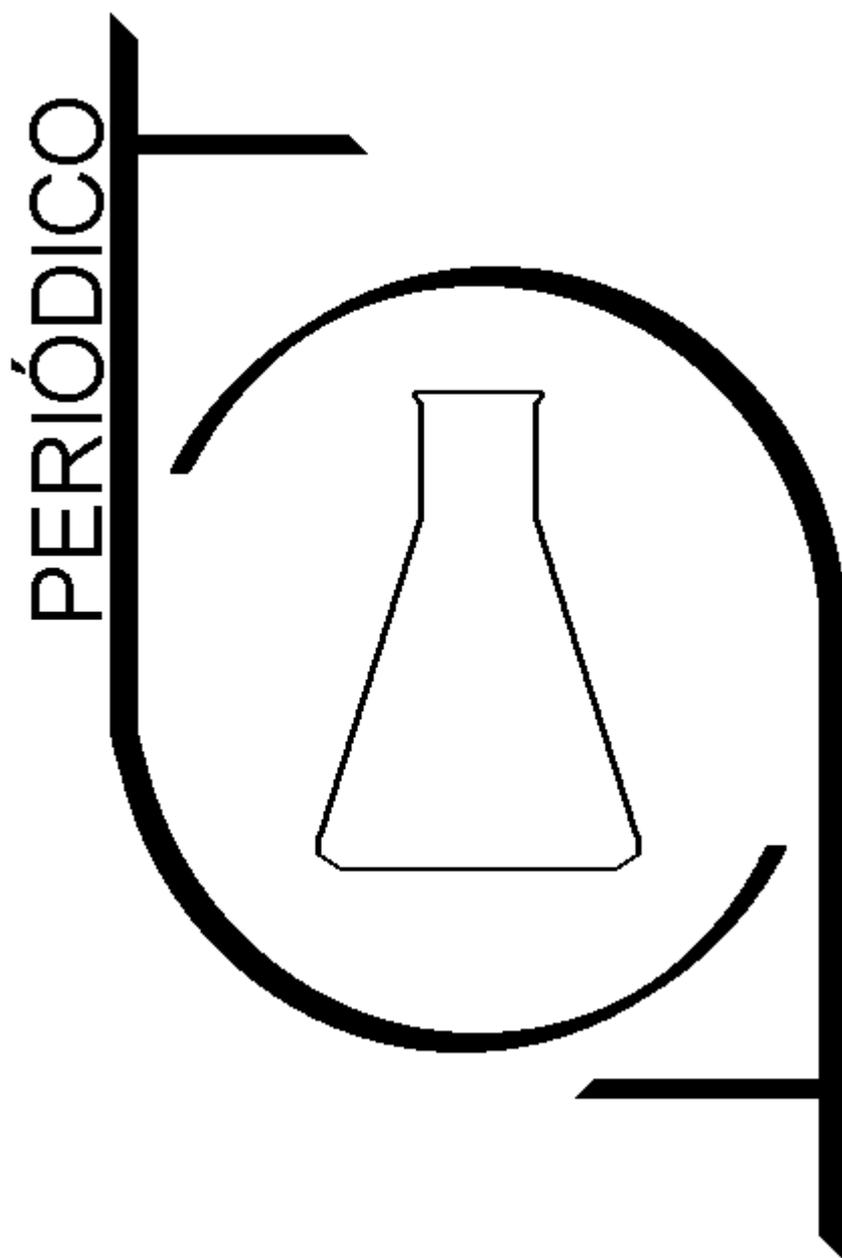


Tchê Química

Volume 14 - Número 27 - 2017 ISSN 2179-0302



Órgão de divulgação científica e informativa

www.periodico.tchequimica.com

PERIÓDICO

Tchê Química

Volume 14

Número 27 – 2017

ISSN 2179 - 0302

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

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 14

Número 27 – 2017

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.
- Élcio 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.
- Moisés Rômolo Cesário, Dr., romolos@tchequimica.com, França, ULCO.
- 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.
- 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.
- José Euzébio Simões Neto, Dr., simoes@tchequimica.com, Brasil, UFRP.

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](#), [Index](#)
[Copernicus](#), [Scopus](#) e [Reaxys](#).

* 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

Editorial news

Página – 9

Artigo / Article

ADEWUYI, Adewale ; PEREIRA, Fabiano Vargas

Redeemer's University, Nigeria e UFMG, Brasil

**NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA SEMENTE SUBUTILIZADA
POLYALTHIA LONGIFOLIA**

CELLULOSE NANOCRYSTALS FROM UNDERUTILIZED
POLYTHIA LONGIFOLIA SEED

Página – 10

Artigo / Article

ALBANO, Filipe; CATEN, Carla ten; ANZANELLO, Michel

UFRGS

**ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA SELEÇÃO DE
VARIÁVEIS DE TESTES DE HOMOGENEIDADE E
ESTABILIDADE EM ENSAIOS DE PROFICIÊNCIA**

PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS FOR SELECTION OF
VARIABLES IN HOMOGENEITY AND STABILITY
TESTS APPLIED TO PROFICIENCY TESTING SCHEMES

Página – 30

Artigo / Article

MEDEIROS, K.; BARBOSA, C.; OLIVEIRA, E.

PUC-RJ/PETROBRAS

**MÉTODO NÃO INTRUSIVO PARA MEDIÇÃO DE VAZÃO DE
ÁGUA EM TUBULAÇÕES**

NON-INTRUSIVE METHOD FOR MEASURING WATER FLOW
RATE IN PIPE

Página - 44

Instructions for publications

Página - 207

Artigo / Article

MANANNIKOV, Dmitrii Andreevich; PARSHUKOV, Vladimir
Pavlovich; NIKOLAYCHUK, Pavel Anatolyevich

**Rossijskij naučno-issledovatel'skij institut trubnoj
promyšlennosti**

**INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA DAS
PROPRIEDADES DE CORROSÃO DO AÇO X13 NO ÁCIDO
ACÉTICO A 20 E 80 °C**

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF THE
CORROSION PROPERTIES OF STEEL X13 IN THE ACETIC ACID
AT 20 AND 80 °C

Página – 19

Artigo / Article

INTIMA, Danielle Polidorio

**Companhia de Saneamento Básico do Estado de
São Paulo**

**PLANO DE AMOSTRAGEM PARA O MONITORAMENTO DA
QUALIDADE DOS FORNECEDORES DO SETOR DE
SANEAMENTO**

SAMPLING PLAN FOR QUALITY MONITORING OF SUPPLIERS
OF THE SANITATION SECTOR

Página – 39

Artigo / Article

HOEHNE, Lucélia; GENNARI, Adriano; ETHUR, Eduardo Miranda3;
HILGEMANN, Maurício; SOUZA, Cláudia Fernanda Volken;
SPRANDEL, C. L.; SCHLABITZ, Cláudia; KUHN, Daniel;
ALTMAYER, Taciélen; GONÇALVES, Tamara Engelman

UNIVATES

**AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA ESTABILIDADE DO ÁCIDO
ASCÓRBICO EM SORO DE QUEIJO E SORO DE RICOTA**

ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF THE STABILITY OF
ASCORBIC ACID IN WHEY FROM CHEESE AND RICOTTA

Página – 51

Artigo / Article

MILOVANOVIĆ, Ekaterina V.; MAKSIMOVA (Kuznetsova), Svetlana N.

ITMO University (RUSSIA)

MODELAGEM DO MÉTODO MICROBIOLÓGICO DE MELHORIA DA RECUPERAÇÃO DE ÓLEO

MODELLING OF MICROBIOLOGICAL METHOD OF OIL RECOVERY IMPROVEMENT

Página – 56

Artigo / Article

PORTELLA, Cristiane M. de M. A.; CAVALCANTI, Eduardo H. S.; RESENDE, Vera L. D.; SILVA, Fernanda dos S.; SIMÕES, Maria Gabriela P. de A.

INT

REALINHAMENTO DE SISTEMA DE GESTÃO DE QUALIDADE PARA MELHORAR A CONFIABILIDADE DE UM LABORATÓRIO DE BIOCOMBUSTÍVEL

REALIGNMENT OF QUALITY MANAGEMENT SYSTEM FOR IMPROVING THE RELIABILITY OF A BIOFUEL LABORATORY

Página – 75

Artigo / Article

VILLA, Sabrina Moura.; STELLATO, Thamiris Brandino; MARQUES, Joyce Rodrigues; FAUSTINO, Mainara Generoso; SILVA, Douglas Batista; MONTEIRO, Lucilena Rebelo, DA SILVA, Tatiane B. S. Carvalho; COTRIM, Marycel E. Barbosa; PIRES, Maria Aparecida F. .

IPEN

GARANTIA DA QUALIDADE NO MONITORAMENTO AMBIENTAL DE Ânions NO PROGRAMA DE MONITORAMENTO AMBIENTAL DO IPEN

QUALITY ASSURANCE OF ANIONS ENVIRONMENTAL MONITORING IN IPEN'S ENVIRONMENTAL MONITORING PROGRAM

Página – 91

Artigo / Article

KUFFEL, Fernando J. M.; BRANDT, Cassiano R.; KUHN, Daniel1; STEFFENS, Clarice; STULP, Simone; ECKHARDT, Rafael R.; REISDÖRFER, Gustavo; SILVA, Maria C. A.; HILGEMANN, Maurício; HOEHNE, Lucélia

UNIVATES/URI

PROCESSO OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS) PARA TRATAMENTO DE MICROPOLUENTES: UMA REVISÃO.

ADVANCED OXIDATION PROCESS (AOPS) FOR MICROPOLLUTANT TREATMENT: A REVIEW

Página – 65

Artigo / Article

ORLOV Denis V.; LOMOVSKIY Igor O; LOMOVSKIY Oleg I.

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

ESTABILIDADE DA QUERCETINA SOB TENSÃO MECÂNICA NA PRESENÇA DE POLÍMEROS À BASE DE PLANTAS

QUERCETIN STABILITY UNDER MECHANICAL STRESS IN THE PRESENCE OF PLANT-BASED POLYMERS

Página – 83

Artigo / Article

BARBOSA, Itamar Magno; SISMANOGLU, Bogos Nubar; OLIVEIRA, Pedro Ivo Pinto

IFI/ITA/IAE

MODELAGEM POLINOMIAL DE 1º GRAU DA MEDIÇÃO DE ESFORÇOS PARA ENSAIOS AERODINÂMICOS

FIRST DEGREE POLYNOMIAL FITTING FOR FORCES AND MOMENTS ON THE AERODYNAMIC TEST MODEL

Página – 97

Artigo / Article

PRAZERES, Raissa Mendes; SANTOS, Kamylla Teixeira; MELO JUNIOR, Afrânio Farias de; OLIVEIRA, Dario Alves de; MENEZES, Elytânia Veiga; SAMPAIO-JÚNIO, José Bento; FONSECA, Francine Souza Alves; ROYO, Vanessa de Andrade

UNIMONTES
PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS E PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DO ÓLEO EXTRAÍDO DAS SEMENTES DE BANISTERIOPSIS PUBIPETALA (A.JUSS.) CUATREC. (MALPIGHIACEAE)

FATTY ACID PROFILE AND PHYSICAL CHEMICAL PROPERTIES OF OIL EXTRACTED FROM BANISTERIOPSIS PUBIPETALA (A.JUSS.) CUATREC. (MALPIGHIACEAE) SEEDS

Página – 105

Artigo / Article

HERRMANN, Fábio; PESENATTO, Gustavo Guthmann; GOLDANI, Eduardo; SILVA, Jefferson Braga.

Página – 117

Artigo / Article

NUÑEZ-HERNANDEZ, Jaider Enrique; COLPAS-CASTILLO, Fredy; FERNANDEZ-MAESTRE, Roberto

Universidad de Cartagena

XANTHAÇÃO DE RESÍDUOS DE SAWDUST PARA ADSORÇÃO DE ÍONS DE CHUMBO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS

XANTHATION OF SAWDUST WASTE FOR ADSORPTION OF LEAD IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Página – 131

Artigo / Article

BULATOVA Margarita. A., SINIAKOVA Maria. A.

Saint Petersburg State University

TROCA IÔNICA DE TÁLIO (I) E CÉSIO NA DROGA “FERROCINUM” E EM UM MATERIAL COMPOSTO BASEADO EM “FERROCINUM”

THALLIUM (I) AND CAESIUM ION EXCHANGE ON THE “FERROCINUM” DRUG AND ON THE COMPOSITE MATERIAL BASED ON “FERROCINUM”

Página – 112

Artigo / Article

GASANALIEV A.M.; GAMATAEVA B.Yu.; GASANALIEVA P.N.; GAMATAEV G.S.; Trunin A.S.

Dagestan State Pedagogical University

COMPORTAMENTO E NATUREZA DA DESINTEGRAÇÃO DE SOLUÇÕES SÓLIDAS BASEADAS EM SULFATOS DE SÓDIO E CÁLCIO EM SISTEMAS DE SULFATO TERNÁRIO

BEHAVIOUR AND NATURE OF DISINTEGRATION OF SLID SOLUTIONS BASED ON SODIUM AND CALCIUM SULPHATES IN TERNARY SULPHATE SYSTEMS

Página – 123

Artigo / Article

PONÇANO, Vera Maria Lopes

Rede Metrológica do Estado de São Paulo

REDE DE SANEAMENTO E ABASTECIMENTO DE ÁGUA – CRIAÇÃO E ATIVIDADES

WATER SUPPLY AND SANITATION NETWORK – CREATION AND ACTIVITIES

Página – 139

Artigo / Article

STYARINI, Dyah; GUNLAZUARDI, Jarnuzi

Universidade da Indonésia

ESTUDO DE VIABILIDADE SOBRE O DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA DE PESTICIDA NO CHÁ PRETO

FEASIBILITY STUDY ON THE DEVELOPMENT OF REFERENCE MATERIAL OF PESTICIDE IN BLACK TEA

Página – 146

Artigo / Article

ASSIS, Amanda Fagundes de Souza; SILVA, Maria Dulcimar de Brito; RIBEIRO, Nathalianny do Socorro Silva

UEPA

ENSINO DE QUÍMICA COM RECURSOS DIDÁTICOS NO ENSINO MÉDIO – UM ESTUDO DE CASO

CHEMISTRY TEACHING WITH TEACHING RESOURCES IN MIDDLE SCHOOL - A CASE STUDY

Página – 162

Artigo / Article

RIZZATTI, Ivanise Maria; MARANGON, Cristiane; SCHVEITZRT, Bianca.

UERR

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MACRO E MICRONUTRIENTES EM PIMENTAS DO GÊNERO CAPSICUM SSP CULTIVADAS EM RORAIMA

DETERMINATION OF THE MACRO AND MICRONUTRIENTS OF PEPPER CAPSICUM SSP CULTIVATED IN RORAIMA

Página – 177

Entrevista – Markus Kayser (PT)

Artigo / Article

MACEDO, I.Y.L; LOBÓN, G.S.; MATIAS, A.L.B.; LIÃO, L.M.; SCALIZE, P. S. GIL, E.S.

UFG

DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM AZUL DE METILENO EM SÍLICA/NÍOBIUM PARA A ANÁLISE DE SULFITOS

DEVELOPMENT OF CHEMICALLY MODIFIED ELECTRODE WITH METHYLENE BLUE ANCHORED ONTO SILICA/NIOBIUM FOR SULFIDE ANALYSIS

Página – 155

Artigo / Article

PONÇANO, VERA MARIA LOPES, SILVA, GENESIS DUARTE DE OLIVEIRA

Rede Metrológica do Estado de São Paulo

IMPACTO E PERSPECTIVAS SOBRE A REDE DE SANEAMENTO E ABASTECIMENTO DE ÁGUA

IMPACT AND PERSPECTIVES ON WATER SUPPLY AND SANITATION NETWORK

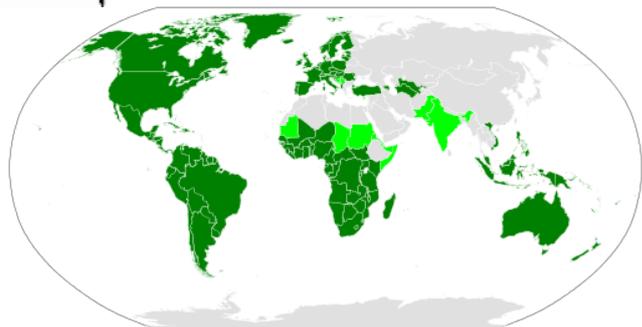
Página – 171

Interview – Markus Kayser (EN)

Página – 186

TRANSCRIÇÃO EM PORTUGUÊS.

Página – 196



This Wikipedia map shows the countries of the world that use a Latin alphabet as the only official (or official indeed) national script in dark green. The lighter green indicates countries that use Latin as a co-official script at the national level.

It is easier for people using the Latin alphabet to translate documents from their mother tongue into English. However countries that use different alphabets besides the translation the authors

also need to use a completely different alphabet which makes it harder for the authors to show the result of their hard work to the family and close friends.

That is why we decided to change the Journal's template and add a third language to the title, abstract and keywords. But this is only valid for the countries that do not use the Latin alphabet.

We hope that with this small change, the authors who publishes with us can have a nicer time to share the results of their work with the people that matters most to them.

The screenshot shows a journal article page with the following sections and language requirements indicated by arrows:

- Title in Portuguese:** ESTABILIDADE DA QUERCETINA SOB TENSÃO MECÂNICA NA PRESEÇA DE POLÍMEROS À BASE DE PLANTAS
- Title in English:** QUERCETIN STABILITY UNDER MECHANICAL STRESS IN THE PRESENCE OF PLANT-BASED POLYMERS
- Title in the author native alphabet (Author need to provide):** УСТОЙЧИВОСТЬ КВЕРЦЕТИНА К МЕХАНИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
- Abstract in Portuguese:** RESUMO
- Keywords in Portuguese:** Palavras-chave: Química mecânica, flavonóides, quercetina, matérias-primas vegetais
- Abstract in English:** ABSTRACT
- Keywords in English:** Keywords: Mechanical chemistry, flavonoids, quercetin, vegetable raw materials
- Abstract in the author mother language:** АННОТАЦИЯ
- Keywords in the author mother language:** Ключевые слова: механическая химия, флавоноиды, кверцетин, растительное сырье

Title in Portuguese. This is the journal Official language and the journal staff provides the translation free of costs.

Title in English

Title in the author native alphabet (Author need to provide).

Abstract in Portuguese

Keywords in Portuguese

Abstract in English

Keywords in English

Abstract in the author mother language.

Keywords in the author mother language.



CELLULOSE NANOCRYSTALS FROM UNDERUTILIZED *POLYTHIA LONGIFOLIA* SEED



NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA SEMENTE SUBUTILIZADA *POLYALTHIA LONGIFOLIA*

Adewale Adewuyi^{1,2*}; Fabiano Vargas Pereira²

¹Department of Chemical Sciences, Faculty of Natural Sciences, Redeemer's University, Mowe, Ogun state, Nigeria

²Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, CEP 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

* *Autor correspondente*
e-mail: walex62@yahoo.com

Received 02 July 2016; received in revised form 21 August 2016; accepted 24 September 2016

ABSTRACT

Polythia longifolia seed (PL), an underutilized seed in Nigeria was used as a starting material to prepare *Polythia longifolia* cellulose nanocrystals (PLN). *Polythia longifolia* cellulose (PLC) was first isolated and subjected to sulfuric acid hydrolysis followed by ultrasonication and homogenization. PL, PLC and PLN were characterized using Fourier transformed infrared (FTIR), x-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG) and scanning electron microscopy (SEM). PLC and PLN were evaluated for their heavy metal adsorption capacity, swelling capacity, water holding capacity and oil holding capacity. SEM images reveal elliptical granules of PLN while XRD shows a mixture of polymorphs of cellulose I and cellulose II. PLN displayed a better water holding, oil holding and swelling capacities. PLN also exhibited a higher adsorption capacity towards Cu²⁺ and Pb²⁺ ions than PLC. The results showed that *Polythia longifolia* seed can serve as a potential source of cellulose nanocrystals which might be useful in other applications.

Keywords: Cellulose; Ethylenediamine; *Hibiscus sabdariffa*; Modified cellulose; Surface grafting

RESUMO

Sementes de *Polythia longifolia* (PL), uma semente de subutilizada na Nigéria foi utilizado como um material de partida para preparar nanocristais de celulose *Polythia longifolia* (PLN). A celulose *Polythia longifolia* (PLC) foi inicialmente isolada e submetida a hidrólise com ácido sulfúrico seguida por homogeneização por ultrassonificação. As amostras de PL, PLC e PLN foram caracterizados por Transformada de Fourier Infravermelho (FTIR), difração de raios-x (DRX), análise termogravimétrica (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras PLC e PLN foram avaliados quanto à sua capacidade de adsorção de metais pesados, capacidade de inchamento, capacidade de retenção de água e capacidade de retenção de óleo. Imagens de MEV revelam grânulos elípticos de PLN, enquanto DRX mostram uma mistura polimorfa de celulose I e celulose II. A PLN demonstrou melhor retenção de água, melhor retenção de óleo e capacidade de inchamento. A PLN também exibiu uma capacidade de adsorção superior a PLC de íons Cu²⁺ e Pb²⁺. Os resultados demonstraram que as sementes *Polythia longifolia* podem servir como uma fonte potencial de nanocristais de celulose que podem ser úteis em outras aplicações.

Palavras-chave: Celulose; etilenodiamina; *Hibiscus sabdariffa*; Celulose modificada; enxertia de superfície.

INTRODUCTION

Cellulose which is the most abundant biopolymer on earth is considered one of the renewable resources for the production of chemicals and materials (Ragauskas *et al.*, 2006). Structurally, cellulose is highly ordered with the presence of reactive hydroxyl groups which can serve as means of improving on its properties for different applications.

There are several sources of cellulose; these sources include wood fiber, seed fiber, bast fiber, grasses, bacteria and algae (Nevell and Zeronian, 1985; Varshney and Naithani, 2011). The cellulose content of these sources varies and the process of obtaining the cellulose may not be that easy. Since there is increasing growth in the demand for cellulose, it is important to search for other sources which can meet this demand. Underutilized plant seeds such as *Polythia longifolia* seeds are potential resource that can be screened as alternative source of cellulose. *Polythia longifolia* belongs to the Annonaceae plant family. It is found in the tropics and known by different common names such as India fir tree, Buddha tree, false Ashoka, Glodogan tiang, Ashoka and Devdar (Singh and Karthikeyan, 2000). It is an evergreen plant which is famous for its use as an ornamental street tree (Farshori *et al.*, 2013). The plant is readily available in Nigeria but with little or no application which makes it underutilized.

Cellulose and its nanocrystalline forms have received several applications, some of which cuts across pharmaceutical, food and several other house hold industries (Hon, 1996). Most modifications carried out on cellulose are aimed at adjusting its properties so as to make it suitable for certain requirements. Aside being a linear homopolymer, it is insoluble in water, biodegradable, nontoxic and stable over wide temperature and pH (Mathur and Mathu, 2001). In order to further increase the usefulness of cellulose, the properties can be improved by converting it to its nanocrystalline form. The aim of this study is to isolate cellulose from PL, convert the cellulose to its nanocrystalline form and characterized for possible use.

EXPERIMENTAL

2.1. Materials

The seeds of *Polythia longifolia* were

obtained from a garden in Ibadan, Oyo state, Nigeria. This was later identified at the Department of Botany, University of Ibadan, Ibadan, Oyo state, Nigeria. The seeds were ground in an industrial mill, extracted with n-hexane as previously described by Adewuyi *et al.* (2012), air dried and stored in an airtight container. Sodium chlorite, sodium hydroxide, acetic acid, and all other chemicals used in this study were purchased from Sigma-Adrich (Brazil).

2.2. Isolation of cellulose from the seed of *Polythia longifolia*

Polythia longifolia seed cake (150 g) left after the extraction with n-hexane was weighed and transferred into a 2.5 L beaker. Alkali solution (2 wt% NaOH) was added and heated at 80°C for 5 h with continuous stirring using a Fisatom mechanical stirrer. The mixture was later filtered and washed with deionized water several times until alkali free and oven dried at 50°C. The treatment with 2 wt% NaOH was repeated twice. The brown product obtained was bleached with a mixture of solution which was made up of equal volumes (1:1) of acetate buffer (27 g NaOH and 75 mL glacial acetic acid, diluted to 1 L of deionized water) and aqueous sodium chlorite (1.7 wt% NaClO₂ in deionized water) as described by Flauzino-Neto *et al.* (2013). This was stirred at 80°C for 5 h. The resulting fibers were washed repeatedly in deionized water until the pH of the fibers became neutral. The bleaching step was repeated twice until the fiber became completely white and dried in an air-circulating oven at 50°C for 24 h to obtain the PLC.

2.3. Preparation of PLN

The PLC was hydrolyzed via sulfuric acid hydrolysis. Briefly, 15.0 g powder PLC was added to 150 mL 65 % sulfuric acid, maintained at 45°C and stirred vigorously using a Fisatom mechanical stirrer for 1 h. At the end of the acid hydrolysis, cooled deionized water was added to the resultant suspension and centrifuged at 7000 rpm for 10 min. This was dialyzed with deionized water to remove any non-reactive sulfate groups, salts and sugar until the solution reached pH 7.0. The purified suspension was ultrasonicated using a Cole Parmer ultrasonic processor (model CV 334, 20 kHz) for 30 min. Powdery PLN was finally

obtained by freeze-drying.

