n. 18, p. 13-17, 2013.
19. SANTOS, W. L. P., **Contextualização no Ensino de Ciências por meio de Temas CTS em uma perspectiva crítica.** Ciência & Ensino, v.1, n. especial, Nov. 2007.



THE PRINCIPLES OF GREEN CHEMISTRY AND THE ANALYTICAL LABORATORIES SUSTAINABILITY



OS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE E A SUSTENTABILIDADE DOS LABORATÓRIOS ANALÍTICOS

BARBOSA, Leandro Silva^{1*}; DA ROCHA, Genilda Pressato²; TEIXEIRA, João Ricardo Fonseca³;
^{1,2,3} SENAI-RJ -CTS- Ambiental - FIRJAN – Centro de Tecnologia Ambiental, Rua Moraes e Silva, 53, cep
20271-030, Rio de Janeiro – RJ, Brasil
(fone: +55 21 3978-6112)

** Autor correspondente*

e-mail: grocha@firjan.org.br

Received 29 June 2015; received in revised form 03 September 2015; accepted 04 September 2015

RESUMO

As preocupações ambientais vêm apresentando um peso importante nos processos industriais e dos laboratórios analíticos, para cumprimento dos requisitos legais com a finalidade de se manterem competitivos e em funcionamento. Dentre esses aspectos os parâmetros de potabilidade da água (MS Port. 2.914) e os critérios e padrões para lançamento de efluentes possuem um destaque importante, não só relacionados às questões ambientais, mas também nos custos elevados para o tratamento, análise e disposição adequada dos resíduos. Os processos analíticos demandam tecnologia avançada para a quantificação das substâncias, nos limites requeridos legalmente, necessitando de investimentos em novas técnicas e equipamentos analíticos cada vez mais avançados, nesse contexto o esverdeamento nos processos analíticos reduz os custos e a geração de resíduos pertinentes às etapas de análise. O presente trabalho aborda o emprego da química verde na metodologia de análise para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), demonstrando a otimização dos recursos financeiros e ambientais. No atendimento legal das normas, necessita-se de técnicas analíticas cada vez mais avançadas, nesse contexto o “esverdeamento” de processos analíticos sob a luz da sustentabilidade vêm ganhando destaque mundial. O presente trabalho aborda essa aplicação na metodologia de análise de HPAs, demonstrando a otimização financeira e ambiental.

Palavras-chave: *Otimização de recursos; Sustentabilidade; Análises químicas.*

ABSTRACT

Environmental concerns have shown an important role in industrial processes and analytical laboratories for compliance with legal requirements in order to remain competitive and running. Among these aspects the water potability parameters (MS Port. 2914) and the criteria and standards for effluent discharge have a major highlight, not only related to environmental issues, but also in high costs for treatment proper analysis and disposal of residues. The analytical processes require advanced technology for the quantification of substances in the legally required limits, requiring investment in new techniques and analytical equipment increasingly advanced in this context greening the analytical processes reduces costs and the generation of waste relevant to the steps of analysis. This paper discusses the use of green chemistry in the analysis methodology for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) demonstrating sustainable optimization. In legal questions standards the analytical techniques increasingly advanced in this context the "greening" of analytical processes in the light of sustainability in global prominence. This paper addresses this application on PAHs analysis methodology, demonstrating the financial and environmental optimization.

Keywords: *Optimization of resources; sustainability; Chemical analysis.*

INTRODUÇÃO

A explosão populacional e o avanço da tecnologia para satisfazer tanto as necessidades básicas das pessoas, quanto para atender a criação de novos mercados consumidores, tem nas últimas décadas, potencializado o aumento do número de novas substâncias químicas desenvolvidas. Ferreira (2007) relata que a estimativa da produção global de compostos químicos sintéticos tenha aumentado de um milhão de toneladas para 400 milhões de toneladas entre a década de 1930 e os dias atuais.

Estas substâncias, ainda desconhecidas na sua maioria, foram e são lançadas no mercado consumidor, doméstico ou industrial, sem restrições ou sem conhecimento de seus impactos ambientais de médio e longo prazo.

Assim, estamos em contato com um grande número de substâncias cujos efeitos são desconhecidos.

Além disso, estas substâncias podem reagir entre si gerando novos produtos químicos dos quais temos pouco ou nenhum conhecimento sobre suas propriedades. Infelizmente, tem sido dedicado pouco estudo à interação desta enorme variedade de novos compostos e seus subprodutos no meio ambiente, bem como pouca atenção foi dispensada ao gerenciamento adequado desses produtos químicos.