2.4. Characterization

2.4.1. FTIR

The functional groups in PL, PLC and PLN were determined using FTIR (Perkin Elmer, spectrum RXI 83303). The samples were blended with KBr, pressed into pellets and analyzed in the range of 400 - 4500 cm^{-1} .

2.4.2. XRD

The X-ray diffraction pattern was obtained using X-ray diffractometer (XRD-7000X-Ray diffractometer, Shimadzu) with filtered Cu K α radiation operated at 40 kV and 40 mA. The XRD pattern was recorded from 10 to 80° (2 θ), with a scanning speed of 2.00° per minute.

2.4.3. TG

Thermal stability and fraction of volatile components of PL, PLC and PLN were monitored by TG. This was achieved using a simultaneous DTA-TG apparatus (SHIMADZU, C30574600245).

2.4.4. SEM

Surface morphology was studied using scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6360LV, Japan and Quanta 200, FEG dual beam Bruker). Powdered PL, PLC and PLN were coated with gold using the sputtering technique in order to increase electrical conductivity and the quality of the micrographs.

2.5. Water holding capacity

Water holding capacity (WC) was determined as described by Zhang et al (2005). To achieve this, 0.5 g (W_1) of sample was dispersed in 10 mL of deionized water in a pre-weighed, clean centrifuge tubes (W) placed in a water bath at 37°C for 30 min. These were centrifuged for 15 min at 4000 rpm; the supernatant was removed and the centrifuge tubes with the distilled water soaked samples were weighed (W_2). Water holding capacity was estimated as:

$$WC \left(g g^{-1} \right) = \frac{W_2 - (W + W_1)}{W_1} \quad (1)$$

2.6. Oil holding capacity

The oil holding capacity (OC) was determined by weighing 0.2 g (W) of samples into a calibrated centrifuge tube containing 5 mL (V_1) of *Picralima nitida* seed oil. The mixture was properly stirred for 10 min after which it was centrifuged for 30 min at 5000 rpm. The supernatant oil (V_2) was gently removed while the absorbed oil was estimated as the difference between V_1 and V_2 . The oil holding capacity was calculated as (Lu et al., 2013):

$$OC \left(mL g^{-1} \right) = \frac{V_1 - V_2}{W} \quad (2)$$

2.7. Swelling capacity

PLC and PLN were separately analyzed for their swelling capacity (SC) by accurately weighing 0.5 g (W) and placing it in a calibrated tube, measuring its initial bed volume (V_1), mixed with 10 mL of milliqui water and shaken vigorously. The tube with its content was placed in water bath at 25°C for 24 h and the final volume (V_2) measured. The swelling capacity was calculated as (Lecumberri et al., 2007):

$$SC \left(mL g^{-1} \right) = \frac{V_2 - V_1}{W} \quad (3)$$

2.8. Heavy metal adsorption capacity

Lead nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) and copper sulphate ($\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) salts were used in the preparation of the salt solutions in milliqui water. Metal adsorption study was carried out by separately shaking 0.1 g of PLC and PLN with 50 mL solutions (100 mg/L) of metal in different beakers at 25°C and 200 rpm for 3 h. This was later centrifuged for 10 min at 5,000 rpm and the metal concentrations before and after adsorption were determined using Atomic Absorption Spectrometer (Varian AA240FS). The metal ions adsorption capacity of PLC and PLN were calculated using equation:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{M} \quad (4)$$

Where q_e is the adsorption capacity in mg/g, C_o and C_e are initial and final concentrations (mg/L) of adsorbate (Pb^{2+} and Cu^{2+}) in solution respectively; while V and M are volumes (L) of metal ions solution and weight (g) of PLC and PLN used.

RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization

The yield of PLC obtained from *Polythia longifolia* was 51.20 %. The FTIR spectra of PL, PLC and PLN are presented in Fig. 1.

Large bands were found at 3250-3500 cm^{-1} in PL, PLC and PLN which were considered to be the stretching bands of -OH functional groups. Peaks at 1736 cm^{-1} was found in PL which was assigned to vibrational frequencies of C=O associated with acetyl and uronic ester groups of hemicellulose and ester linkage of the carboxyl group in lignin (Chen *et al.*, 2012) while peaks seen at 1520 and 1448 cm^{-1} were assigned to C=C vibrational frequencies in lignin (Rosa *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2012). Band observed at 2924 cm^{-1} in all the samples was attributed to the C-H stretching of alkane. As previously reported by Chen *et al.* (2012), peaks found in the region 800-1500 cm^{-1} in PL, PLC and PLN were considered as fingerprint region for cellulose which suggested that cellulose maintained its chemical identity irrespective of the treatment given to the sample. Within this range, peaks at 1040 cm^{-1} may be due to the C-O-C pyranose ring stretching vibration while absorption band at 904 cm^{-1} could be assigned to the stretching at β -(1 \rightarrow 4) glycosidic linkages. Peaks at 815 and 1210 cm^{-1} were only seen pronounced in PLN which was attributed to the half-ester sulfate groups as a result of the sulfuric acid hydrolysis of PLC (Lu and Hsieh, 2010; Chen *et al.*, 2012).

X-ray diffractogram of PL, PLC and PLN is presented in Fig. 2. The pattern is typical of semicrystalline materials having amorphous broad hump and crystalline peaks (Flauzino-Neto *et al.*, 2013). The patterns as shown in the diffractogram display a mixture of polymorphs of cellulose I and cellulose II. The presence of cellulose II may be due to the 65 % sulfuric acid used which can also serve as a solvent for the cellulose apart from its capacity to hydrolyze the cellulose, this might have resulted in a re-precipitation of cellulose after hydrolysis (Borysiak and Garbarczyk, 2003; Flauzino-Neto *et al.*, 2013).

Thermal stability plays a key role in determining the use of nanocrystals as reinforcing materials (Roman and Winter, 2004), the TG is shown in Fig. 3. The curves in PL, PLC and PLN reveal a loss at around 48 -135°C which was attributed to loss of water molecules. PL

exhibited loss in mass at around 160-240°C which was considered as being loss of hemicellulose and some other volatile matters while mass loss around 245-340°C was attributed to loss of lignocelluloses (Carrier *et al.*, 2011). In PLC and PLN, the first step noticed in the degradation was loss of mass around 185-240°C which was accounted for as being degradation leading to 1,4 and 1,6 anhydroglucopyranoside while the second step at around 245-335°C was considered as being depolymerization at 1,4 glycosidic bond as previously reported (Chauhan *et al.*, 2000; Sharma, 2012). The SEM images are presented in Fig. 4. The surface morphology of PL showed that it has an irregular shape and size. PLN appeared as an aggregation of rod-like assemblies of nanocrystals while PLC appeared as stacked particles as aggregates of macromolecules.

3.2. Water holding, Oil holding and swelling capacities of PLC and PLN

Water holding capacity estimates the ability of any material to hold water over a period of time most especially when undergoing certain processes. The water holding capacity of PLC (3.71 g/g) is lower than that of PLN (8.93 g/g). The higher water holding capacity of PLN over PLC suggests the possible use of PLN in applications requiring moisture retention (Lu *et al.* 2013). This value has been found higher than a few reported data in literature as shown in Table 1. The oil holding capacity was found to be 8.11 mL/g for PLN and 3.55 mL/g for PLC. This capacity has been related to the ability of material surfaces to hold or adsorb organic compounds or molecules which also bothers mainly on the porosity of the structure of such material (Yalegama *et al.* 2013). This *parameter is important in food industry* (Tizazu and Emire 2010) and it is related to texture, hydrophobic character and other food quality properties (Shad *et al.*, 2013; Rafieian and Keramat 2015). The swelling capacity also plays an important role in finding application for a cellulosic material. It is a show of the amount of water that such material can absorb. The swelling capacity of PLC was 2.88 mL/g while that of PLN was 7.06 mL/g. The capacities of PLC and PLN were compared with some reported values as shown in Table 1.

3.3. Heavy metal adsorption capacity

PLC and PLN were evaluated for their ability to adsorb Cu^{2+} and Pb^{2+} ions from aqueous solution. The presence of these heavy metals (Cu^{2+} and Pb^{2+}) have been reported in food, water and soil as a result of rapid population growth, domestic activities, agricultural practices and industrialization (Su *et al.*, 2013). It is important that these heavy metals are removed from their sources before they come in contact with human, plant or animal.

The adsorption capacities of PLC and PLN are expressed in Fig. 5. Both PLC (35.99 mg/g) and PLN (42.05 mg/g) adsorbed Cu^{2+} ions; these values are higher than what was reported by Jiang *et al.* (2010) and Putra *et al.* (2014). The affinity of PLC and PLN for Cu^{2+} ions was higher than what was observed for Pb^{2+} ions. The adsorption capacity of PLC towards Pb^{2+} was 2.65 mg/g while that of PLN was 15.54 mg/g. For both metal ions, PLN demonstrated a better adsorption capacity than PLC.

CONCLUSION

This study evaluated the isolation of cellulose from *Polythia longifolia* seed and its hydrolysis to nanocrystalline cellulose using 65 % sulfuric acid. The PL, PLC and PLN were characterized, analyzed for their ability to adsorb heavy metals, water holding, oil holding and swelling capacities. The present work has revealed that cellulose nanocrystals can be prepared from PL suggesting the use of PL as a renewable source for the production of cellulose nanocrystals.

REFERENCES

1. Adewuyi, A., Oderinde, R.A., Rao, B.V.S.K., Prasad, R.B.N., Anjaneyulu, B. *BioEner Res.*, **2012**, 5, 713.
2. Ashraf, S., Saeed, S.M.G., Sayeed, S.A., Ali, R. *Int. J. Agric. Bio.*, **2012**, 14, 365.
3. Benítez, V., Cantera, S., Aguilera, Y., Mollá, E., Esteban, R.M., Díaz, M.F., Martín-Cabrejas, M. A. *Food Res. Int.*, **2013**, 50, 64.
4. Borysiak, S., Garbarczyk, J. *Fibres Text. East. Eur.*, **2003**, 11, 104.
5. Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denoux, D., Lasnier, J.M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F., Aymonier, C. *Biomass and Bioenergy*. **2011**, 35, 298.
6. Chauhan, G.S., Bhatt, S.S., Kaur, I., Kaith, B.S., Singha, A.S. *Polym. Degrad. Stabil.* **2000**, 69, 261.
7. Chen, D., Lawton, D., Thompson, M.R. Liu, Q. *Carbohydr. Polym.*, **2012**, 90, 709.
8. Farshori, N.N., Al-Oqail, M.M., Al-Sheddi, E.S., Siddiqui, M.A., Rauf, A. *Afr. J. Microbiol. Res.* **2013**, 7, 1977.
9. Flauzino Neto, W. P.; Silvério, H. A.; Dantas, N. O.; Pasquini, D.; *Ind Crops Prod* **2013**, 42, 480.
10. Hon, D.N.S. in *Polysaccharides in medicinal applications*; Dumitriu, S., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1996.
11. Jiang, M., Jin, X., Lu, X., Chen, Z. *Desalination*, **2010**, 252, 33.
12. Lecumberri, E., Mateos, R., Izquierdo-Pulido, M., Rupérez, P., Goya, L., Bravo, L. *Food Chem.*, **2007**, 104, 948.
13. Lu, H., Gui, Y., Zheng, L., Liu, X. *Food Res. Inter.*, **2013**, 50, 121.
14. Lu, P., Hsieh, Y. L. *Carbohydr. Polym.*, **2010**, 82, 329.
15. Mathur, N.K., Mathur, V. *Chemical weekly*, July Edn., 2001.
16. Menon, L., Majumdar, S.D., Ravi, U. *Ind. J. Nat. prod. Res.*, **2014**, 5, 75.
17. Nevell, T.P., Zeronian, S.H. *Cellulose chemistry and its applications*. Ellis Horwood, Chichester York, 1985.
18. Putra, W.P., Kamari, A., Yusoff, S.N.M., Ishak, C.F., Mohamed, A., Hashim, N., Md Isa, I. *J. Encap. Ads. Sci.*, **2014**, 4, 25.
19. Rafieian, F., Keramat, J. *LWT - Food Sci. Technol.*, **2015**, 64, 1370.

20. Ragauskas, A.J., Williams, C.K., Davison, B.H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C.A., Frederick, W.J., Hallett, J.P., Leak, D.J., Liotta, C.L., Mielenz, J.R., Murphy, R., Templer, R., Tschaplinski, T. *Science*, **2006**, *311*, 484.
21. Roman, M., Winter, W.T. *Biomacromolecules*, **2004**, *5*, 1671.
22. Rosa, M.F., Medeiros, E.S., Malmonge, J.A., Gregorski, K.S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C., Glenn, G., Orts, W.J., Imam, S.H. *Carbohyd. Polym.*, **2010**, *81*, 83.
23. Shad, M.A., Nawaz, H., Noor, M., Ahmad, H.B., Hussain, M., Choudhry, M.A. *Pak. J. Bot.*, **2013**, *45*, 2027.
24. Sharma, R.K. *Adv. Appl. Sci. Res.*, **2012**, *3*, 3961.
25. Singh, N.P., Karthikeyan, S. *Flora of Maharashtra State, Vol 5, Botanical survey of India; Calcutta: 2000.*
26. Su, S., Xiao, R., Mi, X., Xu, X., Zhang, Z., Wu, J. *China. Ecol. Indic.*, **2013**, *24*, 375.
27. Tizazu, H., Emire, S.A. *Afr. J. Food, Agric., Nut. Devel.*, **2010**, *10*, 3029.
28. Varshney, V.K., Naithani, S. *Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources. S. Kalia et al. (eds.), Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2011.*
29. Yalagama, L.L.W.C., Karunaratne, D.N., Sivakanesan, R., Jayasekara, C. *Food Chem.* **2013**, *141*, 124.
30. Zhang, M., Zhang, C.J., Shrestha, S. *J. Food Eng.*, **2005**, *67*, 333.

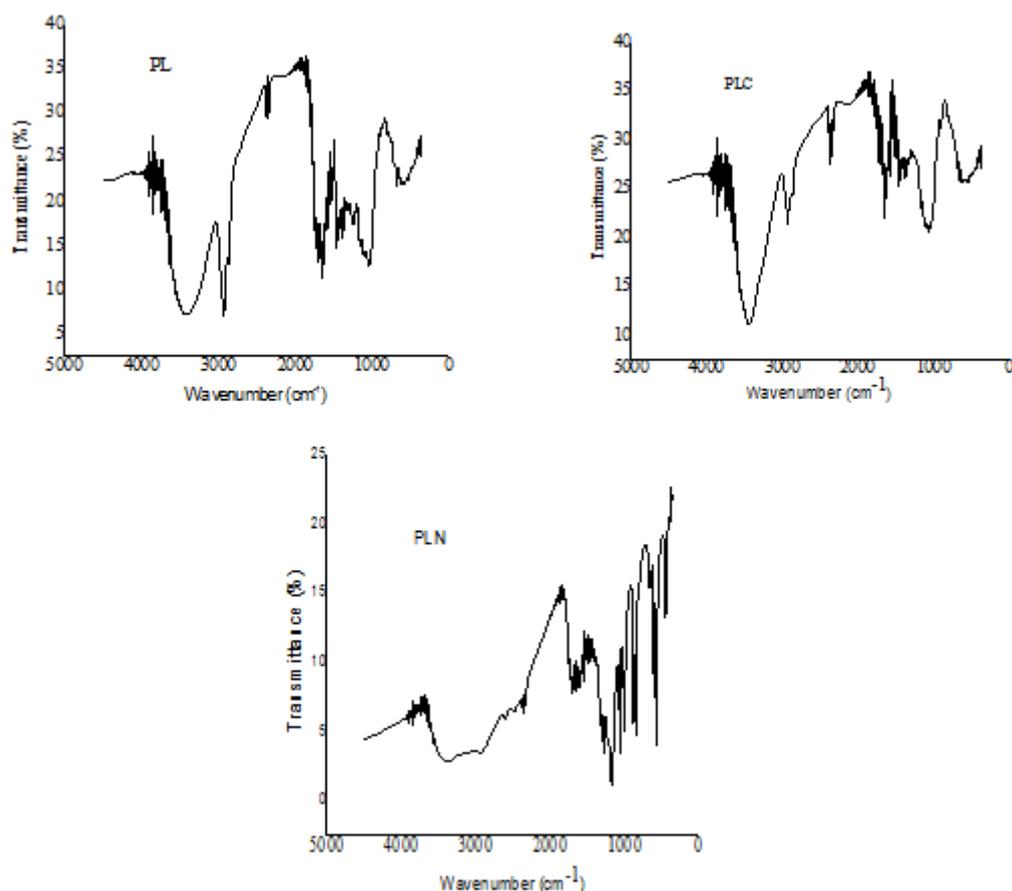


Figure 1: FTIR OF PL, PLC AND PLN

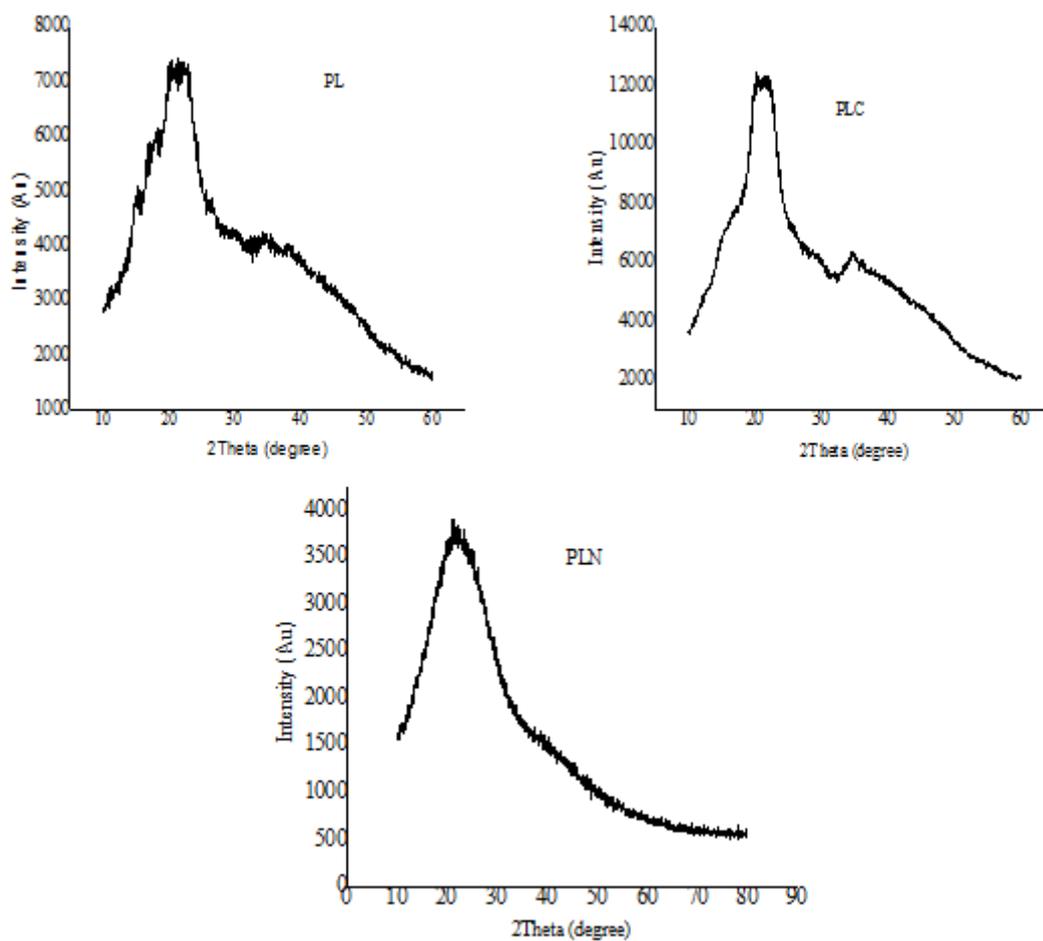


Figure 2: XRD OF PL, PLC AND PLN

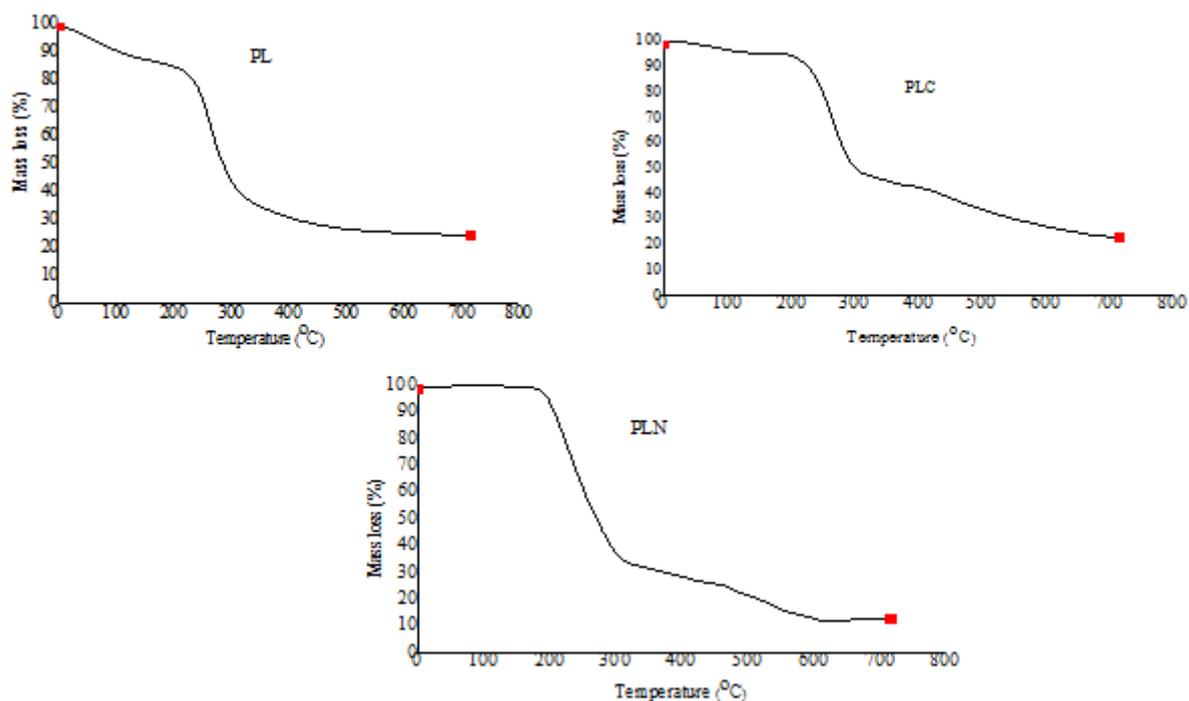


Figure 3: TG OF PL, PLC AND PLN

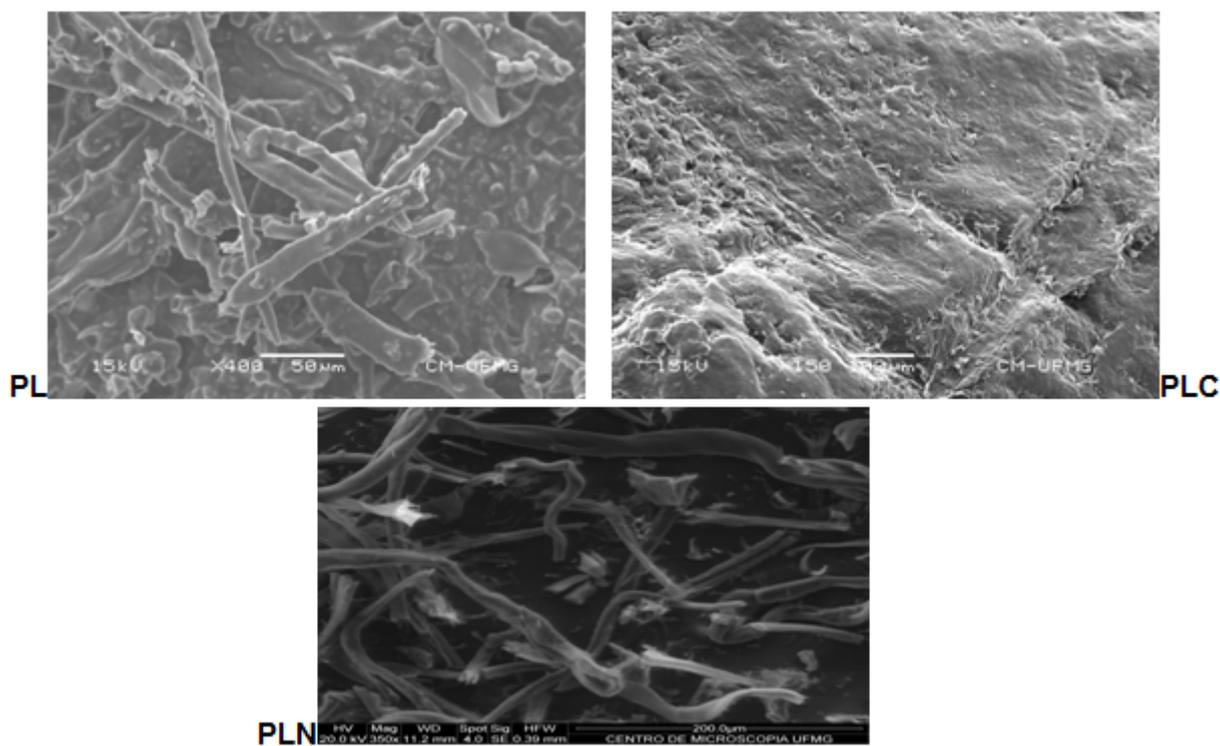


Figure 4: SEM OF PL, PLC AND PLN

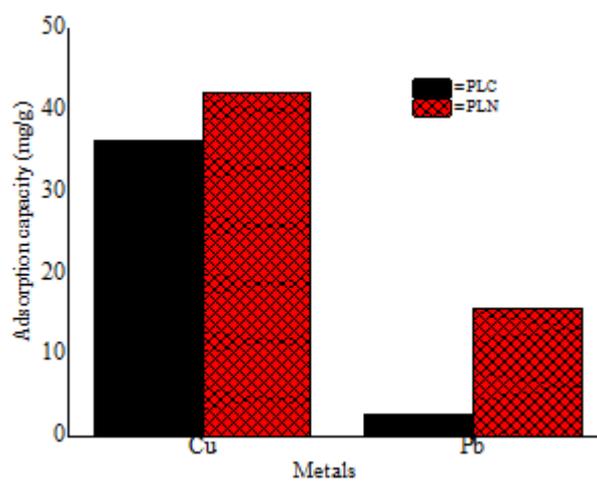


Figure 5: ADSORPTION CAPACITY OF PLC AND PLN

Table 1: Comparison of the water holding capacity, oil holding capacity and swelling capacity of PLC and PLN with other reported values in literature

Sample	Water holding capacity (g/g)	Oil holding Capacity (mL/g)	Swelling Capacity (mL/g)
Red bean flour Ashraf <i>et al.</i> , (2012)	4.419	4.553	-
Standard flour Menon <i>et al.</i> , (2014)	1.02	2.50	4.00
White lupin Tizazu and Emire (2010)	2.65	1.82	-
Gelatin Rafieian and Keramat (2015)	8.59	0.67	-
Coconut kernel Yalegama <i>et al.</i> , (2013)	8.13	4.57	5.50
Cowpea Benítez <i>et al.</i> , (2013)	2.00	0.80	5.50
PLC (Present study)	3.71	3.55	2.88
PLN (Present study)	8.93	8.11	7.06

- = No result found



INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA DAS PROPRIEDADES DE CORROSÃO DO AÇO X13 NO ÁCIDO ACÉTICO A 20 E 80 °C



EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF THE CORROSION PROPERTIES OF STEEL X13 IN THE ACETIC ACID AT 20 AND 80 °C

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СТАЛИ X13 В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ 20 И 80 °C

MANANNIKOV, Dmitrii Andreevich^{1,2}; PARSHUKOV, Vladimir Pavlovich^{1,2};
NIKOLAYCHUK, Pavel Anatolyevich^{2,*}

¹ Laboratoriâ korrozionnyh ispytaniy, Rossijskij naučno-issledovatel'skij institut trubnoj promyšlennosti,
Novorossijskaâ, 30, zip code 454139, Chelyabinsk, Russian Federation
(phone: +7 351 225 02 22 8802)

² Kafedra analitičeskoj i fizičeskoj himii, Čelâbinskij gosudarstvennyj universitet, Brat'ev Kaširinyh, 129, zip code
454001, Chelyabinsk, Russian Federation
(phone: +7 351 799 70 69)

* *Corresponding author*
e-mail: npa@csu.ru

Received 15 October 2016; received in revised form 10 November 2016; accepted 16 November 2016

RESUMO

As curvas de polarização de aço inoxidável X13 em uma solução de 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH + CH₃COONa + CO₂ (P_{CO₂} = 0.1 MPa) em pH 3 e 4 e temperaturas 20 e 80 °C foram obtidas pelo método potencioestático. As características eletroquímicas de corrosão do aço nesses ambientes foram medidas. Os potenciais - diagramas de pH do aço do sistema X13 - CH₃COOH - CO₂ - H₂O foram construídos e o comportamento de corrosão do aço foi determinado usando estes diagramas. A passivação do aço pode prosseguir devido à formação de camada de fase de cromita de ferro (FeCr₂O₄) e de policamada de oxalato de ferro (FeC₂O₄).

Palavras-chave Aço inoxidável X13, ambientes de ácido acético, curvas de polarização, diagrama de potencial - pH.

ABSTRACT

Polarisation curves of stainless steel X13 in a 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH + CH₃COONa + CO₂ (P_{CO₂} = 0.1 MPa) solution at pH 3 and 4 and temperatures 20 and 80 °C were obtained by the potentiostatic method. The corrosion-electrochemical characteristics of the steel in these environments were measured. The potential - pH diagrams of system steel X13 - CH₃COOH - CO₂ - H₂O were constructed and the corrosion behaviour of the steel was determined using these diagrams. The passivation of the steel may proceed due to the formation of iron chromite (FeCr₂O₄) phase layer and of iron oxalate (FeC₂O₄) polylayer.

Keywords: Stainless steel X13, acetic acid environments, polarisation curves, potential - pH diagram.

АННОТАЦИЯ

Потенциостатическим методом получены поляризационные кривые нержавеющей стали X13 в растворе 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH + CH₃COONa + CO₂ (P_{CO₂} = 0,1 МПа) при pH 3 и 4 и температурах 20 и 80 °C. Измерены коррозионно-электрохимические характеристики стали в этих средах. Построены диаграммы потенциал – pH системы сталь X13 – CH₃COOH – CO₂ – H₂O и с помощью этих диаграмм определено коррозионное поведение стали. Пассивация стали может происходить из-за образования фазового слоя хромита железа (FeCr₂O₄) и полислоя оксалата железа (FeC₂O₄).

Ключевые слова: Нержавеющая сталь X13, уксуснокислая среда, поляризационные кривые, диаграмма потенциал – pH.

INTRODUCTION

Acetic acid is widely used in various branches of industry, and the study of corrosion of the metallic equipment in the acetic media is an important task (Davis, 2000; Schweitzer, 2006). Numerous studies on the corrosion of various metals and alloys in the acetic media were conducted in the past years (Malakhova *et al.*, 1995; Nickel Institute, 2016; Onuchukwu and Oppong-Boachie, 1986; Thirumalaikumar and Jegannathan, 2011; Hassan and Fahmy, 2008; Rafiquee *et al.*, 2007; Ansari and Quraishi, 2011; Allahkaram *et al.*, 2011; Veloz and González, 2002; Amri *et al.*, 2008; Tétreault *et al.*, 1998; Rocca *et al.*, 2004; Turnbull *et al.*, 2003; Lou and Singh, 2010; Singer *et al.*, 2011). This study aims the investigation of the corrosion properties of the stainless steel X13.

Steel X13 is an instrumental stainless steel produced in accordance with the Russian State Standard GOST 5632–72. It is designed for usage in weakly aggressive environments. This steel grade is analogous to such steel grades as UNS S42000 (USA), ASTM 420–SS2303 (EU), SUS420J1 (Japan) or 2Cr13 (China) (Database of Steel and Alloy, 2016). The average composition of steel X13 is presented in Table 1.

MATERIALS AND METHODS

Sample preparation

The cylindrical samples made of steel X13, 9.5 mm in diameter and 5 mm in height with the small hole in the cylinder base for binding current-conductible parts were used. The working surface of the samples was approximately equal to 2.7 cm². Before the polarisation tests the

samples were polished and degreased in acetone.

Reagents of CO₂ analytical quality were used. Analytical balance with maximum uncertainty of ±0.0001 g was used for taking weights. pH-meter with maximum uncertainty of ±0.01 pH unit was used to control solution pH. The solutions for polarisation measurements were prepared in accordance with NACE/ASTM TM0169 G0031 12A Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals: 1 L of the solution containing (by weight) 5 % NaCl and 0.5 % CH₃COOH was saturated by CO₂ at P_{CO₂} = 0.1 MPa, after that 100 ml of the 100 g/mL Na₂CO₃ solution was added, and then pH was adjusted to the necessary value by adding hydrochloric acid.

Polarisation measurements

The polarisation measurements were performed in the potentiodynamic mode using the potentiostat Gamry Series G750 in the standard three-electrode thermostated cell. A saturated calomel electrode was used as the reference electrode. The temperature of the solution was maintained at 20 ± 2 °C or 80 ± 2 °C. IR drop was minimised by using and accurately positioning the Luggine capillary.

The potential of dissolution of steel X13 was preliminary determined. For this the potential on steel was measured without external polarisation during at least one hour, taking E_{corr} as the potential at the end of exposure with the condition that potential change in the last 30 minutes was no more than ±30 mV. After that the sample was cathodically polarized at the potential of –1.1 V (SHE) for 10 minutes and potentiodynamic curve was registered with

potential sweep rate of 0.1 mV/s. The experiment was repeated until three polarisation curves compatible with each other were obtained for each solution. The potential with respect to the standard hydrogen electrode was calculated taking into account the temperature dependency of the potential of a saturated calomel electrode.

Construction of potential – pH diagrams

The method of plotting the potential – pH diagrams of multielement systems and the application of these diagrams to the thermodynamic study of the corrosion processes is described in detail elsewhere (Thompson *et al.* 2011).

RESULTS AND DISCUSSION

The polarisation curves

The polarisation curves of steel X13 in a solution containing 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH + CH₃COONa + CO₂ at 20 °C are presented in Figure 1, and at 80 °C – in Figure 2.

From the anodic branches of polarisation curves the following quantities were determined: passivation potential (E_p), pitting formation potential (E_{pit}), the size of the passivity region ($\Delta E = E_{pit} - E_p$), the pitting resistance index ($\Delta E_{pit} = E_{pit} - E_{corr}$) (Freiman *et al.* 1986), the Tafel slope of the active corrosion region of the curve (b_a) and the corrosion rate in the passive state (i_p). The results are presented in Table 2.

The experimental data show that at elevated temperature both the passivity region size and the pitting resistance index substantially decrease, which indicates lesser stability of metal and higher probability of pitting formation at higher temperatures. Lowering pH of the test media from 4 to 3 also causes the narrowing of the passivity region size and the increase of the corrosion rate. A very high value of the corrosion rate in the passivity state region at 20 °C and pH 3 indicates the change of the passivation mechanism.

The visual inspection of the samples after electrochemical tests is presented in Figure 3. Pittings are present on all samples, and moreover, the number of local corrosion damage nuclei is significantly larger at pH 3. The surface

of the samples tested at pH 4 is generally brilliant and for the samples tested at pH 3 it becomes dull. It shows that whereas at pH 4 the test media inflicts only local damage to the surface of the steel, at pH 3 the anodic dissolution occurs not only in pittings but also over the entire surface.

Thermodynamic evaluation of the corrosion properties of steel

The steel X13 has the crystal structure of ferrite (a Fe-based solid solution with body centered cubic lattice). The thermodynamic description of this solid solution was performed using the quasi-regular solution model (Chen, 1988) using the data from Kaufman and Nesor (1973). The calculated thermodynamic activities of iron and chromium in the steel are the following: at 20 °C $a_{Fe (bcc)} \approx 0.99$ and $a_{Cr (bcc)} \approx 114.3$; and at 80 °C $a_{Fe (bcc)} \approx 0.99$ and $a_{Cr (bcc)} \approx 31.1$. The activities of chromium exceed unity, which is proved by the phase diagram of Fe – Cr system (Kaufman and Nesor, 1973) and indicates that at low temperatures steel X13 is metastable.

The basic chemical and electrochemical equilibria of the steel X13 in acetic media along with the temperature dependencies of the Gibbs free energies of reactions are listed in Table 3. Since the studied temperature interval is relatively narrow, the temperature dependencies of the Gibbs free energies are approximated as linear functions of temperature. The parameters of temperature relationships were calculated from the data of Tyurin (1999), Lee (1981), Belyaev *et al.* (1984) and Saltykov *et al.* (2004).

The duration of single electrochemical test was ~4 hours, from which 1.5 hours was the duration of corrosion potential measurements and 2.5 hours was the duration of polarisation curve registration. It was estimated from the corrosion rate values listed in Table 2 that the average content of iron and chromium in a solution after four-hour exposure has the order-of-magnitude of 10⁻⁴ mol/L. The potential – pH diagram of steel X13 – CH₃COOH (~0,1 mol/L) – CO₂ (~ 10⁻⁴ mol/L) – H₂O system at 20 °C, P=1 bar (air) and the activities of iron and chromium ions in solution ~10⁻⁴ mol/L is presented in Figure 4, and at 80 °C – in Figure 5. Thermodynamic calculations show that at pH 3 and 4 and potentials from –0.6V to +0.3 V (SHE) the passivation of steel is determined by the

formation of iron chromite (FeCr_2O_4) or iron oxalate (FeC_2O_4) on its surface. At pH 4 iron chromite forms a protective layer on the steel surface both at ambient and elevated temperatures, whereas at pH 3 the situation is different. At 80 °C FeCr_2O_4 remains thermodynamically stable, but at 20 °C it decomposes and the protective layer consists from iron oxalate. Thermodynamic calculations explain the unusually high value of the corrosion rate at pH 3 and 20 °C in Table 2. The protective effect of iron chromite is very well known (Reformatskaya *et al.*, 2004), and it is significantly stronger than that of iron oxalate (Saltykov *et al.*, 2004). At lower pH, however, the strength and the protective function of the iron chromite layer decreases, and the iron oxalate layer is not able to fully resist the destructive influence of the aggressive components of the environment, and the steel is affected by overall corrosion. In these conditions rising the temperature can shift the border of thermodynamic stability of iron chromite and slow down the dissolution of steel.

CONCLUSIONS

1. The corrosion-electrochemical behaviour of steel X13 in a solution containing by weight 5% NaCl + 0.5% CH_3COOH + CH_3COONa + CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 0,1$ MPa) at pH 3 and 4 and temperatures 20 and 80 °C was studied by the potentiodynamic method. The values of the potentials of corrosion (E_{corr}), passivation (E_p) and pitting formation (E_{pit}) as well as corrosion rate in the passive state (i_p) were determined. The anomaly in the temperature dependency of the corrosion rate at pH 3 was revealed.

2. The thermodynamic evaluation of the corrosion properties of steel X13 in a solution containing by weight 5% NaCl + 0.5% CH_3COOH + CH_3COONa + CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 0,1$ MPa) at pH 3 and 4 and temperatures 20 and 80 °C was performed. The potential – pH diagrams of steel X13 – CH_3COOH (~0,1 mol/L) – CO_2 (~ 10^{-4} mol/L) – H_2O were plotted.

3. It is shown that the passivation of steel X13 in the studied range of pH and temperatures can be provided by the formation of the iron chromite or iron oxalate layers on its surface.

4. The changing of the nature of the protective layer at pH 3 from FeC_2O_4 at 20 °C to FeCr_2O_4 at 80 °C lowers the corrosion rate 3 times. The increase of temperature of the environment can be used for retaining the passivation state of the steel in acetic environments

REFERENCES:

1. P. A. Schweitzer. Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals. CRC Press, 2006. 752 p.
2. J. R. Davis. Corrosion: Understanding the Basics. ASM International, 2000. 563 p.
3. É. K. Malakhova, A. N. Kuzyukov, A. V. Meshcheryakov. Corrosion resistance of zirconium alloys in acetic acid media. *Chemical and Petroleum Engineering*, 1995, 31(3), 183 – 185.
4. Corrosion Resistance of Nickel-containing Alloys in Organic Acids and Related Substances. Nickel Institute. 64 p.
<https://www.nickelinstitute.org/~media/Files/TechnicalLiterature/CorrosionResistanceofNickel_ContainingAlloysinOrganicAcidsandRelatedCompounds_1285_.ashx> (Accessed October 2016)
5. A. I. Onuchukwu, F. K. Oppong-Boachie. The corrosion behaviour of aluminum alloy AA1060 in p-quinone and acetic acid media. *Corrosion Science*, 1986, 26(11), 919 – 926.
6. M. Thirumalaikumar, S. Jegannathan. Inhibition Effects of Nitrones on the Corrosion of Mild Steel in Organic Acid Media. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2011, 29(1), 1 – 8.
7. H. H. Hassan, K. Fahmy. Pitting Corrosion of Tin by Acetate Anion in Acidic Media. *International Journal of Electrochemical Science*, 2008, 3, 29 – 43.
8. M. Z. A. Rafiquee, S. Khan, N. Saxena, M. A. Quraishi. Influence of Some Thiadiazole Derivatives on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Formic and Acetic Acid Media. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2007, 25, 419 – 434.
9. F. A. Ansari, M. A. Quraishi. Inhibitive Effect of Some Gemini Surfactants as

- Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acetic Acid Media. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2011, 36(1), 11 – 20.
10. S. R. Allahkaram, M. Honarvar Nazari, S. Mamaghani, A. Zarebidaki. Characterization and corrosion behavior of electroless Ni–P/nano-SiC coating inside the CO₂ containing media in the presence of acetic acid. *Materials & Design*, 2011, 32(2), 750 – 755.
 11. M. A. Veloz, I. González. Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S. *Electrochimica Acta*, 2002, 48(2), 135 – 144.
 12. J. Amri, E. Gulbrandsen, R. P. Nogueira. The effect of acetic acid on the pit propagation in CO₂ corrosion of carbon steel. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(2), 200 – 203.
 13. J. Tétreault, J. Sirois, E. Stamatopoulou. Studies of lead corrosion in acetic acid environments. *Studies in Conservation*, 1998, 43(1), 17 – 32.
 14. E. Rocca, C. Rapin, F. Mirambet. Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric conditions and by acetic acid vapour: use of sodium decanoate. *Corrosion Science*, 2004, 46(3), 653 – 665.
 15. A. Turnbull, M. Ryan, A. Willetts, S. Zhou. Corrosion and electrochemical behaviour of 316L stainless steel in acetic acid solutions. *Corrosion Science*, 2003, 45(5), 1051 – 1072.
 16. X. Lou, P. M. Singh. Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behaviour of carbon steel in fuel-grade ethanol. *Corrosion Science*, 2010, 52(7), 2303 – 2315.
 17. M. Singer, A. Camacho, B. Brown, S. Nešić. Sour Top-of-the-Line Corrosion in the Presence of Acetic Acid. *Corrosion*, 2011, 67(8), 085003-1 – 085003-16.
 18. Database of Steel and Alloy. URL: <http://splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=7#1> . (Accessed October 2016).
 19. M. T. Thompson, M. H. Kaye, C. W. Bale, A. D. Pelton. Pourbaix Diagrams for Multielement Systems. In: Uhlig's corrosion handbook. Wiley, 2011. P. 103 – 110.
 20. L. I. Freiman, Ya. Flis, M. Prazhak, L. Garts, B. Narovska, R. Bartonichek, M. M. Kristal', R. L. Baru, S. N. Mandzhagaladze, S. A. Glazkova, Ya. Tlamsa, I. I. Reformatskaya, D. I. Starosvetskii, A. R. Basman, T. P. Markova. Standartization of methods of accelerated tests of stainless steel of its resistance to pitting corrosion. Electrochemical tests. *Protection of Metals*, 1986, 22(2), 149 – 164.
 21. L.-R. Chen. Quasiregular model and phase equilibrium diagram of a binary system. *Physica status solidi (a) – applications and materials science*, 1988, 110(1), K19 – K24.
 22. L. Kaufman, H. Nesor. Calculation of the binary phase diagrams of iron, chromium, nickel and cobalt. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1973, 64, 249 – 257.
 23. A. G. Tyurin. Thermodynamics of the chemical and electrochemical resistance of iron-chromium alloys. *Protection of Metals*, 1999, 35(3), 215 – 220.
 24. J. B. Lee. Elevated temperature potential – pH diagrams for the Cr-H₂O, Ti-H₂O, Mo-H₂O and Pt-H₂O systems. *Corrosion*, 1981, 37(8), 467 – 481.
 25. V. P. Belyaev, I. V. Parputs, V. L. Artem'ev, A. M. Sukhotin. Potential – pH diagram and passivity of iron in hot alkaline solutions. *Protection of Metals*, 1984, 20(6), 692 – 696.
 26. S. N. Saltykov, G. V. Makarov, E. L. Toroptseva, Ya. B. Filatova. Anodic behavior of white iron phases in oxalic media. *Protection of Metals*, 2004, 40(1), 56 – 61.
 27. I. I. Reformatskaya, A. N. Podobaev, E. V. Trofimova, T. I. Ashcheulova. Developing concepts of chromium functions in the passivation and pitting of Fe-Cr alloys. *Protection of Metals*, 2004, 40(3), 207 – 213.

Table 1. The average chemical composition of steel X13

Composition of the element, weight %												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	Ti	V	W
0.15	0.41	0.35	0.010	0.002	12.5	0.16	0.07	0.007	0.016	0.001	0.021	0.001

Table 2. The corrosion-electrochemical characteristics of steel X13 in a 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH + CH₃COONa + CO₂ solution

Conditions	E _{corr} , mV	E _p , mV	E _{pit} , mV	ΔE, mV	ΔE _{pit} , mV	b _a	i _p , mA/cm ² (mm/year)
t = 20 °C, pH 4	-345	-260	-30	230	315	0.072	0.005 (0.04)
t = 20 °C, pH 3	-360	-210	-30	180	330	0.135	0.111 (0.86)
t = 80 °C, pH 4	-380	-315	-240	75	140	0.060	0.018 (0.14)
t = 80 °C, pH 3	-390	-330	-295	35	95	0.035	0.046 (0.36)

Table 3. The Gibbs free energies of the basic chemical and electrochemical reactions in Fe – Cr – CH₃COOH – CO₂ system

No of line at Figs. 4 and 5	Electrode reaction	Δ _r G _T ^o = f(T), J/mol
a	2H ⁺ + 2e = H ₂	0
b	O ₂ + 4H ⁺ + 4e = 2H ₂ O	-571620 + 326.5 T
1	Cr ²⁺ + 2e = Cr (bcc, ferrite)	206230 – 100.9 T
2	Fe ²⁺ + 2e = Fe (bcc, ferrite)	87930 – 10.0 T
3	Cr ³⁺ + e = Cr ²⁺	108010 – 230.5 T
4	Fe ³⁺ + e = Fe ²⁺	-21330 – 178.1 T
5	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e = 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	-987830 + 731.2 T
6	FeO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 3e = Fe ³⁺ + 4H ₂ O	-710120 + 246.0 T
7	Cr ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 6e = 2Cr(bcc) + 3H ₂ O	426190 – 301.5 T
8	FeCr ₂ O ₄ + 2H ⁺ + 2e = Fe(bcc) + Cr ₂ O ₃ + H ₂ O	102760 – 74.2 T
9	Fe ₃ O ₄ + 8H ⁺ + 8e = 3Fe(bcc) + 4H ₂ O	179450 – 382.0 T
10	Cr ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 2e = 2Cr ²⁺ + 3H ₂ O	14110 – 99.8 T
11	FeCr ₂ O ₄ + 8H ⁺ + 4e = Fe(bcc) + Cr ²⁺ + 4H ₂ O	140030 – 251.0 T
12	FeCr ₂ O ₄ + 8H ⁺ + 2e = Fe ²⁺ + Cr ²⁺ + 4H ₂ O	8040 – 93.0 T
13	FeCr ₂ O ₄ + 8H ⁺ = Fe ²⁺ + 2Cr ³⁺ + 4H ₂ O	195810 – 372.7 T
14	Fe ₃ O ₄ + 8H ⁺ + 2e = 3Fe ²⁺ + 4H ₂ O	-211330 + 92.0 T
15	3Fe ₂ O ₃ + 2H ⁺ + 2e = 2Fe ₃ O ₄ + H ₂ O	87550 – 142.3 T
16	Fe ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 2e = 2Fe ²⁺ + 3H ₂ O	-180070 + 144.8 T
17	Fe ₂ O ₃ + 4Cr ³⁺ + 5H ₂ O + 2e = 2FeCr ₂ O ₄ + 10H ⁺	357550 – 876.1 T
18	2Cr ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ + 2H ⁺ + 2e = 2FeCr ₂ O ₄ + H ₂ O	-83080 – 153.8 T
19	2CrO ₂ + 2H ⁺ + 2e = Cr ₂ O ₃ + H ₂ O	-101640 – 96.7 T
20	CrO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e = CrO ₂ + 2H ₂ O	-277260 – 125.1 T
21	Cr ₂ O ₃ + 6H ⁺ = 2Cr ³⁺ + 3H ₂ O	-201760 + 361.1 T
22	CrO ₂ + 4H ⁺ + e = Cr ³⁺ + 2H ₂ O	-151710 + 132.5 T
23	Fe ₂ O ₃ + 6H ⁺ = 2Fe ³⁺ + 3H ₂ O	-99340 + 370.1 T
24	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 6H ⁺ + 4e = 2CrO ₂ + 3H ₂ O	-494760 – 169.7 T
25	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + H ₂ O = 2CrO ₄ ²⁻ + 2H ⁺	30 + 273.3 T
26	2FeO ₄ ²⁻ + 10H ⁺ + 6e = Fe ₂ O ₃ + 5H ₂ O	-1122400 – 546.2 T
27	2CrO ₂ ⁻ + 6H ⁺ = Cr ₂ O ₃ + 3H ₂ O	-215640 – 26.3 T
28	CrO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 3e = CrO ₂ ⁻ + 2H ₂ O	-232340 – 138.5 T