A preocupação em relação à utilização de recursos naturais e disposição de resíduos oriundos das atividades antrópicas, vêm ganhando maior importância com o passar dos anos e uma série de normas e legislações são elaboradas com intuito de restringir o uso de diversos compostos e gerenciar a sua disposição segura e adequada para o meio ambiente. No Brasil dispomos para a avaliação de potabilidade de água da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) MS-Port. 2.914 de 2011 e para o lançamento de efluentes, no caso do estado do Rio de Janeiro, a norma do INEA (Instituto Estadual do Ambiente) NT-202.R-10 de 1986 que dispõem os valores máximos permitidos para as substâncias que podem causar danos à saúde e ao meio ambiente. Dentre essas substâncias avaliadas está o benzo(a)pireno, composto poliaromático pertencente à família dos HPAs.

O Brasil dispõe de um dos sistemas legais mais avançados do mundo quando se trata de meio ambiente, porém sofre com um baixo grau de implementação e de sanções ao seu descumprimento. Tal fato é evidenciado em relação às multas aplicadas pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama) com base na Lei de Crimes Ambientais nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998. Essa situação pode comprometer novas legislações capazes de promover a Economia Verde, como a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)- Lei nº 12.305/10, dentre outras.

Além da aprovação das leis, é necessário que o Estado e a sociedade entendam os benefícios do cumprimento das mesmas e cobrem por isso.

No vasto campo da Química, a necessidade de inovação tecnológica vinculada à sustentabilidade recebeu algumas recentes denominações, tais como: química verde, química ambiental ou simplesmente química para o desenvolvimento sustentável. Esse assunto tem sido pauta de chefes de estado em diversos encontros e vem demonstrando possibilidades para o setor industrial com as possibilidades de redução nos custos futuros após a sua implantação e a diminuição na geração de resíduos. [1;3;4]

Após elaboração da Agenda 21 – Rio de Janeiro/Brasil, 1992, foi estabelecido, na Itália, o Consórcio Universitário Química para o Ambiente (INCA) em 1993, com o objetivo de reunir grupos acadêmicos envolvidos com química e ambiente. Uma de suas áreas de atuação é a prevenção da poluição através da pesquisa sobre reações, produtos e processos mais limpos.

Em 1997 foi criado o *Green Chemistry Institute* (GCI), que desde janeiro de 2001, vem atuando em parceria com *American Chemical Society* (ACS). No mesmo ano, em setembro, a *International Union for Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) organizou sua Primeira Conferência Internacional em *Green Chemistry*, em Veneza; em julho de 2001 aprovou a criação do Sub-Comitê Interdivisional de *Green Chemistry* e em setembro foi realizado o Workshop sobre Educação em *Green Chemistry* da IUPAC. Em 2001, ocorreu também a Conferência CHEMRAWN XIV (*The Chemical Research Applied To World Needs*), realizada na Universidade do Colorado (EUA), que teve como

tema a “Busca por Produtos e Processos Benignos ao Ambiente”. Este evento, organizado pela IUPAC, ACS e GCI, contou com mais de 140 trabalhos relacionados ao tema. [3]

Neste contexto pode-se verificar que as questões ambientais relacionadas à química vêm ganhando importância, fato esse comprovado pelo crescente quantitativo de publicações ao longo de alguns poucos anos demonstrados nas figuras 1 e 2.

A Química Verde zela por: uso de fontes renováveis ou de matéria-prima recicladas; aumento da eficiência de energia ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto; evitar ou minimizar uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas.

MÉTODOS

No âmbito dos laboratórios que executam análises químicas, os principais problemas enfrentados estão relacionados a: A) necessidade de grandes volumes de amostras; B) consumo de solventes que muitas vezes correspondem a compostos halogenados empregados em processos de extração e; C) posterior disposição desses resíduos que necessitam ser gerenciados de modo adequado, implicando muitas vezes em elevados custos. [5]

A Química Analítica Verde teve seu processo embrionário nos conceitos da Química Verde e possui como principais estratégias: o monitoramento on-line e a medição direta nas amostras (sem pré-tratamento ou extração); a substituição de reagentes tóxicos; a redução dos procedimentos e etapas em instrumentação; a automação e avaliação on-line de efluentes, com a finalidade de otimizar os recursos e mitigar os problemas já apresentados.

A utilização dos princípios da Química Verde (“esverdeamento”) nos processos laboratoriais e nas respectivas atividades de suporte só pode ser bem-sucedida com o apoio da alta direção das empresas ou dos órgãos financiadores, pois necessitam de investimentos elevados na implantação. Para isso terão que estar conscientes dos benefícios tácitos destes processos em prol da sustentabilidade e responsabilidade socioambiental da empresa além da otimização de recursos e de processos produtivos.

A aplicação dessa nova abordagem na

otimização do processo de extração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) das matrizes aquosas ambientais compreende o processo de extração em fase sólida (SPE) [6], e a extração líquido-líquido (utilizada no CTS-Ambiental), que possibilita os seguintes ganhos tangíveis. Nos baseamos num quantitativo de uma média de 7 ensaios/mês durante um ano.

- Redução da quantidade de amostra utilizada: 350L/ano (reduz gastos com coleta, transporte, armazenagem e descarte final); economia estimada em R\$ 2.900/ano;
- Redução de reagentes necessários ao andamento da análise: R\$ 16.000/ano;
- Redução no tempo de análise: 3.100 h/ano, equivalente a R\$ 51.500/ano;
- Redução com gastos na disposição de resíduos: 2,34% da despesa com a empresa contratada; R\$ 1.300/ano.
- Economia total estimada: R\$ 71.700/ano.

No tocante a implementação desta nova metodologia de extração, não se faz necessário à aquisição de novos equipamentos e, ainda, no estudo realizado foram verificadas que as incertezas de medição dos HPAs são menores que no método de extração atualmente empregado (líquido-líquido), estando alinhada à melhoria em nossa capacidade de medição. Além da questão financeira, a redução do tempo de preparo da amostra aumenta nossa capacidade de produção e a utilização de solventes menos agressivos e em menor quantidade minimiza a exposição do profissional e diminui a disposição de resíduos no meio-ambiente. [6]

CONCLUSÕES:

Com a identificação das oportunidades de aplicação é possível à estruturação de projetos específicos que permitam alcançar o almejado alinhamento dos processos laboratoriais analíticos com as mais modernas concepções e práticas de sustentabilidade ambiental, sob uma visão inovadora dentre as tecnologias limpas, minimizando custos e resíduos dispostos ao meio ambiente e a exposição dos profissionais a compostos tóxicos instigando o mercado empresarial a processos menos impactantes mais eficientes e seguros.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao Sistema Firjan pelo estímulo à produção científica e a seus colaboradores, além do apoio da FINEP pelo projeto RESAG.

REFERÊNCIAS:

1. Prado, G. S.. "Química Verde, os desafios da química do novo milênio". *Quim. Nova*, **2003**, 26, No. 5, 738-744.
2. Ferreira, P.. "O desafio das alterações climáticas: o olhar para além de nossas fronteiras". *Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente*, **2007**, 2, No. 5.
3. Lenardão, E. J.; Freitas, R. A; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. "Green chemistry: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa". *Quím. Nova*, **2003**, 26, n. 1.
4. Rodrigues, G. D.; Da Silva, L. H. M. Da Silva; M. C. H. "Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água". *Quim. Nova*, **2010**, 33, No. 6, 1370-1378.
5. La Guardia, M.; Garrigues, S.. "Handbook of Green Analytical Chemistry". *United Kingdom: John Wiley*, **2012**, pp. 1-15.
6. Cavalcante, R. M.; Filho, N. S.; Viana, R. B. V.; Oliveira, R. N.; Nascimento, R.F.. "Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais". *Quim. Nova*, **2007**, 30, No. 3, 560-564.