29	$4\text{CrO}_2^- + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-511230 - 216.3T
30	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 3\text{HFeO}_2^- + \text{H}^+$	409090 - 194.9T
31	$\text{HFeO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Fe}(\alpha) + 4\text{H}_2\text{O}$	-34880 + 202.2T
32	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 2\text{e} = 2\text{CrO}_2^- + \text{Fe}(\text{bcc})$	317350 - 445.0T
33	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr}(\alpha) + 2\text{H}_2\text{O}$	69510 + 180.0T
34	$\text{FeCO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Fe}(\alpha) + \text{HCO}_3^-$	94950 - 26.8T
35	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+$	19840 + 114.2T
36	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{FeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	-148700 - 141.8T
37	$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	14640 + 148.6T
38	$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	7740 + 97.4T
39	$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	-420 + 92.5T
40	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	113340 - 183.3T
41	$\text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{e} = \text{Fe}(\text{bcc}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-58380 + 646.4T
42	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{FeC}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-217180 - 345.5T
43	$\text{FeC}_2\text{O}_4 + 7\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{Fe}(\text{bcc}) + \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	73890 + 411.7T
44	$\text{FeC}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Fe}^{2+} + \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	-106320 + 607.8T
45	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{FeC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-122650 - 193.1T
46	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{e} = \text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+$	-7160 - 305.5T
47	$\text{HC}_2\text{O}_4^- = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	-6570 + 35.4T
48	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	-3140 + 35.4T

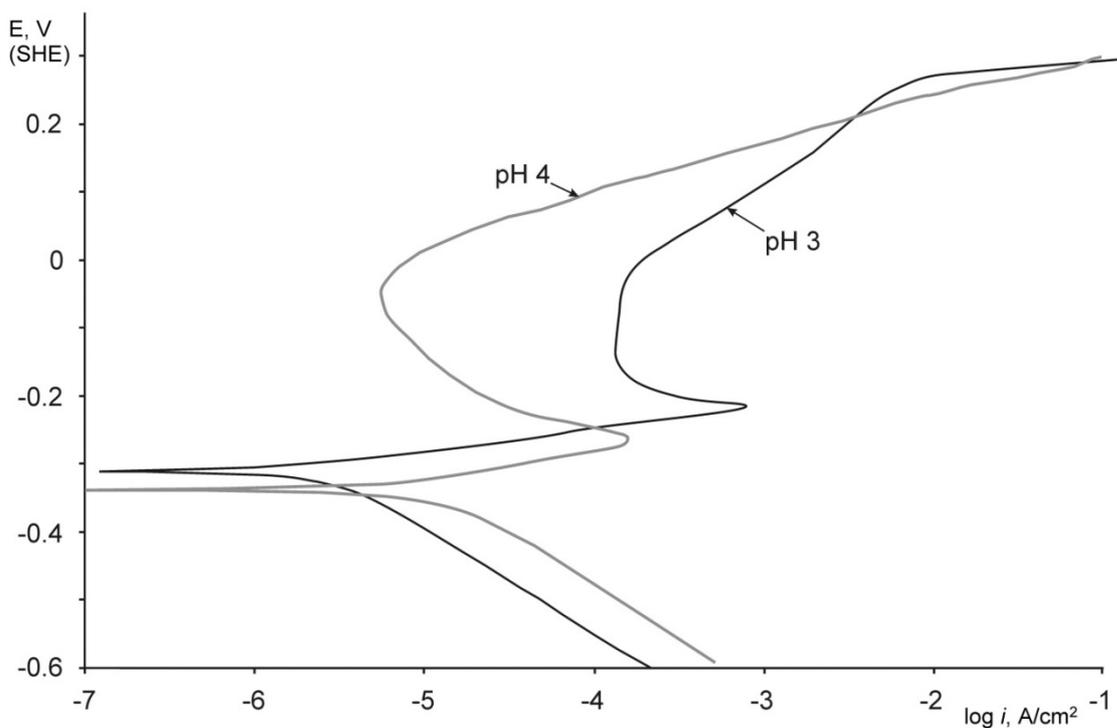


Figure 1. The polarisation curves of steel X13 in a solution containing 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH + CH₃COONa + CO₂ at 20 °C.

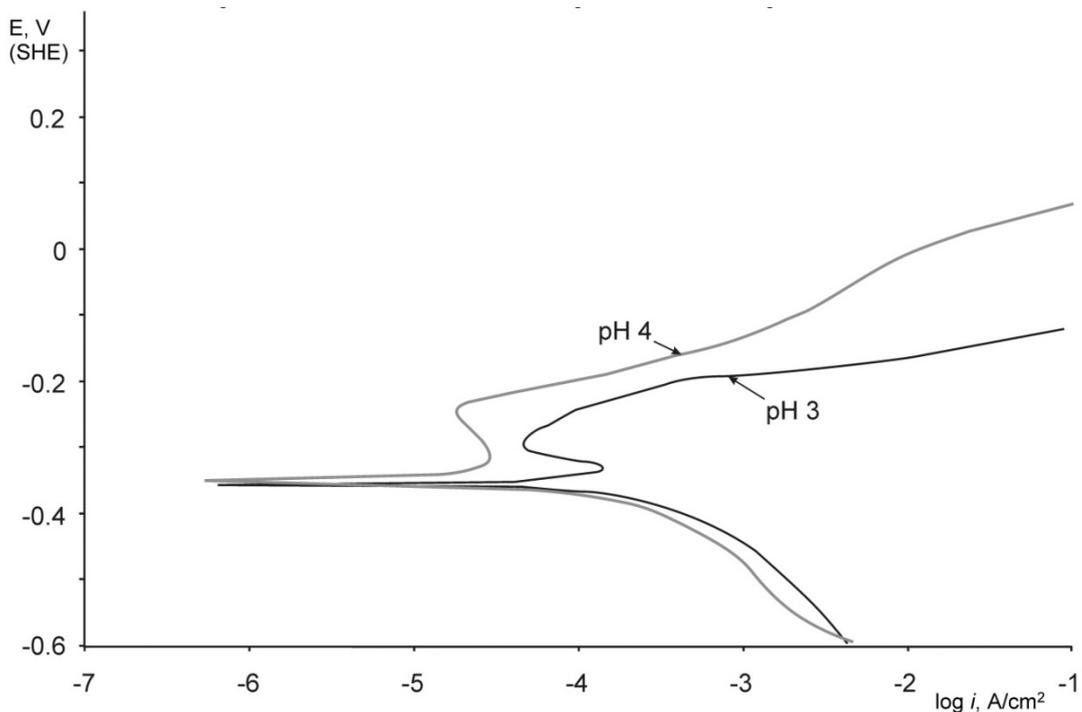


Figure 2. The polarisation curves of steel X13 in a solution containing 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH + CH₃COONa + CO₂ at 80 °C.

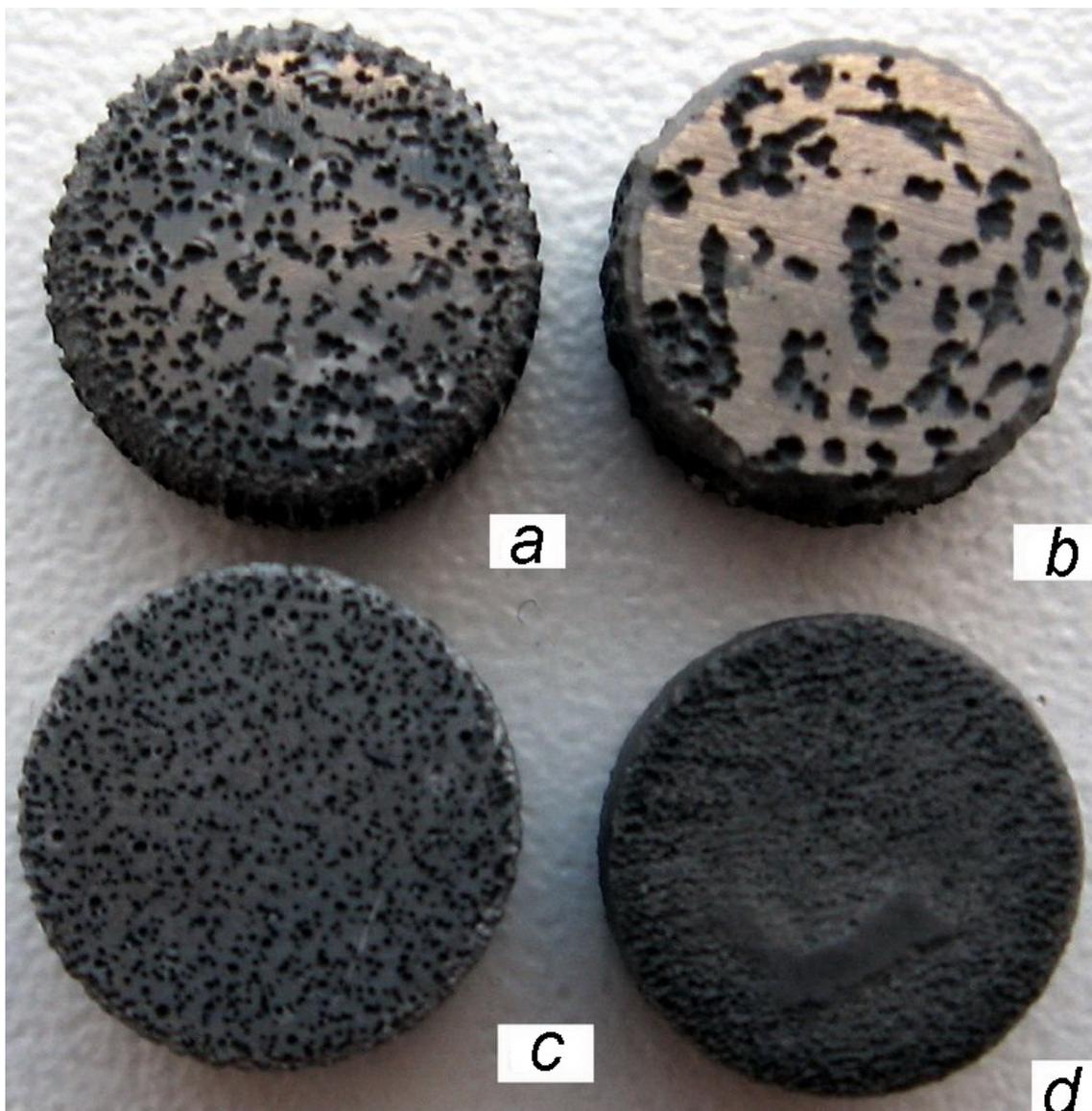


Figure 3. The view of the samples of X13 steel after electrochemical test in various conditions: a – 20 °C, pH 4; b – 80 °C, pH 4; c – 20 °C, pH 3; d – 80 °C, pH 3.

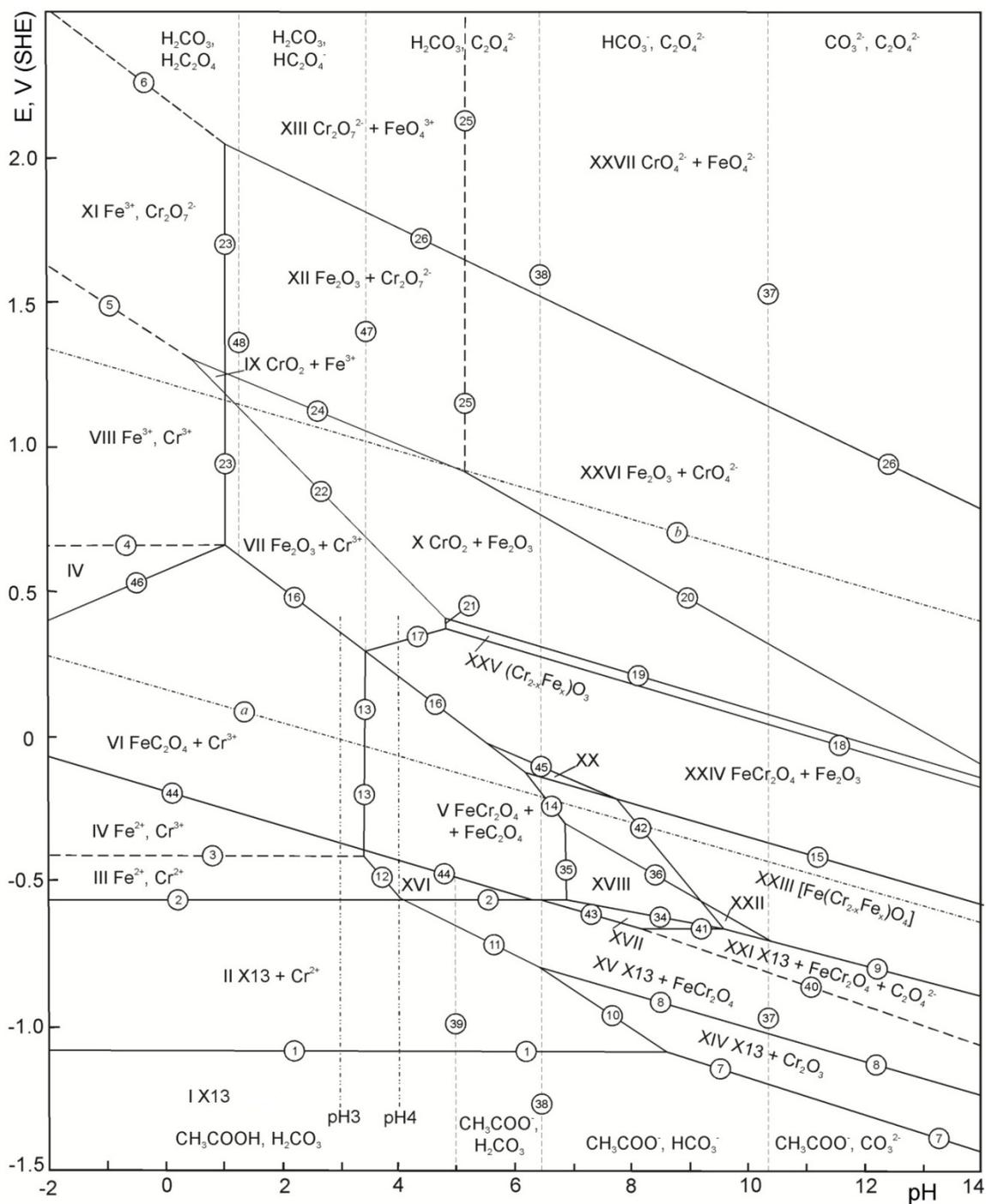


Figure 4. The potential – pH diagram of steel X13 – CH₃COOH (~0,1 mol/L) – CO₂ (~ 10⁻⁴ mol/L) – H₂O system at 20 °C, P=1 bar (air) and the activities of iron and chromium ions ~10⁻⁴ mol/L (unhydrated form of the oxides).

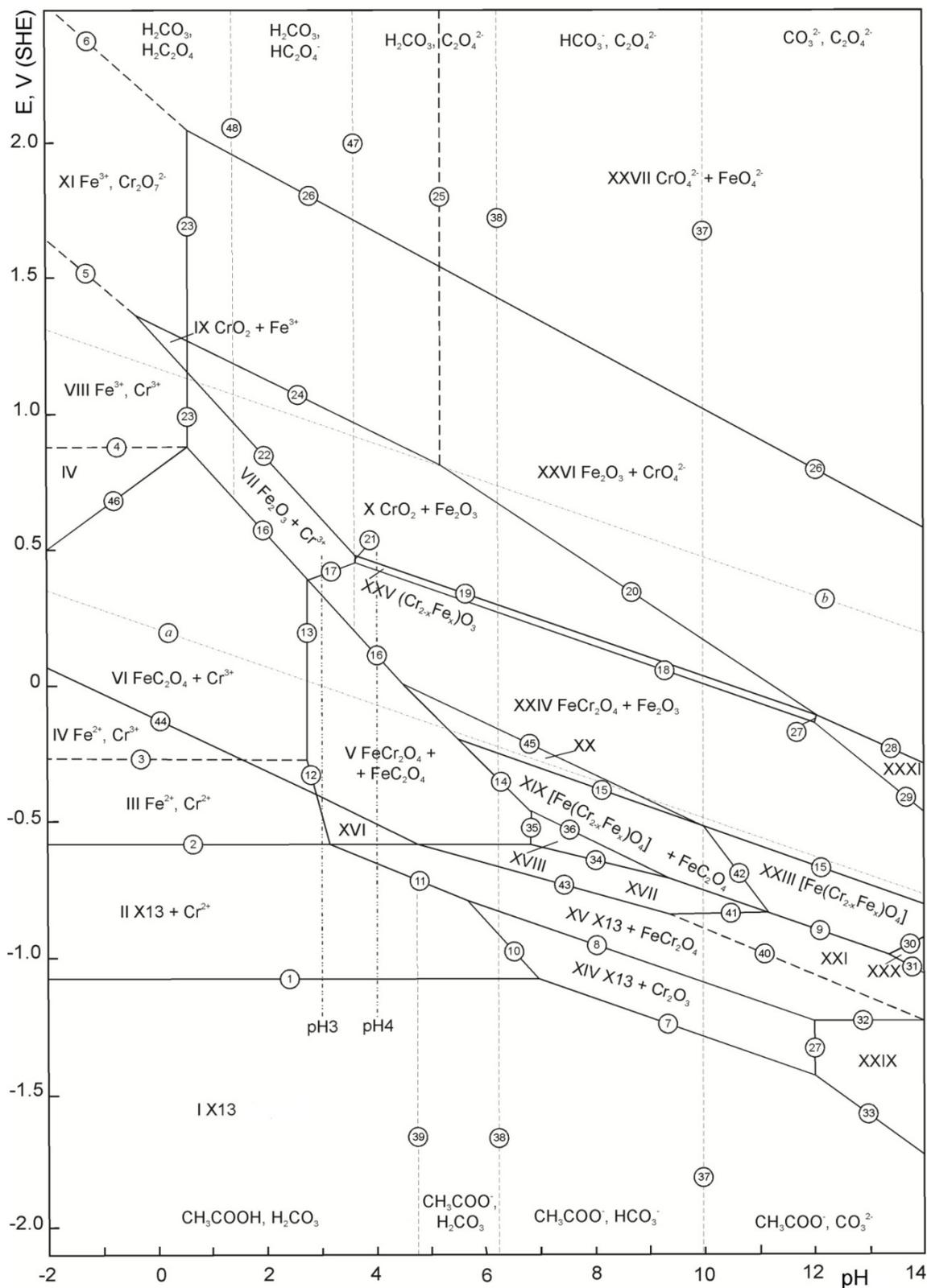


Figure 5. The potential – pH diagram of steel X13 – CH₃COOH (~0,1 mol/L) – CO₂ (~ 10⁻⁴ mol/L) – H₂O system at 80 °C, P=1 bar (air) and the activities of iron and chromium ions ~10⁻⁴ mol/L (unhydrated form of the oxides).



ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA SELEÇÃO DE VARIÁVEIS DE TESTES DE HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE EM ENSAIOS DE PROFICIÊNCIA



PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS FOR SELECTION OF VARIABLES IN HOMOGENEITY AND STABILITY TESTS APPLIED TO PROFICIENCY TESTING SCHEMES

ALBANO, Filipe^{1*}; CATEN, Carla ten¹; ANZANELLO, Michel¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção (PPGEP) / UFRGS – Av. Osvaldo Aranha, 99 – Porto Alegre – Brasil.- Cep 90035-190 (fone: +55 (51) 3308-3336)

* Autor correspondente

e-mail: filipealbano@yahoo.com.br

Received 07 October 2016; received in revised form 31 October 2016; accepted 01 November 2016

RESUMO

Ensaio de Proficiência (EP) com base em comparações interlaboratoriais são atividades destinadas a avaliar a competência técnica de laboratórios na realização de medições específicas. As análises de homogeneidade e estabilidade das amostras preparadas são um item relevante no EP, no sentido de garantir a confiabilidade das rodadas de comparação, uma vez que a seleção inadequada de um parâmetro para realizar esta avaliação pode influenciar a comparação promovida. Esta pesquisa propõe um método para selecionar as variáveis mais relevantes em um EP, visando obter uma adequada representatividade nos testes de homogeneidade e estabilidade dos interlaboratoriais. A abordagem proposta se baseia em um índice de importância das variáveis analisadas em um EP, sendo obtida através da Análise de Componentes Principais (ACP). O método proposto foi aplicado em três EP brasileiros, na área de análise de vinho tinto, águas e carvão. Os resultados indicam que o uso de ACP foi adequado para ajudar a seleção de variáveis para realização dos testes de homogeneidade e estabilidade de programas interlaboratoriais. As variáveis selecionadas também foram analisadas criticamente por especialistas nas áreas dos EP, os quais confirmaram a adequação do método proposto.

Palavras-chave: Ensaio de proficiência, comparação interlaboratorial, homogeneidade, estabilidade, análise de componentes principais.

ABSTRACT

Proficiency Tests (PT) based on interlaboratory comparisons are activities aimed at assessing the technical competence of laboratories in carrying out specific measurements. The analyses of homogeneity and stability of prepared samples are an important step in ensuring the reliability of the comparison rounds, since improper selection of the parameter to carry out this evaluation can influence the promoted comparison. This paper proposes a method for selecting the most relevant variables aimed at improving homogeneity and stability tests in PT. For that matter, the approach relies on a variable importance index derived from Principal Components Analysis (PCA) parameters. The proposed method was applied to three different PT schemes (beverage, water and coal) in Brazil. Results indicate that the use of PCA was adequate to help the variable selection of homogeneity and stability tests in PT schemes. The selected subset of variables was corroborated by experts in the PT schemes analyzed.

Keywords: Proficiency tests, interlaboratory comparison, homogeneity, stability, principal component analysis.

INTRODUCTION

Laboratories seeking accreditation should participate in PT Schemes, which are important instruments that provide confidence for testing and calibration (ISO, 2010). In the testing area, one of the important items in PT is the preparation of samples, which must ensure that such samples are homogeneous and stable so that the variability between them is negligible across the variability of laboratories (ISO, 2015). That becomes a relevant fact, since the non-homogeneity or stability of a batch of samples can provide the laboratory with a false impression of adequate or inadequate results in a comparison program.

Homogeneity and stability tests should always be conducted in PT in order to ensure the reliability of the comparison rounds (ISO, 2015). These tests are often expensive, and it typically becomes hard to choose which chemical or biological variable, among others, should be used in the homogeneity and stability tests (THOLEN *et al.*, 2006). Since it is often economically unfeasible to test all variables, the most critical ones (higher breakdown or more sensitive) are chosen to conduct the tests. Despite its importance, studies attesting the correlation between variables and the real representativeness of the variable chosen by experts to represent the sample are rarely carried out (ALBANO; CATEN, 2014).

Baumeister (2013) inform that an assessment of homogeneity must be conducted with appropriate statistical designs. The results of homogeneity and stability tests must be analysed statistically and may be included in the final report (PTA, 2016). Also, every accredited PT scheme provider must be able to justify the claim that its samples are homogenous and stable (ILAC, 2008). The homogeneity and stability tests need to be fit for purpose, because there are many possibilities to develop a PT scheme in different areas (Thompson, 2016).

In light of the aforementioned, we present the following research questions: how to discover if the variable chosen by experts to test homogeneity and stability of the PT samples really represents the variability in sample preparation? Is selecting a single variable sufficient for conducting homogeneity and stability tests?

The Annex B of the ISO 13528 standard addresses the assessment of homogeneity and

stability tests. It takes at least 10 samples analyzed twice (each sample) to evaluate homogeneity and 2 samples analyzed in duplicate to assess stability. The tests shall be performed in repeatability conditions (ISO, 2015). A PT with many variables involved can require an elevated number of homogeneity and stability tests, which can become unaffordable in terms of cost and time demanded for analysis. The standards related to PT schemes do not present clear criteria on the systematics or methods for selecting the variables to be used in homogeneity and stability tests in PT (ALBANO; CATEN, 2014).

To examine the homogeneity and stability of samples it is necessary to select at least one variable representing the samples being compared. Any failure in this process can compromise a PT round. A reliable course of action tailored to select variables is the use of Principal Components Analysis (PCA), which allows identifying the variables that better represent the variability of data and increases the efficiency of their interpretation (HAIR, 2009).

For Owen (2014), the primary purpose of principal component analysis (PCA) is to reduce the dimension of a large data set containing interrelated variables into a more concise data set that retains most of the existing variations.

Mathematically, PCA performs an orthogonal transformation to convert a set of correlated variables in a set of new uncorrelated variables by linearly combining the original variables. This procedure yields the so called principal components (PC), which are typically in smaller number when compared to the original variables (RENCHE, 1995). According to Ringnér (2008), PCA is a mathematical algorithm that reduces the dimensionality of the data while retaining most of the variation in the data set. It accomplishes this reduction by identifying directions, called principal components.