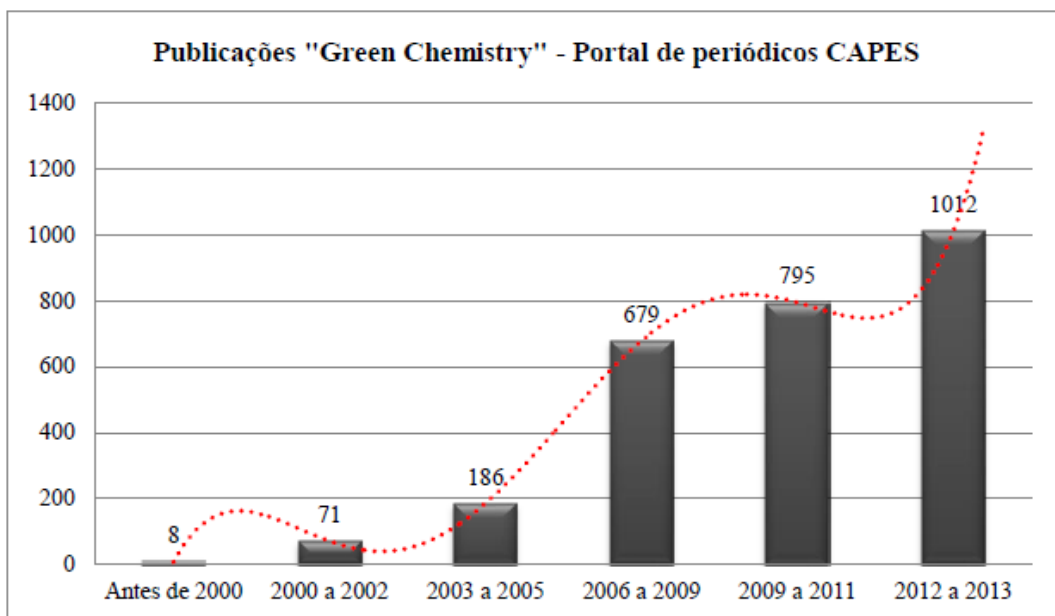


Figura 1. Quantitativo de publicações com o termo "*green chemistry*" na base de dados da CAPES - Acesso setembro 2014.

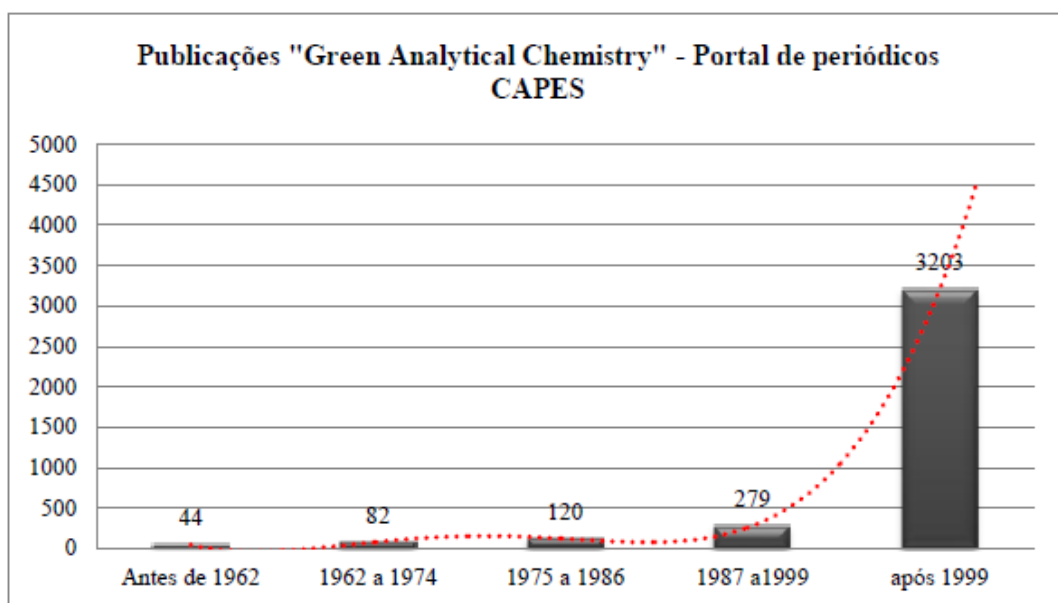


Figura 2. Quantitativo de publicações com o termo "*green analytical chemistry*" na base de dados da CAPES - Acesso setembro 2014.

Agenda

8º Encontro Nacional de Tecnologia Química - ENTEQUI

Data: 9 a 11 de setembro de 2015

Local: Vitória/ES – BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abq.org.br/>

E-mail: abqeventos@abq.org.br

Telefone: (0XX21) 2224-4480

Fax: (0XX21) 2224-6881

Telefone: (0XX21) 2224-4480

Fax: (0XX21) 2224-688127

SESQ 2015 - Semana da Escola Superior de Química

De: 09/09/2015 a 11/09/2015

Local: FOC - Barra Funda - São Paulo - SP

Informações: [http://www.abeq.org.br/?](http://www.abeq.org.br/?p=eventos.php&cod=469)

p=eventos.php&cod=469



Fruto da Terra. Cite este anúncio após curtir nosso site e ganhe 10% de desconto nas compras na fábrica ou telefone (54) 3242-7020.

Promoção válida até 31/01/2016.
Frete não incluso.



www.plenapublicidade.com.br

10% OFF until Dec. 31/2015. Cite this ad.

55º Congresso Brasileiro de Química

Data: 02 a 06 de novembro de 2015

Local: Goiânia/GO – BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abq.org.br/>

E-mail: abqeventos@abq.org.br

Telefone: (0XX21) 2224-4480

Fax: (0XX21) 2224-6881

V Congresso Internacional de Nanociências e Nanotecnologias

De: 14/09/2015 a 18/09/2015

Local: Havana - Cuba

Informações:

[http://www.abeq.org.br/?](http://www.abeq.org.br/?p=eventos.php&cod=460)

p=eventos.php&cod=460

XV Semeq - Semana Acadêmica de Engenharia Química

De: 14/09/2015 a 18/09/2015

Local: UFRJ - Rio de Janeiro - RJ

Informações: [http://www.abeq.org.br/?](http://www.abeq.org.br/?p=eventos.php&cod=467)

p=eventos.php&cod=467



72ª SOEA - Semana Oficial de Engenharia e Agronomia

De: 15/09/2015 a 18/09/2015

15 a 18 de setembro de setembro Centro de Eventos do Ceará Fortaleza - CE

Informações: [http://www.abeq.org.br/?](http://www.abeq.org.br/?p=eventos.php&cod=372)

p=eventos.php&cod=372

9º Simpósio Nacional de Biocombustíveis - BIOCOM

Data: 27 a 29 de abril de 2016

Local: Teresina/PI – BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abq.org.br/>

E-mail: abqeventos@abq.org.br

IV SEQUFES - Semana da Engenharia Química - Universidade Federal do Espírito Santo

De: 21/09/2015 a 25/09/2015

Local: UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

Informações: [http://www.abeq.org.br/?](http://www.abeq.org.br/?p=eventos.php&cod=461)

p=eventos.php&cod=461

XV - SAEQA - 15ª Semana Acadêmica de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC

De: 21/09/2015 a 26/09/2015

Da graduação às especializações: "O ENGENHEIRO COMO CURINGA DO MERCADO"

Informações: <http://www.abeq.org.br/?p=eventos.php&cod=455>

Analítica - Latin America - 12ª Edição - Feira Internacional de Tecnologia para Laboratórios, Análise, Biotecnologia e Controle de Qualidade

Data: 22 a 24 de Setembro de 2015

Local: Transamerica Expo Center - São Paulo - SP

Informações: <http://www.abeq.org.br/?p=eventos.php&cod=226>

2nd EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry

De: October 4-7. 2015

Local: Lisbon

Informações: <http://web.ist.utl.pt/jnlopes/2EUGSC/Welcome.html>

Sugestão

<https://www.youtube.com/watch?v=FqLjyA0hL1s>

Lower Taxes, Higher Revenue

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

UN – SHAME ON YOU

PEOPLE WANT PEACE. NOBODY WANT TO BE REFUGEE.
DO YOUR JOB.

LUIS DE BONI / EDUARDO GOLDANI – EDITOR.

Agradecimentos

O JORNAL AGRADECE A PARTICIPAÇÃO DE TODOS OS AUTORES DO **RESAG** <[HTTP://WWW.RESAG.ORG.BR/](http://www.resag.org.br/)>. PEDIMOS DESCULPAS AOS AUTORES QUE NÃO CONSEGUIMOS ENQUADRAR NA PUBLICAÇÃO CORRENTE, POR QUALQUER MOTIVO, PORÉM NA PRÓXIMA EDIÇÃO É NOSSA INTENÇÃO A PUBLICAÇÃO DE TODOS OS TRABALHOS RECEBIDOS.

AGRADECIMENTO ESPECIAL A PROF. DR. ROSELI F. GENNARI, LACIFID- IFUSP, POR SUA COLABORAÇÃO ESPECIAL.

MUITO OBRIGADO.

LUIS DE BONI / EDUARDO GOLDANI – EDITOR.