The transformation of data carried out by PCA aims at maximizing the variance between the PCs, and is performed in such a way that the first PC represents the largest possible variance, the second represents the second larger variance and so on (ROBERTS *et al.*, 2012). Besides reducing the problem dimensionality, the new variables generated by PCA are orthogonal between themselves, justifying the wide use of that technique in datasets affected by highly correlated variables (HAIR, 2009).

In terms of its practical contributions, PCA has been widely applied in several segments with different scopes: (i) exploratory data analysis, preparation of forecasting and variable selection models (ANZANELLO *et al*, 2009); (ii) analysis and discussion in terms of the components' scores, also called factor scores and their loadings (BRO; SMILDE, 2014); (iii) reduction of the number of original variables (REIS *et al*, 2010; PAUL *et al*, 2013); (iv) unveiling of internal structure of data aimed at obtaining proper explanation of its variance (ANZANELLO *et al*, 2009; ZOU *et al*, 2006); (v) graphical analysis and clustering of observations; (vi) PCA biplot used to examine the multi-dimensional variation and the relationships among the variables (ALKAN *et al*, 2015); (vii) uses of principal components control charts to explain variability and establish a method of monitoring control future observations (LAZAROTTO, 2016; MARTINS *et al*, 2012); (viii) possibility to work with missing data matrix in a PCA robust analyses (EMMANUEL *et al*, 2011); (ix) possibility of face recognition using PCA (PAUL; SUMMAN, 2012); and, in the last 40 years, (x) the extensive use of PCA to propose different methods to perform variable selection (KOWALSKI; BENDER, 1974).

This paper proposes a PCA-based method to select relevant variables in homogeneity and stability tests of samples in PT. For that matter, loadings generated by the PCA give rise to a variable importance index aimed at identifying the most important variables to be assessed in PT. Variables presenting the highest indices are qualitatively assessed by process experts, and a decision on their retention is made. As secondary objectives, the following aspects stand out: (i) application of the proposed framework to three different PT schemes; and (ii) discussion on the advantages and disadvantages of applying PCA in PT scenarios.

PT SCHEMES DATA

The developed research presents an applied character and follows a quantitative approach. As for the objectives, this is an exploratory work that uses as technical procedure a case study applied through the analysis of real data from PT schemes promoted by Rede Metrológica RS, a Brazilian accredited ISO/IEC 17034 provider.

The study was conducted in three different PT schemes (beverages – red wine,

water – waste water, and mineral coal), based on chemical analyses. Details on the data of PT are depicted in Table 1.

Table 1. *PT schemes data details*

The missing data in such datasets was replaced using an interpolation technique that relies on solving a direct linear system of equations for missing elements; that procedure was carried out in Matlab® 2014. The software used to perform the PCA analyses was SPSS (Statistics for Windows, version 21.0., Armonk, NY).

Results were obtained in a fourteen-day interval and samples were evaluated by different laboratories. The comparison was aimed at assessing the performance of the various participants and checking whether they were technically competent in measuring the proposed variables. The PT schemes were structured according to ISO/IEC 17043 and the performance was evaluated according to ISO 13528 standard (through the consensus value – Annex C).

RESULTS AND DISCUSSION

We initially assessed the correlation matrix of the original data of each PT, depicted in Tables 2, 3 and 4. Some variables are highly correlated, especially in mineral coal data (see Table 4).

Table 2. *Beverage variables correlation matrix*

Table 3. *Waste water variables correlation matrix*

Table 4. *Mineral coal variables correlation matrix*

PCA was then applied to the correlation matrix of each PT; parameters of interest emerging from PCA include the amount of variance explained by the j th retained PC, and the loading of variable i in each PC j , w_{ij} . For the variable selection procedure we propose an importance index, vs_i , to highlight variables that explain most variance on data; see Equation (1). The proposed index relies on the following rationale: variables with high squared loadings (w_{ij}^2) contribute substantially on explaining variability inside a specific PC. In our propositions, we retained a number of PCs that

explains at least 70% of the cumulative variance in the data. Next, we assess the variable responsible for the highest vs on each retained PC, starting from PC1 until the last retained PC. Such variables are then qualitatively assessed by process experts for a final decision on retaining or not that variable for PT.

$$vs_{ij} = w_{ij}^2 \text{ for } ij = 1, \dots, l \quad (1)$$

Tables 5, 6 and 7 depict the PCA loadings and estimated vs for the three PT schemes (beverage, waste water and mineral coal). Once the recommended variables are selected by the proposed index, experts qualitatively assess whether such variables are suitable for PT purposes.

As for the PT of Beverage analyses (Red wine), the variables with highest vs were 1-propanolol (PC1), pH (PC2), Sugar (PC3) and chloride (PC4). In Table 5, vs of such variables are highlighted. Those variables were qualitatively assessed by a process expert with more than 20 years of experience in wine analyses, who also is the technical responsible for one of the official beverage laboratories of Brazilian government. According to his opinion, parameters 1-propanolol, pH and sugar properly represent the wine sample: (i) 1-propanolol, which represents the group of chromatographically testing (such variable is moderately correlated ($|r| > 0.6$) with ethyl acetate, acetaldehyde, 2-methyl propanol and 3-Methyl-2-butanol); (ii) pH represents the group of traditional physic-chemical analyses and is based on a method that relies on a direct measurement from the sample; and (iii) sugar, which represents the volumetric analysis (titrations) group. In addition, the expert also commented that these three variables (traditional physic-chemical and chromatographical) have different magnitudes in terms of uncertainty measurement. The selected variables also are sensible in terms of stability, what is relevant for the PT purpose. Finally, the expert added that chloride should not be considered relevant at this time as it can be represented by other variables, and analysed by the same kind of method (chromatographical, titrimetric or potentiometric).

Table 5. *Principal components of Beverage PT*

Table 6 depicts the results of vs for the waste water PT scheme. The expert, who presents 26 years of experience in water analysis in an accredited ISO / IEC 17025 laboratory, reported that the Pb parameter (responsible for the highest vs in CP1) is a suitable parameter for the homogeneity and stability testing in PT, since it properly represents the group of metals. In addition, the expert complemented his assessment saying that the Ca (responsible for the highest vs in CP2) should also be considered as it can be analysed by different methods and represents another group of metals. The variables with the highest vs in CP3 and CP4 (Sr and As) do not include relevant information when compared to that captured by Pb and Ca. Based on such assessment, we understand that Pb and Ca can properly represent the group and are suitable for ensuring homogeneity and stability test in this PT.

Table 6. *Principal components of Waste Water PT*

Results of the variable selection procedure for the Mineral Coal PT scheme are presented in Table 7. The expert consulted is a manager of a fuel laboratory accredited ISO/IEC 17025 with more than 30 years of experience in coal analysis. The highest vs values in CP1, accounting for 84,7% of the variance, were provided by total sulfur (Total_S), volatile matter (Volat_mat) and fixed carbon (Fixed_Carbon). Moisture also yielded a high vs , but such variables was not considered as representative since all results were reported on a dry basis. The sulfur and volatile matter are the most sensitive variables due to potential oxidation, while fixed carbon is directly related to volatile matter calculation (justifying its high vs score). On the other hand, ash is a mineral residue and presents very stable properties, so it is not representative in a PT.

The expert recommend using variables total sulfur or volatile matter in the analysis. In addition, the volatile matter is also recommended in the homogeneity and stability tests, since it is cheaper to be obtained. In cases like this one, PCA can gives little guidance since all variables, except Ashes, are very highly correlated. Based on this comment, variable selection should proceed on the basis of expert evaluation of the physicochemical (and analysis cost) properties of the measurements.

Table 7. Principal components of Mineral Coal PT

In order to develop this research, it is necessary to rely on real PT databases, whereas it is not possible to carry out the proposed steps without prior rounds. However, it is not always possible to count on databases comprised of all tests; using algorithms to fulfill the missing data may affect the actual representation of variability retained by the PC, requiring deeper analysis.

In addition, Monte Carlo techniques could also be considered as alternative ways for estimating uncertainty estimates on the loadings, especially when considering the problem of missing data (SUNG; GEYER, 2007). This approach is seen promising in future developments of the framework here proposed.

CONCLUSIONS

Selection of representative variables from one sample for homogeneity and stability testing is a significant event in the planning and execution of a PT. Such variables should be able to represent the behavior of the sample during the period of PT implementation. The application of PCA, as presented this paper, was deemed helpful to define the most representative variables on a PT. For that matter, parameters emerging from the PCA were used to build a variable importance index aimed at identifying the most important variables to be evaluated in PT. Variables yielding the highest indices were then qualitatively assessed by process experts regarding their retention or removal in PT.

When applied to data from three Brazilian PT programs, the proposed framework led to satisfactory results as it was able to consistently select variables to evaluate the homogeneity and stability of the PT samples in beverage, waste water and mineral coal datasets. The variables pointed as relevant by the method were corroborated as important when qualitatively assessed by process experts.

Future developments include the application of the method proposed in other PT schemes in different areas, and the proposition of homogeneity and stability tests based on the results of the participating labs.

REFERÊNCIAS:

1. ALBANO, F, CATEN, C (2014). Proficiency tests for laboratories: a systematic review. **Accred Qual Assur** 19:245–257. doi 10.1007/s00769-014-1061-8
2. ANZANELLO, M. ALBIN, S. CHAOVALITWONGSE, W. Selecting the best variables for classifying production batches into two quality levels. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 97, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2009.03.004>.
3. B. Baris Alkan , Cemal Atakan, Yilmaz Akdi (2015). Visual Analysis Using Biplot Techniques of Rainfall Changes over Turkey. **Mapan Journal**. Vol 30, Issue 1 , pp 25-30. Doi 10.1007/s12647-014-0119-8
4. BAUMEISTER, F. Homogeneity of EQA samples – requirements according to ISO/IEC 17043. **EQALM Symposium**, Bucharest. 2013.
5. Bro, R. Smilde, A (2014). Principal component analysis. **Anal. Methods - The Royal Society of Chemistry**. Vol 6, 2812–2831 . Doi: 10.1039/c3ay41907j
6. EMMANUEL, J. CANDE, S. LI, X. MA, Y. WRIGHT, J (2011). Robust Principal Component Analysis? **Journal of the ACM**, Vol. 58, No. 3, Article 11. May 2011.
7. HAIR JR, ANDERSON RE, TATHAM RL & BLACK WC. **Multivariate Data Analysis** (7th Edition). 2009. ISBN-13: 978-0138132637
8. ILAC. **Discussion Paper on Homogeneity and Stability Testing**. ILAC Proficiency Testing Consultative Group, Task Force on H&S testing. 2008.
9. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13528** (2015) Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Geneva.
10. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/IEC 17043** (2010). Conformity assessment - General requirements for proficiency testing. Geneva.
11. KOWALSKI, B. BENDER, C (1974). An orthogonal feature selection method. **Pattern Recognition** 8(1):1-4. Doi: 10.1016/0031-3203(76)90023-6.

12. LAZZAROTTO, E (2016). Principal components in multivariate control charts applied to data instrumentation of dams. *Independent Journal of Management & Production (IJM&P)*. DOI: 10.14807/ijmp.v7i1.369
13. MARTINS, S. GODOY, L. LOPES, L (2012). Monitoramento do controle estatístico do processo utilizando ferramentas estatísticas. *Revista Espacios*. Vol 33 (Nº 6).
14. OWEN, J (2014). Principal Component Analysis: Data Reduction and Simplification. *McNair Scholars Research Journal*.
15. PAUL, L. SUMAM, A (2012). Face Recognition Using Principal Component Analysis Method. *International Journal of Advanced Research in Computer Engineering & Technology (IJARCET)*. ISSN: 2278 – 1323. Volume 1, Issue 9.
16. PAUL, L; SUMAN, A. SULTAN, N. Methodological Analysis of Principal Component Analysis (PCA) Method (2013). *IJCEM International Journal of Computational Engineering & Management*, Vol. 16 Issue 2, ISSN (Online): 2230-7893.
17. PROFICIENCY TESTING AUSTRALIA. **Guide to proficiency testing Australia**. PTPM 1.1.06 May, 2016.
18. REIS, P. *ET AL*. Mineral composition of Lippia alba (Mill.) N.E. Brown leaves. *J. Braz. Chem. Soc.* vol.21 no.10 São Paulo 2010.
- <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532010001000015>
19. RENCHER, A. C. **Methods of Multivariate Analysis**. New York: Wiley, 1995.
20. RINGNÉR, M (2008). What is principal component analysis? *Nature Biotechnology* 26, 303–304. DOI:10.1038/nbt0308303
21. ROBERTS Y. L. *et al*. Quantitative comparison of the variability in observed and simulated shortwave reflectance. In: *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 12, 28305-283041, 2012. Doi:10.5194/acpd-12-28305-2012.
22. SUNG, Y. GEYER, C (2007). Monte carlo likelihood inference for missing Data models. *Institute of Mathematical Statistics*. Vol. 35, No. 3, 990–1011. Doi: 10.1214/009053606000001389
23. THOLEN, D. CHAPPEL, R. FRANCIS, B. *Accred Qual Assur.* 11: 400–407 DOI 10.1007/s00769-006-0167-z. 2006.
24. THOMPSON, M. *Statistics and Data Analysis in Proficiency Testing*. University of London. Available at: <http://www.rsc.org/images/madrid%202007_tcm18-87000.pdf> Accessed in October, 2016.
25. ZOU, H. HASTIE, T. TIBSHIRANI, R (2006). Sparse Principal Component Analysis. *Journal of Computational and Graphical Statistics*, Volume 15, Number 2, Pages 265–286. DOI: 10.1198/106186006X113430

Table 1. PT schemes data details

PT scheme	Variables	Laboratories (N)	Variables (N)
Beverage (Red Wine)	1-propanol (mg/100mL), ethyl acetate (mg/100mL), acetaldehyde (mg/100mL), 2-methyl propanol (mg/100mL), ashes (g/L), sugar (g/L), pH (-log[H ⁺]), chlorides (mg/L), malic acid, alcohol (%), density (g/cm ³), total acidity (mEq/L), free SO ₂ (mg/L), total SO ₂ (mg/L), volatile acidity (mEq/L), adjusted volatile acidity (mEq/L), methanol, 3-Methyl-2-butanol (mg/100mL)	32	18
Waste Water	As, Fe, Ni, Hg, Ca, Cd, Pb, Cr, Na, Ba, Mn, Sr (mg/L)	77	12
Mineral Coal	moisture (%), ashes (%), volatile matter (%), fixed carbon (%), total S (%), calorific power (J/g)	20	6

Table 2. Beverage variables correlation matrix

Correlation	sugar	Alc.	Dens.	Vol. Acid.	Ajus. Vol. Acid.	Tot. Acid.	pH	free_S O ₂	total_SO ₂	Meth.	Acet.	Eth. Acet.	Malic Acid	1-prop.	2-met prop	3-met 2-but	ashes	Chlo.
sugar	1.00	-0.28	0.08	0.00	-0.55	0.08	-0.05	-0.43	0.14	-0.66	0.05	0.18	0.33	0.12	0.20	-0.05	0.15	0.04
Alc.		1.00	-0.05	0.25	0.30	0.63	-0.71	0.31	0.44	-0.01	0.24	0.01	-0.22	-0.12	-0.01	0.20	-0.10	0.13
Dens.			1.00	-0.10	-0.09	-0.06	0.04	-0.12	-0.07	-0.18	0.03	-0.10	-0.16	-0.09	-0.18	-0.18	-0.07	-0.12
Vol. Acid.				1.00	0.36	0.53	-0.48	-0.09	0.33	0.07	-0.25	-0.19	0.05	-0.34	-0.24	0.41	0.15	0.25
Ajus.Vol. Acid.					1.00	0.51	-0.51	0.52	0.25	0.49	-0.13	-0.27	-0.23	-0.25	-0.13	0.27	-0.06	0.02
Tot. Acid.						1.00	-0.94	0.18	0.63	0.03	0.05	-0.13	-0.19	-0.27	-0.07	0.30	-0.13	0.09
pH							1.00	-0.22	-0.66	-0.01	-0.09	0.13	0.17	0.24	0.03	-0.30	0.06	-0.12
free_SO ₂								1.00	0.02	0.35	0.19	0.00	-0.19	0.04	0.12	0.11	-0.18	-0.08
total_SO ₂									1.00	0.00	-0.24	-0.33	-0.21	-0.38	-0.11	0.43	-0.14	0.01
Meth.										1.00	-0.16	-0.23	-0.11	-0.15	-0.06	0.37	-0.12	0.01
Acet.											1.00	0.75	0.09	0.70	0.40	-0.66	0.11	-0.07
Eth. Acet.												1.00	0.45	0.85	0.64	-0.61	0.35	0.08
MalicAcid													1.00	0.53	0.55	-0.13	0.28	0.29
1-prop.														1.00	0.80	-0.68	0.49	0.22
2-met prop															1.00	-0.21	0.53	0.33
3-met 2-but																1.00	-0.07	0.21
ashes																	1.00	0.68
Chlo.																		1.00

Table 3. Waste water variables correlation matrix

Correlation	As	Fe	Ni	Hg	Ca	Cd	Pb	Cr	Na	Ba	Mn	Sr
As	1.00	0.11	-0.01	-0.01	-0.10	0.14	0.12	-0.03	-0.17	-0.01	0.23	-0.04
Fe		1.00	0.47	0.43	0.02	0.40	0.43	0.42	-0.15	0.32	0.47	0.09
Ni			1.00	0.16	-0.07	0.76	0.77	0.77	-0.45	0.52	0.42	-0.16
Hg				1.00	0.19	0.09	0.11	0.12	0.12	0.10	0.26	0.14
Ca					1.00	-0.17	-0.12	-0.26	0.43	-0.19	-0.22	-0.32
Cd						1.00	0.87	0.68	-0.55	0.48	0.52	-0.13
Pb							1.00	0.74	-0.57	0.61	0.60	-0.19
Cr								1.00	-0.36	0.65	0.48	-0.16
Na									1.00	-0.43	-0.41	-0.08
Ba										1.00	0.45	0.00
Mn											1.00	-0.01
Sr												1.00

Table 4. Mineral coal variables correlation matrix

Correlation	moisture	ashes	volatile mat.	fixed carbon	total S	calorific power
moisture	1.00	0.28	-1.00	-1.00	-1.00	0.99
ashes		1.00	-0.27	-0.29	-0.27	0.32
volatile matter			1.00	1.00	1.00	-0.99
fixed carbon				1.00	1.00	-0.99
total S					1.00	-0.99
calorific power						1.00

Table 5. Principal components of Beverage PT

Variable	PC and squared loadings (vs)			
	1	2	3	4
Sugar	0.10	0.00	0.57	0.11
Alc.	0.20	0.37	0.02	0.08
Dens.	0.00	0.05	0.00	0.14
Vol. Acid.	0.25	0.11	0.14	0.04
Ajus.Vol. Acid.	0.37	0.11	0.18	0.05
Tot. Acid.	0.39	0.40	0.02	0.08
pH	0.37	0.47	0.02	0.08
free_SO2	0.06	0.08	0.46	0.00
total_SO2	0.37	0.11	0.10	0.04
Meth.	0.12	0.00	0.30	0.30
Acet.	0.27	0.24	0.15	0.20
Eth. Acet.	0.56	0.23	0.02	0.02
MalicAcid	0.27	0.07	0.08	0.10
1-prop.	0.71	0.21	0.04	0.00
2-met prop	0.35	0.33	0.00	0.06
3-met 2-but	0.49	0.00	0.08	0.19
Ashes	0.16	0.17	0.09	0.24
Chlo.	0.01	0.20	0.12	0.33
Eigenvalue	5.07	3.16	2.40	2.07
% of Variance	28.16	17.57	13.32	11.48
Cumulative %	28.16	45.73	59.05	70.53

Table 6. Principal components of Waste Water PT

Variable	PC and squared loadings (vs)			
	1	2	3	4
As	0.02	0.03	0.02	0.82
Fe	0.33	0.18	0.17	0.00
Ni	0.72	0.02	0.03	0.02
Hg	0.04	0.42	0.30	0.00
Ca	0.07	0.57	0.09	0.01
Cd	0.76	0.00	0.02	0.00
Pb	0.84	0.00	0.03	0.00
Cr	0.71	0.00	0.02	0.04
Na	0.40	0.27	0.00	0.00
Ba	0.51	0.00	0.00	0.05
Mn	0.50	0.00	0.08	0.06
Sr	0.01	0.10	0.62	0.08
Total (Eigenvalue)	4.91	1.59	1.39	1.11
% of Variance	40.94	13.29	11.62	9.24
Cumulative %	40.94	54.23	65.84	75.09

Table 7. Principal components of Mineral Coal PT

Variable	PC and squared loadings (vs)	
	1	2
Moisture	0.99	0.01
Ashes	0.12	0.87
Volat_mat	0.99	0.01
Fixed_Carbon	0.99	0.01
Total_S	0.99	0.01
calorific_power	0.98	0.01
Eigenvalue	5.082	0.901
% of Variance	84.703	15.009
Cumulative %	84.703	99.712



PLANO DE AMOSTRAGEM PARA O MONITORAMENTO DA QUALIDADE DOS FORNECEDORES DO SETOR DE SANEAMENTO



SAMPLING PLAN FOR QUALITY MONITORING OF SUPPLIERS OF THE SANITATION SECTOR

INTIMA, Danielle Polidório^{1*}

¹Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, Departamento de Controle de Qualidade, Rua Conselheiro Saraiva, 519, cep 02037-021, São Paulo – SP, Brasil

* *Autor correspondente*
e-mail: dpolidorio@sabesp.com.br

Received 11 September 2016; received in revised form 15 October 2016; accepted 03 December 2016

RESUMO

Para produzir água para consumo humano, devem ser utilizados processos que permitam a remoção de impurezas presentes na água a ser tratada. Para isso, são adicionados produtos químicos alcalinizantes, coagulantes, desinfetantes dentre outros. Qualquer produto utilizado no tratamento da água deve promover a sua potabilidade incondicionalmente, sem que haja risco de transferência de qualquer contaminante para a água tratada. O controle da qualidade destes produtos baseia-se na realização de ensaios laboratoriais, que não devem ser restritos somente a determinação da concentração do princípio ativo, ou seja, este monitoramento deve contemplar também a determinação de parâmetros de toxicidade presentes nos insumos do processo para garantir que a água produzida atenda aos parâmetros exigidos pela legislação. O problema é que nem toda empresa de saneamento tem I vibração, partiu-se para o objetivo principal, que era estimar a vazão a partir dos valores de vibração medidos.

Palavras-chave: *qualidade, produto químico, amostragem*

ABSTRACT

In order to produce water for human consumption, processes must be used that allow the removal of impurities present in the water to be treated. For this, alkalizing chemicals, coagulants, disinfectants and others are added. Any product used in the treatment of water must promote its potability unconditionally, without the risk of transfer of any contaminant to the treated water. The quality control of these products is based on the performance of laboratory tests, which should not be restricted to the determination of the concentration of the active principle, ie, this monitoring should also include the determination of toxicity parameters present in the process inputs to ensure that the water produced meets the parameters required by the legislation. The problem is that not every sanitation company has dedicated laboratories to perform the amount of testing involved in this monitoring. Therefore, this work proposes a sampling plan for quality control of the chemicals used in water treatment. The main advantage of this statistical tool is the viability of monitoring the toxicity parameters of these products, without the need to increase the cost of this process.

Keywords: *quality, chemical, sampling*

INTRODUÇÃO

Para produzir água para consumo humano, devem ser utilizados processos que permitam a remoção de impurezas presentes na água a ser tratada, ou seja, na água bruta. O processo convencional de tratamento de água é dividido em fases, tais como: pré-cloração, pré-alkalinização, coagulação, floculação, decantação, filtração, pós-alkalinização, desinfecção e fluoreação. Em cada uma delas existe um rígido controle de dosagem dos produtos químicos, os quais devem estar dentro das especificações técnicas exigidas pelas empresas de saneamento.

Os produtos químicos utilizados no processo de tratamento de água, dependendo de sua procedência ou composição, podem introduzir a água tratada características indesejáveis e/ou prejudiciais à saúde humana. [ABNT, 2014]

Qualquer produto utilizado no tratamento da água deve promover a sua potabilidade incondicionalmente, sem que haja risco de transferência de qualquer contaminante, seja no processo produtivo, ou por estar contido em seus insumos e que possam ser transferidos para a água final. [ANA, 1997]

O controle de qualidade de produtos químicos baseia-se na realização de ensaios laboratoriais, que não devem ser restritos somente a determinação da concentração do princípio ativo, ou seja, este monitoramento deve contemplar também a determinação de parâmetros de toxicidade presentes nos insumos do processo para que a água produzida atenda aos valores exigidos pela portaria 2914/11. [MS, 2011]

Para garantir o controle da qualidade, os fornecedores destes produtos devem seguir normas elaboradas por entidades de reconhecida competência técnica. Portanto, é de suma importância conhecer todo o processo produtivo, desde seus principais e mais importantes insumos, controles de qualidade, assim como todos os equipamentos utilizados para sua fabricação. É necessário ter garantias de que o produto químico fornecido atende às especificações técnicas e não produzirão nenhum dano à saúde da população atendida, quando aplicado no tratamento de água, o que nos é permitido acertada e oportunamente pelo

inciso II do artigo 30 da Lei 8.666/1993 e inciso VII do artigo 4 da Lei 10.520/2002. [BRASIL, 1993; BRASIL, 2002]

Além de analisar e qualificar os produtos de cada fornecedor, a empresa de saneamento deve realizar o monitoramento da qualidade destes insumos, que deve contemplar a especificação técnica e os parâmetros de toxicidade conforme estabelecido na norma ABNT NBR 15784, segundo esta, o produto químico não pode introduzir na água nenhuma impureza que exceda 10 % do valor máximo permitido em relação à concentração na água de consumo humano. [MS, 2011]

Neste contexto, constata-se que o monitoramento da qualidade dos produtos químicos utilizados no processo de tratamento de água por parte das empresas de saneamento é de suma importância, considerando-se o risco de inserir contaminantes na água de consumo humano.

Para isso, a empresa de saneamento deveria analisar todas as cargas entregues pelo fornecedor, o que geraria um alto custo, ao considerar-se a infraestrutura em laboratório e capacitação do pessoal envolvido. Alternativamente, pode-se estabelecer um plano de amostragem de produto químico que permita o monitoramento da qualidade do fornecedor.

Diante do exposto, este estudo teve por objetivo propor um plano de amostragem estatística para o controle de qualidade dos produtos químicos, que permitirá o monitoramento da qualidade destes em relação ao atendimento à especificação técnica e aos parâmetros de toxicidade estabelecidos na norma ABNT NBR 15784. [ABNT, 2014].

DESENVOLVIMENTO OU MATERIAL E MÉTODOS OU PARTE EXPERIMENTAL

Uma das ferramentas utilizadas para avaliação e monitoramento do fornecedor que pode ser aplicada ao critério de qualidade é o estabelecimento de um plano de amostragem estatística realizada pela inspeção através de lotes salteados de recebimento, tal como a aplicação do sistema de *skip lot*.

Para a aplicação desta ferramenta é importante definir o modelo estatístico para calcular a quantidade de amostras a serem

analisadas por fornecedor. Uma vez calculado o número de amostras o laboratório seleciona aleatoriamente as amostras a serem analisadas.

Desta forma, o monitoramento contempla tanto a especificação técnica quanto parâmetros de toxicidade, além de minimizar o custo de monitoramento do controle de qualidade dos fornecedores.

2.1. Determinação do tamanho da amostra para monitoramento da qualidade dos fornecedores

A determinação do tamanho da amostra para o monitoramento da qualidade dos produtos químicos fornecidos é primordial para a validade do plano de amostragem estatística.

Inicialmente, é importante salientar que não existe um tamanho de amostra pré-determinado. Cada fornecedor deve ser avaliado individualmente para o estabelecimento do número necessário de unidades amostrais de acordo com seu histórico.

Segundo Weyne [WEYNE, 2004], o procedimento para a determinação do tamanho da amostra, deve seguir os seguintes passos:

1º Passo: Identificar o tipo de estudo a ser realizado:

Em princípio, os estudos podem ser divididos em dois grandes grupos:

Estudos observacionais que estão relacionados com estimativas, devendo-se determinar critérios como grau de confiança e erro padrão da estimativa.

Estudos experimentais que estão relacionados com testes de diferenças entre duas ou mais estatísticas, devendo-se definir níveis de significância (α) e poder do teste ($1 - \beta$).

A determinação do tamanho da amostra para o controle de qualidade dos produtos químicos é caracteristicamente um estudo observacional, para o qual o grau de confiança deve estar acima de 95%.

2º Passo: Estimar a estatística preliminar necessária:

Constitui-se de dados primários e secundários:

Dados primários consistem em elaborar um estudo preliminar piloto, com uma amostra casual de tamanho razoável. Estes dados são utilizados em estudos observacionais.

Dados secundários consistem na execução de procedimentos de pseudometanálise, ou seja, a partir de comparação estatística com estudos já existentes.

3º Passo: Selecionar a expressão correspondente a esse estudo

Ao construir intervalo de confiança para médias populacionais, podem ser consideradas estimativas para populações infinitas, finitas, com erro absoluto ou erro relativo (Figura 1).

Para o cálculo do tamanho de amostra deste estudo, foi selecionada a estimativa do tamanho da amostra para intervalo de confiança da média para populações finitas com erro relativo, uma vez que a população é definida pela quantidade de cargas entregues pelo fornecedor e o valor do erro relativo estabelecido para esta estimativa deve ser inferior a 0,05, para que seja assegurada a validade estatística do processo. A expressão de cálculo é definida pela equação 1. [LEVINE, 2000]

$$n = \frac{Z_{GC}^2 \cdot \sigma^2 \cdot N}{\delta^2 \cdot \bar{X}^2 \cdot (N - 1) + Z_{GC}^2 \cdot \sigma^2} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde

Z_{GC} = abscissa da distribuição normal para um determinado grau de confiança

σ = desvio padrão populacional

N = tamanho da população

δ = erro relativo

\bar{X} = média amostral

n = tamanho da amostra

4º Passo: Escolher as condições ou critérios de confiança e erro, conforme Tabela 1:

A Tabela 1 apresenta valores críticos selecionados para a distribuição t de Student, os critérios de confiança e de erro considerando o número de graus de liberdade superior a 120.

Tabela 1: Critérios de confiança e de erro

Grau de confiança	δ	Valor crítico
90%	0,10	1,645
95%	0,05	1,960
98%	0,02	2,326
99%	0,01	2,576

5º Passo: Efetuar os cálculos:

Considerando as características do estudo estatístico a ser desenvolvido, para o cálculo do tamanho da amostra para o intervalo de confiança da média com margem de erro relativa para população finita, conforme equação 1, apresentada nesta seção do trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Para simular o plano de amostragem estatística foram selecionados aleatoriamente quatro matrizes de produtos largamente utilizados em estações de tratamento de água, são eles: ácido fluossilícico, cal virgem granular, cloreto férrico e sulfato de alumínio.

Para a média (X) de resultados da população foi utilizada a concentração do princípio ativo de cada produto químico, tal como são adquiridos no mercado. Como desvio padrão (σ), foi simulado como 2% de variabilidade em relação a média.

Foram calculadas as quantidades de amostras a serem analisadas, considerando grau de confiança de 95% ($Z_{GC} = 1,96$) e erro relativo (δ) de 0,01.

Portanto para a realização do cálculo do tamanho de amostras foram consideradas as premissas abaixo:

Z_{GC} = grau de confiança de 95% = 1,96

σ = desvio padrão populacional (desvio padrão dos resultados de princípio ativo – simulação = 2% do valor estabelecido para o produto)

N = tamanho da população (número de cargas a serem entregues de cada fornecedor – simulação = 150 cargas)

δ = erro relativo de 0,01

X = média amostral (média de resultados de princípio ativo – simulação = valor de especificação do produto)

n = tamanho da amostra (ou quantidade de

amostras a serem ensaiadas)

Os resultados dos cálculos do tamanho da amostra por produto químico/fornecedor estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados do cálculo de tamanho de amostra

Fornecedor	Produto químico	Z_{GC}	N	n
1	Ácido fluossilícico	1,96	250	14
2	Ácido fluossilícico	1,96	250	14
3	Cal virgem granular	1,96	250	14
4	Cal virgem granular	1,96	250	14
5	Cloreto férrico	1,96	250	14
6	Cloreto férrico	1,96	250	14
7	Sulfato de alumínio	1,96	250	14
8	Sulfato de alumínio	1,96	250	14

CONCLUSÕES:

Considerando os parâmetros de toxicidade recomendados pela norma ABNT NBR 15784 (alumínio, antimônio, arsênio, selênio, bário, berílio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, ferro, manganês, mercúrio, níquel, tálio e zinco), avaliando-se a Tabela 2, constata-se que somente para controlar o princípio ativo destes produtos, deveriam ser realizados 2000 ensaios de apenas um parâmetro. Ao aplicar a amostragem estatística, serão ensaiadas 112 amostras, a quantidade de ensaios será de 1904 ensaios. Desta forma, seria contemplado tanto o monitoramento da especificação técnica, quanto da toxicidade dos produtos com uma quantidade menor de ensaios.

A quantidade de ensaios pode ser distribuída pelo tempo de vigência do contrato, conforme a periodicidade de entrega nas unidades operacionais da empresa de saneamento.

A principal vantagem do plano de amostragem estatística é a viabilização do monitoramento da qualidade dos fornecedores, avaliando tanto a especificação técnica quanto a toxicidade dos produtos químicos, ampliando a

quantidade de parâmetros no controle de qualidade, sem a necessidade de aumentar o quadro de funcionários ou número de equipamentos, reduzindo desta forma o custo do processo.

Esta é uma proposta para laboratórios de empresas de saneamento que realizam o monitoramento da qualidade dos fornecedores de produtos químicos, e não tem capacidade analítica para absorver a demanda de monitoramento dos parâmetros de toxicidade, conforme estabelecido na ABNT NBR 15784.

REFERÊNCIAS:

1. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15784: Produtos químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano - Efeitos a saúde – Requisitos. Rio de Janeiro, Fev. 2014.
2. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5425: Guia de inspeção por amostragem no controle de qualidade e certificação de qualidade. Rio de Janeiro, Jan. 1985.
3. Arq. Med. AVC, v. 29, n. 2, jul./dez. 2004.
4. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>.
5. Correa, S.M.B.B. Probabilidade e Estatística. 2ª Ed. PUC Minas, 2007.
6. Excel em português. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
7. LEVIN, J. Estatística Aplicada a Ciências Humanas. 2ª. Ed. São Paulo: Editora Harbra Ltda, 1987.
8. LEVINE, D. M. / BERENSON, M. L. / STEPHAN, David. **Estatística: Teoria e Aplicações usando Microsoft Excel em Português**. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
9. MARTINS, G. A. Estatística geral e aplicada. 3. ed. São Paulo: Atlas, 2006.
10. PRADO FILHO, Hayrton Rodrigues do. Os conceitos da qualidade assegurada de fornecedores. Disponível em: <<http://qualidadeonline.wordpress.com/2010/01/28/os-conceitos-da-qualidade-assegurada-de-fornecedores/>>.
11. TRIOLA, M. F. Introdução à Estatística. 7ª. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
12. WEYNE, G. R. de S. Determinação do tamanho da amostra em pesquisas experimentais na área de saúde. Arq. Med. ABC v. 29 no 2 Jul/Dez 2004.

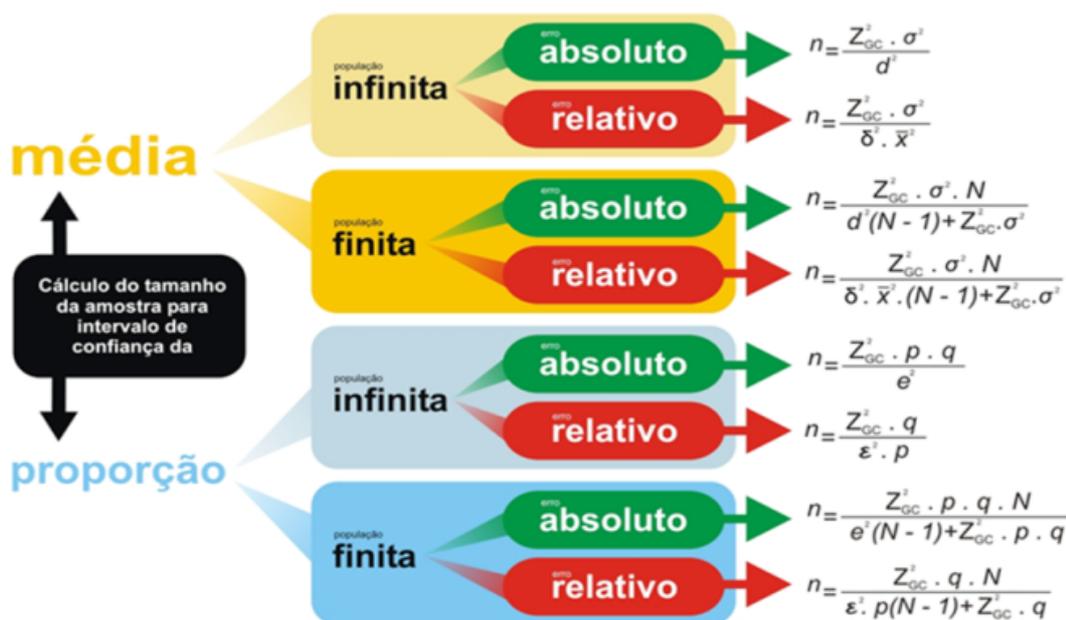


Figura 1. Expressões aplicadas ao cálculo de tamanho de amostra [WEYNE, 2004]



MÉTODO NÃO INTRUSIVO PARA MEDIÇÃO DE VAZÃO DE ÁGUA EM TUBULAÇÕES



NON-INTRUSIVE METHOD FOR MEASURING WATER FLOW RATE IN PIPE

*MEDEIROS, K. A. R. ¹; BARBOSA, C. R. H. ²; OLIVEIRA, E. C. de ³

^{1,2}Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, ¹Departamento de Engenharia Química e de Materiais,

²Programa de Pós Graduação em Metrologia, Qualidade, Inovação e Sustentabilidade
R. Marquês de São Vicente, 225 - Gávea, 22430-060, Rio de Janeiro-RJ, Brasil
(fone: 21 3527-1001)

³Petrobrás Transporte S.A.

Av. Pres. Vargas, 328 - Centro, 20071-000, Rio de Janeiro - RJ, Brasil

* *Autor correspondente*

e-mail: kmedeiros@aluno.puc-rio.br

Received 12 May 2015; received in revised form 18 November 2016; accepted 03 December 2016

RESUMO

O transdutor mais empregado para a medição de vibrações é o acelerômetro piezoelétrico. Esta aplicação tem sido explorada para medição de vazão, uma vez que alguns trabalhos verificaram a estreita correlação entre vazão e vibração. A técnica, que consiste em medir a vibração induzida pelo fluxo na tubulação, vem sendo cogitada como promissora, no sentido de possibilitar o desenvolvimento de um sensor que apresente características vantajosas como não intrusividade, não invasividade e custo reduzido. Este trabalho apresenta um método de medição de vazão em tubulações baseado na vibração causada pela passagem da água, eliminando a necessidade de interrupção do fluxo e de abertura da tubulação para instalação de hidrômetros. Apresentam-se medições experimentais e uma validação metrológica em laboratório acreditado para calibração de medidores de vazão.

Palavras-chave: *Vibração de Tubulação, Acelerômetro Piezoelétrico.*

ABSTRACT

The transducer most widely used for vibration measurement is the piezoelectric accelerometer. This application has been explored for flow rate measurement, since some studies have verified the narrow correlation between ratio of flow and vibration. The technique consists of measure the vibration induced by the flow in the pipeline, has been considered as promising, in the sense of enabling the development of a sensor that presents advantageous characteristics such as non-intrusiveness, non-invasiveness and reduced cost. This paper shows the method of measurement of flow in pipe based on vibration caused by transit of water, without the need of flow interruption or opening of pipe for installation of water meters. Further are present experimental measurements and metrological validation in laboratory accredited for calibration of flowmeters.

Keywords: *Pipe Vibration, Accelerometer Piezoelectric.*

INTRODUÇÃO

A medição de vazão de fluidos é utilizada em muitas aplicações para diferentes propósitos. Algumas delas incluem o fornecimento de dados para o controle do sistema, análise de processos, contabilidade de rendimento e consumo (Evans, 2004).

A diversidade de aplicações e, em geral, o fato de que as medições dinâmicas demonstram propriedades completamente distintas contribuem para a existência de uma variedade muito grande de medidores. Isto se faz necessário para atender aos tipos e condições físicas do fluido, além de aspectos como exatidão, faixa de operação, custo, complexidade, facilidade de leitura, tempo de vida em serviço e, principalmente, princípio de medição utilizado.

Geralmente, medidores de vazão podem ser classificados como invasivos ou não invasivos, e intrusivos ou não intrusivos, dependendo da perturbação que o elemento transdutor introduz na medida (Oliveira, 2010).

Existem muitos medidores de vazão de alta qualidade e diversas técnicas de medição; no entanto, observa-se nesses medidores limitações que precisam ser superadas. Assim sendo, pesquisas são necessárias no intuito de investigar novas técnicas de medição, preferencialmente não invasivas, não intrusivas e de baixo custo, que permitam o desenvolvimento de um sensor de fluxo que supere as deficiências das técnicas existentes.

Notadamente, no caso de medição de vazão de água, a disponibilidade de um medidor não invasivo, não intrusivo, de baixo custo e fácil instalação traria claras vantagens financeiras e operacionais para as empresas fornecedoras e para os consumidores finais.

Assim, este trabalho propõe-se a avaliar uma técnica recentemente desenvolvida de medição de vazão de fluidos, baseada na vibração captada por um acelerômetro ligado à superfície de um duto (Evans, 2004), dispensando a necessidade de interromper o fornecimento do fluido e de seccionar a tubulação para instalação de medidores convencionais como os hidrômetros.

Em síntese, a técnica consiste em medir a vibração induzida pela passagem do fluido em um duto, conhecida como Flow Induced Vibration (FIV), de modo que a vazão seja estimada a

partir do desvio padrão da medição dessa vibração (Evans, 2004).

O acelerômetro piezoelétrico é o transdutor de aceleração mais utilizado para medição de vibração (Bojko, 2005), destacando-se por apresentar algumas características importantes, como grande faixa de frequência e amplitude, relativa robustez e estabilidade satisfatória ao longo do tempo (Rodrigues, *et al.*, 2004), sendo, portanto o dispositivo de medição empregado neste trabalho.

Com o propósito de alcançar o objetivo almejado, realizou-se um estudo experimental (Medeiros, 2014) para obtenção de dados em um laboratório acreditado de calibração de medidores de vazão e os mesmos foram processados, estimando-se uma vazão para cada vibração medida, acompanhada por uma análise de incertezas.

CONTEXTO

A medição baseada na Flow Induced Vibration (FIV) é uma tecnologia não regulamentada pelos códigos e normas industriais. De acordo com (Filho, 2010), em uma grande extensão a FIV é um problema operacional, mais comum na indústria nuclear, sendo vista mais frequentemente como um caso um tanto quanto misterioso por engenheiros e ainda a ser completamente entendido.

Geralmente, em virtude das falhas ocasionadas pelos componentes serem muito caras em termos de reparos e perda de produção, as vibrações induzidas em tubulações são indesejáveis (Pettigrew, *et al.*, 1998). Mas, recentemente, graças aos desenvolvimentos tecnológicos significativos nos componentes eletrônicos, incluindo os computadores, que permitem monitorar simultaneamente diversas variáveis de forma rápida e automatizada (Santos, *et al.*, 2012), a FIV vem sendo cogitada como uma técnica promissora pelos pesquisadores, no sentido de possibilitar o desenvolvimento de um sensor que apresente características vantajosas como não intrusividade, não invasividade e custo reduzido.

Baseando-se nas leis de movimento de Newton, (Evans, *et al.*, 2004) consideraram que a massa de um fluido pode ser indiretamente medida, medindo-se a aceleração que ela transmite para outro corpo.

Diante disso, esses autores fizeram uma combinação de métodos analíticos, numéricos e

experimentais, e assim puderam confirmar a viabilidade da técnica FIV ao verificarem que o desvio padrão do sinal do acelerômetro que media a vibração aumentava com a vazão, sendo mais bem ajustado por um polinômio de segundo grau. Ressalta-se que tal relação de proporção depende de outros parâmetros, como a geometria, posição do sensor (Krieser, 2008) e o material do duto.

Assim, este trabalho busca estimar indiretamente os valores de vazão por meio dos dados de vibração coletados por acelerômetros piezoelétricos fixados à tubulação. Os ensaios deste trabalho, diferentemente da maioria dos estudos publicados com essa temática, não utilizaram bancadas de testes previamente construídas sob as condições mais ideais possíveis, para essa finalidade, mas foram realizados em uma linha padrão de calibração de medidores de vazão em um laboratório acreditado da RBC.

Partindo do princípio de que a correlação direta entre a vibração do duto e a vazão pode ser determinada conforme a explicação supracitada, o objetivo deste artigo passa pela obtenção e validação metrológica de tal correlação, incluindo a estimativa das incertezas de medição.

MONTAGEM EXPERIMENTAL/ ENSAIOS

Baseando-se na literatura especializada disponível, acelerômetros de diferentes sensibilidades - um com 10 mV/g (A10) e outro com 100 mV/g (A100) - foram instalados em um trecho reto de uma linha de calibração de medidores de vazão conforme Figura 1.



Figura 1. Acelerômetros instalados. Ligou-se a bomba de injeção de água e

uma vazão de 10 até 110 m³/h foi liberada sistematicamente em passos de 10 m³/h. Três medições foram realizadas para cada vazão.

As vazões foram medidas simultaneamente pelo medidor padrão do laboratório - do tipo mássico Coriolis - e pelos acelerômetros, mantendo o tempo de coleta de dados em 20 segundos, não podendo este ser menor por limitações do laboratório.

A tubulação utilizada é constituída de aço carbono com diâmetro de quatro polegadas (101,6 mm). Os acelerômetros utilizados foram os modelos 752-10 e 752-100 do fabricante ENDEVCO, com faixa de operação de ± 500 G e ± 50 G respectivamente, e frequência de resposta até 50 kHz.

A taxa de amostragem utilizada foi de 19200 Hz que, de acordo com o teorema de Nyquist, permite observar fenômenos com frequências menores que 9600 Hz.

Esse procedimento foi realizado três vezes para uma mesma condição de medição, a fim de extrair médias, verificar sua repetibilidade, bem como a influência de fatores externos no momento da medição.

PROCESSAMENTO DOS SINAIS

Inicialmente, os dados foram transformados do domínio do tempo para o domínio da frequência (Figura 2) sendo detectada, conforme esperado, a interferência eletromagnética da rede elétrica em 60 Hz e harmônicas. Observou-se, ainda, um consistente sinal na faixa de 17 a 20 Hz, que considerou-se ser proveniente da vibração introduzida pela bomba.

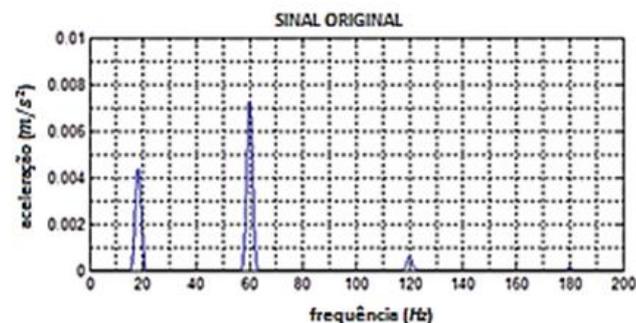


Figura 2. Exemplo de sinais processados

Assim, foi necessário utilizar filtros digitais nos sinais adquiridos, de modo a remover o sinal nessas frequências.

Para a interferência da rede elétrica, optou-se por um filtro digital do tipo 'notch comb', que remove pontualmente os múltiplos de 60 Hz até metade da frequência de aquisição. E para a interferência mecânica, empregou-se um filtro corta-faixa de 'Butterworth' de 8ª ordem, com frequências de corte inferior em 16 Hz e superior em 22 Hz.

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Com os ensaios pós-processados separadamente em software MATLAB®, pôde-se extrair o desvio padrão amostral (s) dos valores de vibrações medidos correspondente a cada vazão (Q) para as três medições efetuadas com os dois acelerômetros, conforme indicado na Figura 3.

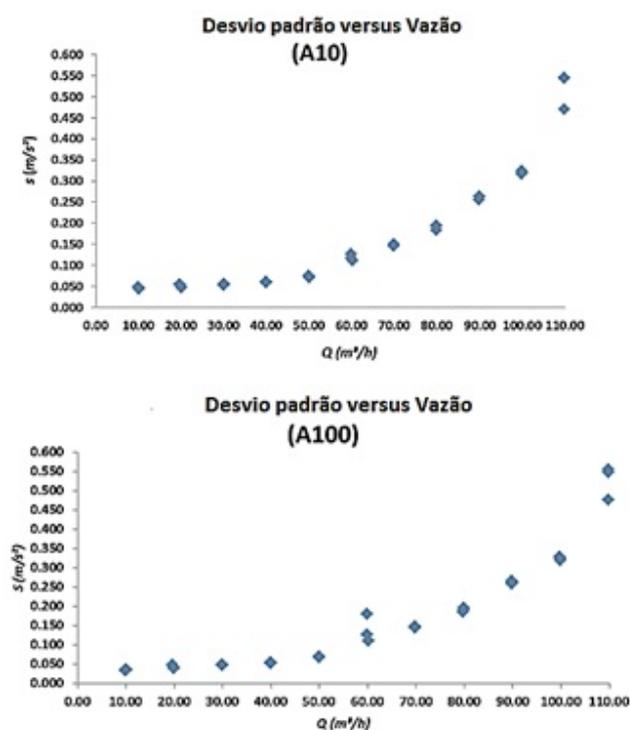


Figura 3. Desvio padrão correspondente a cada vazão

De posse dos desvios-padrão medidos pelos dois acelerômetros, verificou-se que parte da resposta vibratória encontrada mostrava-se associada a efeitos como vibrações da bomba e do compressor de ar, bem como às próprias limitações de capacidade dos mesmos, e ainda à própria frequência de ressonância do duto.

Assim, descartaram-se a primeira (9,82; 9,95 e 10,11 m³/h) e a última série de medidas

(109,78; 109,75 e 109,77 m³/h). Além disso, de acordo com o teste de Grubbs, os outliers foram excluídos.

Com isso, um gráfico de desvio-padrão versus vazão foi gerado para ambos os acelerômetros (Figura 4), podendo-se observar uma relação aproximadamente quadrática entre o desvio-padrão amostral do sinal de vibração (s) e a vazão (Q).

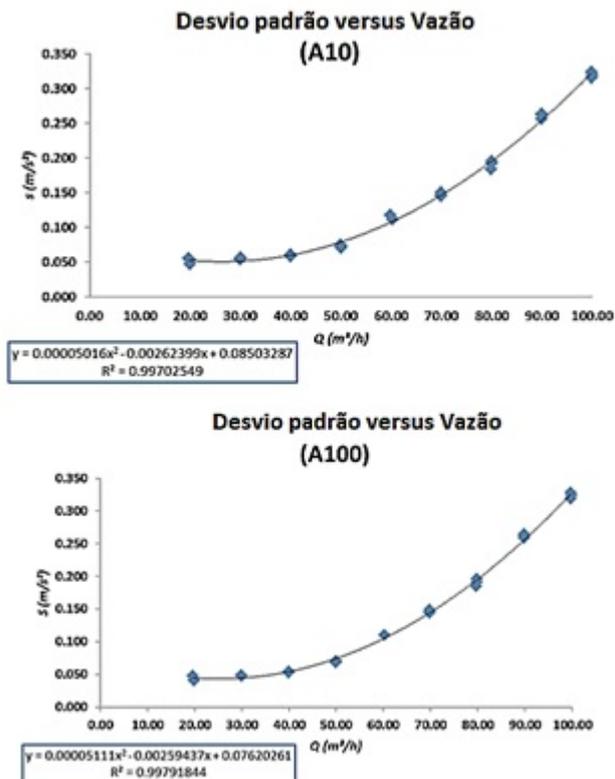


Figura 4. Obtenção da relação quadrática para os dois acelerômetros

Assim, uma vez adquirida a relação direta entre a vazão e a vibração, partiu-se para o objetivo principal, que era estimar a vazão a partir dos valores de vibração medidos.

ESTIMATIVA DA VAZÃO E DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO

No intuito de fazer com que os dados de vibração sirvam para estimar os valores de vazão, realizou-se um tratamento metrológico dos dados, tais como estimativa da vazão, erros percentuais e análise de incerteza.

Inicialmente, os valores de vazão foram ajustados - pelo método de ajuste quadrático (Oliveira *et al.*, 2009) - onde os valores dos

coeficientes b_i podem ser calculados, resolvendo uma única equação matricial: $b = (X^t X)^{-1} X^t Y$, em que a matriz $(X^t X)$ não seja singular. Para um modelo de segunda ordem, $y_i = b_0 + b_1 x_i + b_2 x_i^2$, onde x_i representa a variável independente no i -ésimo nível, o sistema matricial é representado por:

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_i \end{bmatrix} X = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 \\ 1 & x_2 & x_2^2 \\ \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_i & x_i^2 \end{bmatrix} b = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix}$$

Estas matrizes são utilizadas para expressar o cálculo das incertezas nas estimativas dos parâmetros b_0 , b_1 e b_2 , a partir da matriz de covariância dada pela equação:

$$V(b) = \begin{bmatrix} V(b_0) & Cov(b_0, b_1) & Cov(b_0, b_2) \\ Cov(b_0, b_1) & V(b_1) & Cov(b_1, b_2) \\ Cov(b_0, b_2) & Cov(b_1, b_2) & V(b_2) \end{bmatrix}$$

Diante disso, realiza-se o cálculo da raiz quadrada dos elementos da diagonal principal, onde torna-se possível a obtenção das incertezas padrão de b_0 , b_1 e b_2 e a sua covariância, Cov . A incerteza associada com o ajuste quadrático dos mínimos quadrados é calculada pela Equação 1 e os resultados estão indicados na Figura 5.

$$u_{c(x)}^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial y} u_{\hat{y}} \right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial b_0} u_{b_0} \right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial b_1} u_{b_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial b_2} u_{b_2} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial x}{\partial b_0} u_{b_0} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial b_1} u_{b_1} \right) r_{b_0, b_1} + 2 \left(\frac{\partial x}{\partial b_0} u_{b_0} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial b_2} u_{b_2} \right) r_{b_0, b_2} + 2 \left(\frac{\partial x}{\partial b_1} u_{b_1} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial b_2} u_{b_2} \right) r_{b_1, b_2}$$

Eq. 1

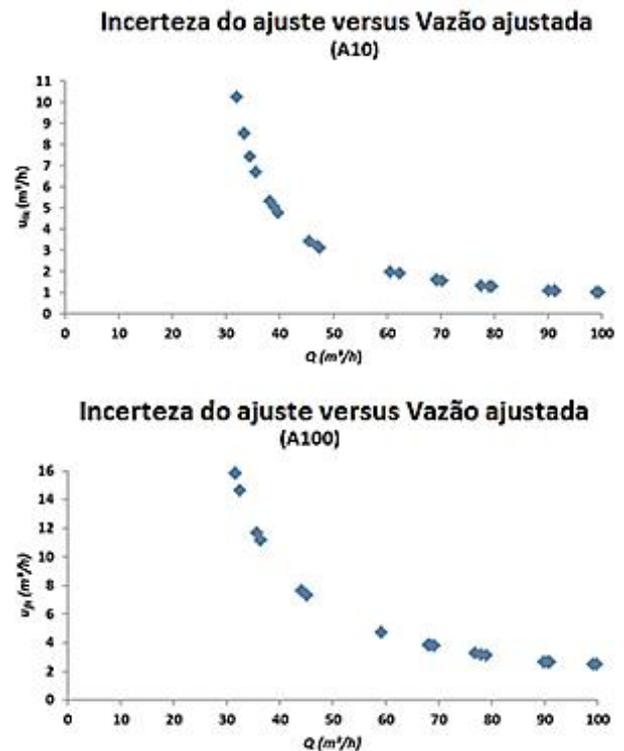


Figura 5. Ajuste quadrático e incerteza do ajuste para o A10 e para o A100

Para a análise das incertezas têm-se como componentes, além da incerteza do ajuste (u_a), a incerteza do medidor padrão (u_p) mássico Coriolis, declarada pelo certificado de calibração como igual a $0,3 \text{ m}^3/\text{h}$, a incerteza do transdutor (acelerômetro) que já faz parte dos coeficientes da regressão, sendo que sua resolução ($R = 0,0001 \text{ m/s}^2$) não foi incluída em virtude de ter apresentado um valor ínfimo (muito abaixo do menor ponto ajustado: $0,048 \text{ m/s}^2$) perante o ajuste da curva, de modo que tornou-se desprezível.

Assim, a incerteza-padrão combinada já pode ser calculada, baseando-se na Equação 2 a seguir:

$$u_c = \sqrt{(u_a)^2 + (u_p)^2} \quad \text{Eq. 2}$$

Com base na equação anterior, a incerteza padrão combinada foi estimada. Para o cálculo da incerteza expandida (Equação 3), as fontes de incertezas devem ser identificadas, pois quando uma componente de incerteza do “Tipo A” é avaliada por um número reduzido de observações ($n < 30$), torna-se mais adequado atribuir a distribuição dos dados a uma distribuição de probabilidade t-Student.

$$U = t_s \times u_c \quad \text{Eq. 3}$$

Assim, a incerteza expandida foi estimada (Figura 6) com base em uma distribuição *t*-Student (t_s) com $(n-3)$ graus de liberdade, para um dado nível de confiança $(1-\alpha)$.

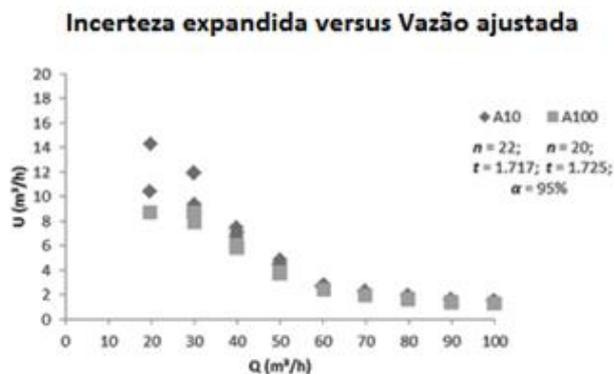


Figura 6. Estimativa da incerteza expandida do A10 e do A100

Cabe mencionar que, a partir de certo valor da vazão indicada (em torno de 60 m³/h) o comportamento da vazão ajustada tende a melhorar consideravelmente, tanto no A10 quanto no A100, sugerindo que abaixo disso o tubo pode não estar preenchido completamente, o que implica em maior vibração e discrepância no conjunto dos dados.

CONCLUSÕES

A estimativa da incerteza de medição associada à medição de vazão e da propagação de incerteza de medição de vazão por técnica FIV permitiram concluir, com base nos resultados experimentais extraídos de uma linha de calibração de medidores de vazão com acelerômetros fixados a uma tubulação de aço carbono que o método FIV mostra-se viável para aplicação na medição de vazão de água, uma vez que a incerteza estimada para alguns valores de vazão medidos encontra-se próxima à faixa exigida para calibração de medidores de água (hidrômetros) para os quais, conforme encontra-se na Portaria INMETRO n° 246 (2000), a variação relativa da vazão durante cada ensaio não deve exceder o intervalo de valores $\pm 2,5\%$ para vazões compreendidas entre a vazão mínima (Q_{\min}) e a vazão de transição (Q_t) inclusive, e $\pm 5,0\%$ para vazões entre Q_t e a vazão máxima (Q_{\max}). Além disso, esta aplicação

para os acelerômetros via técnica FIV, tem potencial para poder atender à demanda existente por um sistema que permita medir esta variação (flutuação) da vazão durante a calibração, sabendo-se que este setor ainda não se encontra com os documentos normativos correlatos bem definidos.

AGRADECIMENTOS

À LC Controls Metrologia, pela liberação do laboratório e pelo apoio da equipe, contribuindo de modo fundamental para a viabilização deste trabalho. Ao laboratório de vibrações da PUC-Rio. A CAPES, pela bolsa de estudo concedida ao primeiro autor durante seu Mestrado em Metrologia na PUC-Rio.

REFERÊNCIAS

1. Evans, R. P. Mass Flow Measurement Through. Idaho State University, Doctoral Dissertation, **2004**.
2. Oliveira, M. A. A. D. Desenvolvimento de um medidor de vazão termal inteligente. Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Eletrônica. Rio de Janeiro-RJ, 114, **2010**.
3. Bojko T. AGH University of Science and Technology Cracow Department of Robotics and Machine Dynamics. Smart Sensor Solutions for Mechanical Measurements and Diagnostics. *Metrol. Meas. Syst.*, **2005**, 12, 95–104.
4. Rodrigues, J. R; Campos, A. N; Mateus, C. F. R; Sutério, R. Identificação das principais componentes de incertezas de calibração de acelerômetro piezoelétrico pelo método da comparação: Uma revisão atual. Simpósio Brasileiro de Engenharia Inercial. 06, **2010**, Rio de Janeiro-RJ.
5. Medeiros, K. A. R. Análise metrológica da aplicação de acelerômetros piezoelétricos à medição de vazão na indústria petrolífera. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós Graduação em Metrologia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, **2014**.
6. Filho, P. H. A. W. Método para determinação das frações volumétricas de escoamentos bifásicos baseado na análise de funções de resposta em frequência da duto. Dissertação

- (mestrado) – Universidade Federal Fluminense. Niterói-RJ, 75, **2010**.
7. Pettigrew, M. J; Taylor, C. E; Fisher, N. J; Yetisir, M; Smith, B. A. W. Flow-induced vibration: recent findings and open questions. Nuclear Engineering and Design. **1998**, 185, 249–276.
 8. Santos, A. F. M; Duarte, M. A. V; Arencibia, R. V; Marques, V. A. da S. Aplicação de acelerômetros de baixo custo em sistemas automatizados de medição. Simpósio do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia. 20, Uberlândia-MG, **2012**.
 9. Evans, Robert P.; Blotter, Jonathan D.; Stephens, Alan G. Flow Rate Measurements Using Flow-Induced Pipe Vibration. Journal of Fluids Engineering, **2004**, 126, 2, 280-285.
 10. Krieser W.. Positioning the sensor in sampling Flowmeters. Silesian University of Technology Gliwice, Metrology and Measurement Systems, **2008**, 15, 1.
 11. Oliveira, E. C. de; Aguiar, P. F. Validação da metodologia da avaliação de incerteza em curvas de calibração melhor ajustadas por polinômios de segundo grau. Química Nova, 6, 32, 5, **2009**.
 12. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. Portaria INMETRO N° 246, de 17 de outubro de **2000**.



AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA ESTABILIDADE DO ÁCIDO ASCÓRBICO EM SORO DE QUEIJO E SORO DE RICOTA



ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF THE STABILITY OF ASCORBIC ACID IN WHEY FROM CHEESE AND RICOTTA

HOEHNE, Lucélia^{1*}; GENNARI, Adriano²; ETHUR, Eduardo Miranda³; HILGEMANN, Maurício⁴; SOUZA, Cláucia Fernanda Volken⁵; SPRANDEL, C. L.⁶; SCHLABITZ, Cláudia⁷; KUHN, Daniel⁸; ALTMAYER, Taciélen⁹; GONÇALVES, Tamara Engelmann¹⁰

^{1,2,3,5,7,8,9,10} Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Centro Universitário UNIVATES, 95900-000, Lajeado - RS, Brasil.

(fone: +55 51 3714-7000)

^{3,4,6} Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, Centro Universitário UNIVATES, 95900-000, Lajeado - RS, Brasil.

(fone: +55 51 3714-7000)

* *Autor correspondente*

e-mail: luceliah@univates.br

Received 09 August 2016; received in revised form 17 October 2016; accepted 29 November 2016

RESUMO

O ácido ascórbico tem despertado grande interesse em função da sua capacidade antioxidante, que pode prevenir reações oxidativas. A voltametria cíclica se destaca como uma das principais técnicas eletroquímicas para avaliação de compostos antioxidantes. O soro de queijo e o soro de ricota são subprodutos dos laticínios, e apresentam diversos componentes que permitem sua aplicação em diversos alimentos. O enriquecimento desses subprodutos com substâncias essenciais na alimentação humana podem tornar seu uso ainda mais atrativo pelas indústrias. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade do ácido ascórbico em soro de queijo e soro de ricota utilizando voltametria cíclica. Para isso, os soros de queijo e de ricota coletados de uma indústria de laticínios do Vale do Taquari-RS foram enriquecidos com ácido ascórbico e sua estabilidade foi avaliada através do perfil eletroquímico das amostras. Com os dados obtidos, concluiu-se que um dos fatores que afetaram de forma direta na estabilidade do ácido ascórbico foi o pH, porém, mais estudos são necessários para avaliar outros interferentes na estabilidade da vitamina C.

Palavras-chave: capacidade antioxidante, laticínios, Voltametria cíclica

ABSTRACT

Ascorbic acid has aroused particular interest due to its antioxidant capacity, which can prevent oxidative reactions. Cyclic voltammetry stands out as one of the main electrochemical techniques for antioxidant evaluation. The cheese and ricotta whey are subproducts of the dairy, and have several components that allow its use in various foods. The enrichment of subproducts with essential substances in food may make its use even more attractive by industries. Therefore, the aim of this study was to evaluate the stability of ascorbic acid in cheese and ricotta whey using cyclic voltammetry. For this, the cheese and ricotta whey were collected from a dairy industry of the Vale do Taquari-RS and were fortified with ascorbic acid and its stability was evaluated according to the electrochemical profiles of the samples. With the data obtained, it was concluded that one of the factors affecting directly the stability of ascorbic acid was the pH, but more studies are needed to evaluate other interfering stability of vitamin C.

Keywords: antioxidant capacity, dairy, cyclic voltammetry.

INTRODUÇÃO

A qualidade nutricional dos alimentos tem sido um dos fatores que mais preocupa os consumidores, e as indústrias de alimentos. O ácido ascórbico (AA), também conhecido como vitamina C, tem despertado um interesse em particular em função da sua contribuição em inúmeras atividades fisiológicas e sua eficiência em quantidades mínimas, sendo considerado essencial no funcionamento e manutenção de uma vida saudável (MANELA-AZULAY *et al.*, 2003; 2. ZHANG e HAMAUZU, 2004). Estudos recentes nesta área vem sendo realizados, visando avaliar a influência dos processamentos e das tecnologias de armazenamento na composição química dos alimentos (HOWARD *et al.*, 1999).

Outra importante característica do ácido ascórbico é sua capacidade antioxidante, que pode prevenir reações de oxidação e escurecimento dos alimentos, razão pela qual é utilizado em aromatizantes, na cura de carnes, na produção de pão, entre outros (PRÉSTAMO *et al.*, 1993; LU e SEIB, 1998). No Brasil, a ingestão diária recomendada é de 60 mg, valor que pode facilmente ser alcançado pelo consumo de frutas e vegetais frescos (ANVISA, 2002).

O soro de queijo é um subproduto da indústria de laticínios gerado a partir da produção de queijo, podendo representar até 90% do volume de leite empregado, e com aproximadamente 55% dos nutrientes do leite. A utilização do soro de queijo na fabricação de outros alimentos vem sendo a melhor alternativa para agregar valor, e reduzir o descarte inadequado desse subproduto, evitando que funcione como agente de poluição ambiental (FLORENTINO, 2006; SANTOS e FERREIRA, 2001; SISO, 1996).

Uma das aplicações industriais do soro de queijo é na fabricação da ricota. Entretanto, nesse processo há geração de um novo subproduto, o soro de ricota. Este soro atualmente não é utilizado pelas indústrias, mas ainda contém diversos componentes que permitem sua utilização. O soro de ricota contém de 4 a 5% de lactose, e para degradação desse açúcar é preciso grande quantidade de oxigênio, o que representa um grande impacto ambiental quando descartado incorretamente. Sua elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO), na ordem de 30.000 a 40.000 mg de oxigênio/litro

de soro, pode promover a destruição da fauna e flora, o que faz com que alternativas para utilização deste subproduto sejam ainda mais importantes (MING, 2000; PENNA *et al.*, 2009).

A utilização dos soros de queijo e de ricota no desenvolvimento de novos produtos vem sendo fruto de novos estudos (SANTOS e FERREIRA, 2001; PENNA *et al.*, 2009). O enriquecimento desses subprodutos com substâncias essenciais na alimentação humana pode tornar seu uso ainda mais atrativo pelas indústrias.

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica conveniente para o estudo de reações redox de espécies eletroativas em função da variedade de informações que podem ser obtidas, o que faz com que seja uma das técnicas eletroquímicas mais versáteis e amplamente utilizada para análises qualitativas e quantitativas. Na VC, mede-se a resposta de corrente de um eletrodo a um ciclo linear de potenciais crescentes e decrescentes, sendo que a magnitude da corrente medida é proporcional à concentração da espécie eletroativa em solução (SCHOLZ, 2010).

Assim, se torna interessante avaliar a estabilidade do ácido ascórbico para possibilitar novas tecnologias e futuras aplicações destes soros na indústria alimentícia. Dessa forma o objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade do ácido ascórbico em soro de queijo e soro de ricota através da técnica de voltametria cíclica.

MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Enriquecimento dos Soros

Todos reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. O soro de queijo do tipo lanche e o soro de ricota oriundo da fabricação da ricota de soro de queijo lanche utilizados neste trabalho foram obtidos de uma indústria de laticínios do Vale do Taquari - RS. Ambos os soros foram enriquecidos a partir de uma solução aquosa de ácido ascórbico, de modo que sua concentração final nos soros fosse 1 mM. Todas as soluções foram armazenadas a 4 °C durante o período de avaliação.

2.2 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram

realizados pela técnica de voltametria cíclica, em um potenciostato/galvanostato PGSTAT128N (AUTOLAB). Todas as medidas foram realizadas utilizando-se um eletrodo de carbono vítreo (GCE, $d = 3$ mm) como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de referência Ag/AgCl 3 M. A obtenção dos voltamogramas cíclicos das amostras e do branco foi realizada pela aplicação de 1 ciclo na faixa de potenciais de 0,0 a +0,6 V, a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e após a purga do sistema com nitrogênio por 5 minutos.

Antes de cada medida, o eletrodo foi polido em alumina 0,5 μ m até a obtenção de uma superfície espelhada. Em seguida, foi lavado com etanol para a remoção de possíveis resíduos de alumina que possam ter ficado na superfície do GCE e sonicado por 5 minutos numa mistura de água:etanol (1:1). Posteriormente, o eletrodo foi lavado com etanol e, em sequência, com água ultrapura em abundância.

2.3 Avaliação da Estabilidade do Ácido Ascórbico

A estabilidade do ácido ascórbico foi avaliada por um período de 11 dias ou até que atingisse a degradação total. Para esta avaliação, foi feita a análise dos voltamogramas cíclicos obtidos, através da medida da carga sobre o pico de oxidação das amostras, entre o intervalo de 0,0 a +0,6 V em função do tempo de armazenamento das mesmas. Para fins de comparação, os mesmos testes foram realizados em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,5).

A quantidade de ácido ascórbico remanescente em solução foi medida através da razão Q_t/Q_0 , onde Q_t e Q_0 são as cargas medidas sobre o pico de oxidação no tempo t e no tempo zero, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ácido ascórbico foi facilmente dissolvido em água, e após a adição deste nos soros, a solução final se manteve homogênea. Testes preliminares em solução tampão fosfato demonstraram que uma solução de ácido ascórbico 1 mM apresentava um pico suficientemente bem definido para sequência dos experimentos (Figura 1).

A estabilidade do ácido ascórbico em solução tampão pode ser vista na Figura 1. Nesta figura, os voltamogramas cíclicos da quantidade de ácido ascórbico remanescente em solução em função do tempo de armazenamento são mostrados. Como pode ser visto, o sinal eletroquímico do ácido ascórbico residual decresce com o passar dos dias, sendo que observa-se uma redução de mais de 70% do sinal analítico após três dias de armazenamento. De acordo com Fennema (2000), a vitamina C pode ser 100% degradada durante o preparo e armazenamento dos alimentos pela ação da luz, temperatura, pH elevado, íons metálicos como o Cu^{2+} e Fe^{+3} , espécies reativas do oxigênio, umidade, entre outros.

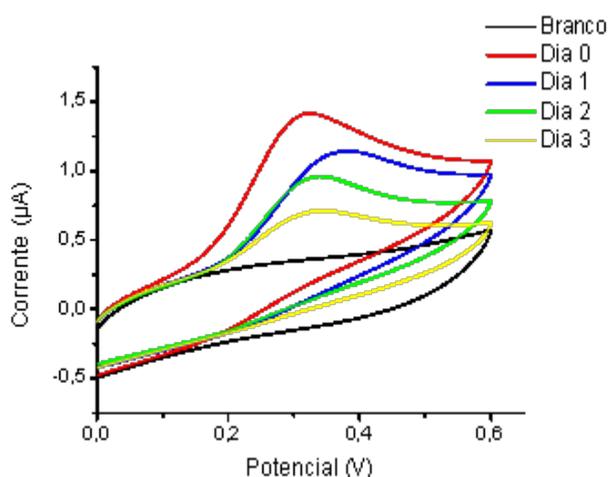


Figura 1. Voltamogramas cíclicos da quantidade de ácido ascórbico em solução tampão em função do tempo de armazenamento. Condições experimentais: ver seção 2.2.

O ácido ascórbico é facilmente oxidado sobre um eletrodo de carbono vítreo, o que constitui a base de sua determinação eletroquímica. Ele apresenta apenas um pico de oxidação devido à formação de um par redox irreversível com o ácido dehidroascórbico (PISOSCHI *et al.*, 2014), cuja altura depende da concentração de ácido ascórbico presente em solução. Entretanto, dependendo das condições de armazenamento em função do tempo, o ácido ascórbico pode se degradar e a perda do sinal eletroquímico do AA presente em solução está relacionada à sua degradação.

A fim de avaliar a estabilidade do ácido ascórbico em soro de ricota e soro de queijo através da técnica de voltametria cíclica, o sinal

eletroquímico do AA em solução foi estudado em função do tempo (Figura 2). Sabe-se que a diminuição do sinal eletroquímico do AA tende a cair em função do tempo. Assim, quanto menor a diminuição do sinal analítico, maior será a estabilidade do ácido ascórbico em solução. É possível observar que para ambos os soros, o comportamento da degradação da vitamina C foi semelhante, com redução destes teores já após um dia de armazenamento. Porém, percebe-se que no soro de queijo esta redução se dá de forma menos acentuada. As equações de reta obtidas, $y = -0,0469x + 0,8928$ e $y = -0,0739x + 0,8933$, para o soro de queijo e o soro de ricota, respectivamente, indicam que a exaustão de AA nas soluções se dá em 19 dias para o soro de queijo e 12 dias para o soro de ricota, evidenciando a maior estabilidade do AA na primeira solução. Um dos possíveis motivos para esta diferença deve-se ao pH de cada solução. Enquanto o soro de ricota apresenta um pH de 5,10, o soro de queijo possui pH de 6,33.

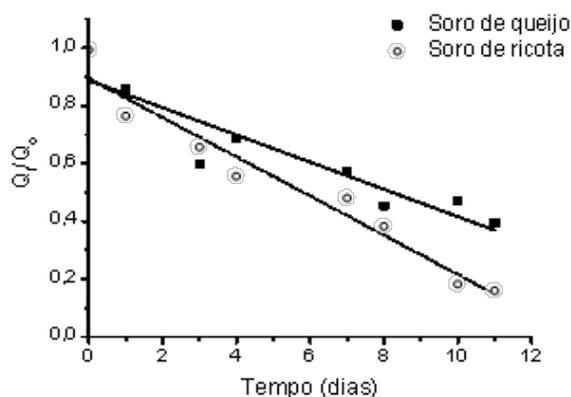


Figura 2. Variação do sinal analítico observado (Q_t/Q_0) em função do tempo de armazenamento.

Nogueira (2011), monitorou a influência do pH em diversos sucos de frutas, e verificou que após duas horas de armazenamento a quantidade de vitamina C degradada variou entre 0,05 mg/100 mL a 1,2 mg/100mL de suco. Danielli *et al.* (2009) acompanharam a degradação de vitamina C no suco de laranja por 14 horas e encontraram uma porcentagem de degradação de 4,6%. Branco *et al.* (2007) avaliaram a estabilidade deste antioxidante em uma mistura de suco de laranja com cenoura e detectaram perdas de ácido ascórbico de apenas 9,1% após 60 dias de armazenamento. Nogueira

(2011) verificou que as maiores porcentagens de degradação total da vitamina C ocorreram em sucos que possuíam menores teores iniciais desta vitamina. Atribuindo esse comportamento à presença de substâncias oxidantes, pois todos os sucos que os continham, a porcentagem de degradação total da vitamina C foi superior a 70%.

CONCLUSÕES

Com os dados obtidos, concluiu-se que um dos fatores que afetaram de forma direta na estabilidade do ácido ascórbico foi o pH, porém, mais estudos são necessários para avaliar outros interferentes na estabilidade da vitamina C.

REFERÊNCIAS:

1. Agência Nacional De Vigilância Sanitária (ANVISA); Resolução RDC nº 259, de 20 de setembro de 2002. Regulamento técnico para rotulagem nutricional de alimentos embalados. República Federativa do Brasil, Brasília, DF, de 20 de setembro de 2002 [acesso em jan 2016]. Disponível em: <http://www.ibravin.org.br/downloads/RDC_259%20de%2020%20de%20setembro%20de%202002.pdf>
2. Branco IG, Sanjinez-Argandona EJ, Silva MM, Paula TM. Avaliação sensorial e estabilidade físico-química de um blend de laranja e cenoura. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. 2007 Mar;27(1):7-12, doi:10.1590/S0101-20612007000100002.
3. Danielli F, Costa LRLG, Silva LC, Hara ASS, Silva AA. Determinação de vitamina C em amostras de suco de laranja in natura e amostras comerciais de suco de laranja pasteurizado e envasado em embalagem Tetra Pak. *Rev Inst Ciênc Saúde*. 2009 Out/Dez;27(4):361-365.
4. Fennema OR. *Química de los Alimentos*. Zaragoza: Acribia; 2000. 1258 p.
5. Florentino ER. Aproveitamento do soro de queijo de coagulação enzimática [dissertação]. Natal (RN): Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2006. 150p.
6. Howard LA, Wong AD, Perry AK, Klein BP. β -carotene and ascorbic acid retention in fresh and processed vegetables. *Journal of Food Science*. 1999 Sept;64(5):929-936, doi:10.1111/j.1365-2621.1999.tb15943.x.
7. Lu X, Seib PA. Assay of dehydroascorbic acid

- in bread and dough added as a crystalline dimer. *Cereal Chemistry*. 1998 Mar;75(2):200-206, doi:10.1094/CCHEM.1998.75.2.200.
8. Manela-Azulay M, Lacerda CAM, Perez MA, Filgueira AL, Cuzzi T. Vitamin C. *Anais Brasileiros de Dermatologia*; 2003; 78(3); Rio de Janeiro.
 9. Ming P. Propriedades nutricionais das proteínas de soro de leite. *Revista leite e derivados*. 2000; 9(52):64-68.
 10. Nogueira FS. Teores de Ácido L-Ascórbico em frutas e sua estabilidade em sucos [dissertação]. Campos dos Goytacazes (RJ): Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro; 2011.
 11. Penna ALB, Almeida KE, Oliveira MN. Soro de leite: importância biológica, comercial e industrial - principais produtos. In: Oliveira MN, editor. *Tecnologia de produtos lácteos funcionais*; 2009, São Paulo: Atheneu, p. 251-276.
 12. Pisoschi AM, Pop A, Serban AI, Fafaneata C. Electrochemical methods for ascorbic acid determination. *Electrochimica Acta*. 2014 Mar;121:443-460, doi:10.1016/j.electacta.2013.12.127.
 13. Préstamo G, Manzano P. Peroxidases of selected fruits and vegetables and the possible use of ascorbic acid as an antioxidant. *HortScience*. 1993 Jan;28(1):48-50.
 14. Santos JPV, Ferreira CLLF. Alternativas para o aproveitamento de soro de queijo nos pequenos e médios laticínios. *Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*. 2001; 56(321):44-50.
 15. Scholz F. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Berlin Heidelberg Germany. Springer. 2010. 57-106 p, doi: 10.1007/978-3-642-02915-8.
 16. Siso MIG. The biological utilization of cheese whey: a review. *Bioresource Technology*. 1996; 57:1-11.
 17. Zhang D, Hamauzu Y. Phenolics, ascorbic acid, α -carotenoids and antioxidant activity of broccoli and their changes during conventional and microwave cooking. *Food Chemistry*. 2004 Dec;88(4):503-509, doi:10.1016/j.foodchem.2004.01.065



MODELAGEM DO MÉTODO MICROBIOLÓGICO DE MELHORIA DA RECUPERAÇÃO DE ÓLEO



MODELLING OF MICROBIOLOGICAL METHOD OF OIL RECOVERY IMPROVEMENT

МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ.

MILOVANOVICH*, Ekaterina V. ; MAKSIMOVA (KUZNETSOVA), Svetlana N.

ITMO University, Advanced Mathematics. 49 Kroverkskiy Prospect, 197101 St Petersburg, Russia
(phone: +7-911-731-84-20)

* *Corresponding author*
e-mail: milovanovich@mail.ru

Received 01 November 2016; received in revised form 10 November 2016; accepted 01 December 2016

RESUMO

O problema do suprimento de energia tem sido uma das questões mais urgentes para a humanidade em todos os momentos. O petróleo é uma das fontes de energia mais desejadas. No entanto, as reservas de petróleo estão se esgotando e quantidades substanciais de óleo residual subterrâneo não podem ser extraídas com o uso dos métodos tradicionais, portanto, exigindo a implementação de novas tecnologias. O presente artigo sugere dois modelos matemáticos destinados a descrever e prever as implicações do método microbiológico de recuperação da recuperação de petróleo com base nos dados atualmente disponíveis, bem como avaliar a eficiência deste método. O primeiro modelo consiste em equações diferenciais parciais que descrevem o processo de expansão da população microbiana através da formação de petróleo. O segundo modelo inclui equações diferenciais ordinárias, descrevendo o crescimento e o metabolismo de culturas bacterianas dentro da zona do fundo do poço de produção. Os modelos foram estudados com o uso de métodos de grade numérica e Euler. Os parâmetros de modelagem foram avaliados pelo método dos mínimos quadrados. O trabalho atual inclui os resultados dos cálculos realizados com base nos modelos propostos. Foram obtidos e estudados perfis de distribuição da população bacteriana e dos produtos metabólicos ao longo do reservatório; forneceu recomendações para a implementação prática do método microbiológico.

Palavras-chave: Formações produtoras de óleo, substrato, metabolito, porosidade, permeabilidade.

ABSTRACT

The problem of energy supply has been one of the most pressing issues for the humanity at all times. Oil is one of the most desired sources of energy. However, oil reserves are being depleted, and substantial amounts of subterranean residual oil cannot be extracted with the use of traditional methods, therefore requiring implementation of new technologies. The current paper suggests two mathematical models aimed to describe and predict implications of microbiological method of oil recovery improvement based on the currently available data, as well as to assess the efficiency of this method. The first model consists of partial differential equations that describe the process of expansion of microbial population through oil formation. The second model includes ordinary differential equations, describing growth and metabolism of bacterial cultures within the bottom-hole zone of the production well. The models were studied with the use of numerical grid and Euler methods. The modeling parameters were evaluated using the least squares method. The current paper includes the results of calculations performed on basis of the proposed models. Distribution profiles of the bacterial population and the metabolic products along the reservoir were obtained and studied; provided recommendations for practical implementation of the microbiological method.

Keywords: *oil-producing formations, substrate, metabolite, porosity, permeability.*

АННОТАЦИЯ

Проблема энергоресурсов всегда была одной из наиболее актуальных для человечества. Нефть один из наиболее востребованных источников энергии. Тем не менее, запасы нефти истощаются, и значительное количество подземной остаточной нефти, на данный момент, невозможно извлечь с использованием традиционных методов, поэтому требуется внедрение новых технологий. В настоящей статье предлагаются две математические модели, призванные описать и прогнозировать последствия микробиологического метода повышения нефтеотдачи пластов на основе имеющихся в настоящее время данных, а также для оценки эффективности этого метода. Первая модель состоит из дифференциальных уравнений, описывающих процесс расширения микробной популяции за счет образования нефти. Вторая модель включает в себя обыкновенные дифференциальные уравнения, описывающие рост и метаболизм бактериальных культур в призабойной зоне добывающей скважины. Модели были изучены с использованием численной сетки и методов Эйлера. Параметры моделирования были оценены с использованием метода наименьших квадратов. В статье отражены результаты расчетов, выполненных на основе предложенных моделей. Распределение профилей популяции бактерий и продукты метаболизма вдоль водохранилища были получены и изучены; даны рекомендации для практической реализации микробиологического метода.

Ключевые слова: нефтеносные пласты, субстрат, метаболит, пористость, проницаемость.

INTRODUCTION

Gradual decrease in oil reserves is being observed throughout the world over the recent years. At the same time, their substantial part remains unextracted due to different reasons. Specifically, it is well known that water encroachment of productive formations increases at the final stages of oil recovery. For example, at Tatarstan oil fields the proportion of water in extracted fluid goes up to 90 % and sometimes to 95 %. It poses a threat to the environment and leads to economic losses. One of the known solutions to this problem is the implementation of microbiological technologies: microorganisms and culture medium are added to the water pumped into oil reservoirs. The evolution of the microbial population leads to changes in physical conditions, which results in easier displacement of oil from the reservoirs. Additional displacement of residual oil is induced by the following events:

- forming biopolymers and surfactants of biological origin improve oil and water mobility ratio;
- microbiological gas synthesis restores local pressure in the reservoir;
- oil stream viscosity decreases due to biosynthesis of bacterial solvents;
- highly permeable zones are selectively plugged due to rapid growth of clogging bacterial biomass;

- pore channels significantly expand and new routes for filtration flows are formed, as the synthesis of organic acids within the formation causes dissolution of mineral deposits in the container rock.

Active laboratory and experimental field tests involving microbiological technologies are carried out in Russia and other countries. International researchers including Zobell, Zajic, Moses (Mozes and Springham, 1982; Mozes, 1987; Zajic *et al.*, 1983; Zo Bell, 1947), and Russian scientists – S. Kuznetsov, M. Ivanov, E. Rozanova and others (Ivanov *et al.*, 1986; Rozanova and Kuznetsov, 1974; Rozanova *et al.*, 1997) have contributed greatly to the study of this issue.

The current paper presents the results of the studies, conducted by researchers from I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas and St. Petersburg State Technological Institute (Technical University). These studies included stating and solving the problem of the microbial population expansion in the porous medium of oil formation under the conditions of continuous or recurrent pumping of culture fluid into the well. The purpose of the study was to specify the impact factors of concentrations of certain microorganisms on the reservoir porosity, as well as the influence of biochemical processes on the formation permeability due to dissolution of carbonate deposits, that clog certain parts of the formation, by the products of microbial synthesis.

Other processes mentioned above were left out of scope due to the lack of experimental data that prevents the development of a plausible model of the process, however, they are scheduled for further consideration.

The current study is relevant, as it provides an opportunity to assess the virtues and drawbacks of this technology without any expensive field tests.

MATERIALS AND METHODS

In the course of this research, a simulation experiment was performed, which included development and analysis of two different mathematical models. The first model governs migration and development of microbial population from the injection well towards the producing well. The problem of microbial population expansion in porous medium is represented as a set of nonlinear inhomogeneous differential second-order partial equations (1).

The fluid flow was considered rectilinear and parallel. In this case the distributions of all system components at the initial instant of time are considered to be linear. Unknown functions are: N — concentration of microorganisms; S — concentration of the active component of culture medium, kg/m^3 ; C — concentration of microbial synthesis product, kg/m^3 ; P — internal reservoir pressure, Pa; x — coordinate, m; t — time, s; L — length of productive formation, m; μ_f — viscosity of culture fluid, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; ρ_0 — fluid density under $P = P_0$, kg/m^3 , β_H — fluid volume compressibility coefficient, Pa^{-1} .

The current problem includes the following parameters: m — porosity, k — permeability, ρ — fluence of bacterial suspension; D_1 , D_2 , D_3 — coefficients of diffusion for bacterial cells, substrate and metabolite, respectively; μ_{\max} — maximum specific growth rate of microorganisms; α — economic coefficient of the metabolite synthesis; K_1 — factor of decrease in microbial population due to natural lysis and intraspecific competition $1/(\text{cell}/\text{m}^3\text{s})$; K_2 — specific substrate consumption rate; K_s — substrate saturation constant, kg/m^3 ; K_c — metabolic product inhibition constant kg/m^3 ; F_1 — factor of the reproduction rate of microorganisms; V_{cell} , ρ_{cell} — volume and density of a single cell unit, respectively.

The first equation of the system describes the dynamics of microbial population expansion over the formation. The second and third equations describe the dynamics of the culture medium active component and the microbial synthesis product, respectively. The fourth equation represents Darcy's law.

Initial and boundary conditions depend on the mode of pumping the bacterial suspension into the reservoir (recurrent or continuous).

In the case of continuous process, initial and boundary conditions are as Equation 2.

In the case of recurrent process, initial and boundary conditions are as Equation 3.

Functional relations, governing the changes of medium porosity and permeability in the presence of microorganisms, were obtained from the results of statistical analysis of the experimental data (Azizov *et al.*, 1994; Milovanovich, 1990) concerning three bacterial cultures: *Pseudomonas aeruginosa*, *Micrococcus roseus*, and *Proteus vulgaris*.

The experiments showed that the most prominent decrease in porosity is observed in *Micrococcus roseus* culture, whereas the least prominent — in *Pseudomonas aeruginosa* culture. It can probably be explained by the fact that *Pseudomonas aeruginosa* is the smallest, while *Micrococcus roseus* cells are able to form large conglomerates. Therefore, *Micrococcus roseus* and other similar cultures are the most suitable for partial isolation of water influx to production wells, and *Pseudomonas aeruginosa* — for bottom-hole treatment.

Similar results were obtained for the other two bacterial cultures. For every bacterial culture studied, the following regression estimators were proposed:

$$\bar{m}(N) = m_0(\bar{a}_0 + \bar{a}_1 e^{-\alpha_1 N}) \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\bar{m}(N) = \frac{m_0}{\bar{a}_0 + \bar{a}_1 N} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\bar{m}(N) = m_0 e^{-\alpha N} \quad (\text{Eq. 6})$$

where $\bar{a}_0, \bar{a}_1, \bar{a}_2$ are estimated coefficients.

Function parameters were identified through the least squares method. The constructed regression functions were then used to formulate the problem of microbial population expansion in porous medium. Fisher's criterion was used to estimate the fitness of proposed regression equations.

The simultaneous equations were solved by the grid method. Coordinate increment in the constructed difference scheme was 0.25 m, time increment was 2 hours. The difference scheme was proved to be correct, stable and to have the second order of approximation.

RESULTS

In the course of solving, distribution profiles for the constituents of biocenosis were obtained, including concentrations of microorganisms, substrate and metabolite (substrate is the active component of culture medium, metabolite is the product of biochemical reaction) along the formation under recurrent or continuous pumping of culture fluid into the reservoir. The cultivation period was considered 30 days.

DISCUSSION

1) In the case of continuous process, the distribution of microorganisms concentration along the formation is wave-like, gradually attenuating towards the production wells. This phenomenon can probably be explained by gradually increasing plugging of the pore channels.

2) The decay of biochemical processes depends on the morphological and biochemical features of the culture: shape and size of bacterial cells, their growth and reproduction rate, their ability to form conglomerates.

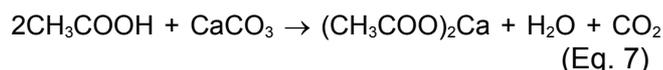
3) In the case of recurrent process, the components of biocenosis are distributed along the formation more evenly than in the case of continuous process. However, all metabolic processes in the reservoir will be active for approximately one month after the end of

pumping. Therefore, in case of need for further continuation of these processes, it is necessary to re-pump the bacterial suspension in small doses every 30–40 days.

Let us now pass on to setting up the problem of quantitative estimation of the enhanced oil recovery due to dissolution of carbonate deposits, which plug certain parts of the reservoir space, by the products of microbial synthesis.

Some products of biochemical reactions that take place in oil reservoirs can cause dissolution of certain mineral deposits that plug some pores and fractures (Milovanovich, 1990; Andreev *et al.*, 2000; Ametov and Entov, 1981).

Let us assume that acetic acid is the product of microbial synthesis and the pore walls are covered with lime deposits. Then the following chemical reaction will take place inside the pore:



The formed calcium acetate is soluble. Because of this chemical reaction, the lime scale will be decreasing, and, consequently, the pore diameter will be increasing. In turn, pore widening will lead to higher rock permeability and subsequent increase in the reservoir output (Ametov and Entov, 1981; Basniev *et al.*, 1993; Kotenev *et al.*, 2004).

Let us consider a small element of porous medium and calculate the change in the lime mass due to the chemical reaction (7). For the sake of simplicity, let us presume that all pores in the chosen element have the same diameter and are parallel.

The mass of lime within the considered element of the porous medium at the initial moment of time may be expressed in the following way:

$$m = \frac{\pi L}{4} \rho (d_2^2 - d_1^2) n \quad (\text{Eq. 8})$$

where ρ is the lime density, kg/m^3 ; L — specimen length, m; d_2 — outer pore diameter,

m ; d_1 — inner pore diameter, m ; n — number of pores within the considered element of the porous medium.

Equation (8) contains only two values that will be changing in course of time, m and d_1 . Hence it can be rewritten:

$$m(t) = \frac{\pi L}{4} \rho (d_2^2 - d_1(t)^2) n \quad (\text{Eq. 9})$$

Then the rate of lime mass change is:

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{\pi L \rho n}{2} d_1 \frac{dd_1}{dt} \quad (\text{Eq. 10})$$

At the same time, the change in the lime mass will depend on the concentration of acetic acid, as follows (Ostrovskiy, 2004):

$$\frac{dm}{dt} = -K S C^\alpha(t) n e^{-E/RT} \quad (\text{Eq. 11})$$

where S is the surface area of the lime deposit, m^2 ; C is the acetic acid concentration, kg/m^3 ; α — the order of chemical reaction ($\alpha = 2$); K — reaction rate constant; E — activation energy, J ; T — temperature, K ; R — molar gas constant, $J \cdot (\text{mole} \cdot K)^{-1}$.

The surface area of the lime deposit can be considered as the surface area of the side of the cylinder of diameter d_1 .

$$S(t) = \pi L d_1(t). \quad (\text{Eq. 12})$$

Therefore:

$$\frac{dm}{dt} = -K C^2(t) n \pi d_1(t) L e^{-E/RT} \quad (\text{Eq. 13})$$

By making (11) equal to (13), it turns out that the change of the inner pore diameter over time can be calculated with the help of the following differential equation:

$$\frac{dd_1(t)}{dt} = \frac{2K C^2(t) e^{-E/RT}}{\rho} \quad (\text{Eq. 14})$$

In our case, the filtration process is considered isothermal, therefore $e^{-E/RT}$ can be considered constant.

Let us set

$$K = \frac{2K e^{-E/RT}}{\rho} \quad (\text{Eq. 15})$$

Then

$$\frac{dd_1}{dt} = K C^2(t) \quad (\text{Eq. 16})$$

Now one can formulate the problem of the impact of the biochemical processes within the reservoir on the oil recovery rate. It should be kept in mind that two effects will influence the change in the formation permeability. On the one hand, the permeability will be decreasing due to bacterial plugging, as follows:

$$k(N) = k_0 (b_0 + b_1 e^{-b_2 N}) \quad (\text{Eq. 17})$$

where k_0 is the initial permeability coefficient, N — microorganisms concentration, b_0 ; b_1 — constant factors characterizing the rate of permeability decrease due to biomass plugging.

On the other hand, permeability will be increasing, as the pores will be widening. Hence, the final problem statement should include both factors.

Let us consider:

$$k(t) = k(N) \cdot k(d_1), \quad (\text{Eq. 18})$$

$$k(d_1) = a d_1^2, \quad (\text{Eq. 19})$$

where a is a proportionality factor.

Then

$$\frac{dk(t)}{dt} = k(d_1) \frac{dk(N)}{dt} + k(N) \frac{dk(d_1)}{dt}. \quad (\text{Eq. 20})$$

Let us also take into account that oil flow, in the case of rectilinear and parallel filtration, is expressed as follows:

$$Q = \frac{k}{\mu} \frac{P_k - P_0}{L} B h, \quad (\text{Eq. 21})$$

where k is permeability, m^2 ; μ — oil viscosity, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; P_k — formation pressure, Pa ; P_0 — bottom-hole pressure, Pa ; L — formation length, m ; B — formation breadth, m ; h — formation height, m .

Finally,

$$\frac{dN}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} N - K_1 N^2 \quad (\text{Eq. 22})$$

$$\frac{dS}{dt} = -K_2 \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} N \quad (\text{Eq. 23})$$

$$\frac{dc}{dt} = \alpha \mu_{\max} \frac{K_c S N}{(K_s + S)(K_c + C)} - b(1 - \omega) \quad (\text{Eq. 24})$$

$$\frac{dd_1}{dt} = K c^2 \quad (\text{Eq. 25})$$

$$\frac{dk}{dt} = k(d_1) \frac{dk(N)}{dt} + k(N) \frac{dk(d_1)}{dt} \quad (\text{Eq. 26})$$

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{(P_k - P_0) B h}{\mu L} \frac{dk}{dt} \quad (\text{Eq. 27})$$

where N is the microorganisms concentration, S — substrate concentration, μ_{\max} , K_1 , K_s , K_c , α — coefficients characterizing the kinetics of biochemical reactions. $B(1 - \omega)$ of the equation (24) characterizes the decrease in acetate concentration due to the lime dissolution, ω is the proportion of undissolved lime, b — the decrease in acetate concentration, when the lime is fully dissolved, $\omega = m / m_0$, where m is the lime mass at the current time.

$$\omega = \frac{m}{m_0} = \frac{\frac{\pi L}{4} \rho (d_2^2 - d_1^2)}{\frac{\pi L}{4} \rho (d_2^2 - d_0^2)} = \frac{d_2^2 - d_1^2}{d_2^2 - d_0^2}, \quad (\text{Eq. 28})$$

where d_0 is the inner pore diameter at the initial time.

The set of Eq. (23)–(27) was numerically solved by the Runge-Kutta fourth-order method. Time integration interval was 100 days, integration step $\Delta t = 2$ hours. Figures 1 and 2 show the dynamics of the pore channel diameter increase and the residual oil extraction.

In Figure 1 N is microbial concentration, units/m^3 ; x is reservoir length, m .

In Figure 2 d_t is pore diameter, mm ; t is time, hours.

In Figure 3 Q is oil volume flow rate, l/hour ; t is time, hours.

The obtained results lead to the following conclusions:

1) In course of the chemical reaction involving the microbial synthesis product and the lime deposits in the reservoir, cross-sectional area of the pore channel significantly increases;

2) The increase in the pore cross-sectional area leads to enhanced oil influx at the producing well, which provides significantly higher ultimate oil recovery.

In the case under study, the estimated increase in the oil yield is two or three fold over

90 days, which is compatible with the experimental data.

CONCLUSIONS

In the course of current research, two mathematical models describing the behavior of the microbial population within the porous medium were developed and studied. During the analysis of the first model, we obtained distribution profiles of the metabolic components along the reservoir and examined their dynamics. Solving the differential equations of the second model allowed us to assess the rate of enhancement of the reservoir filtration parameters influenced by the microbial metabolites and to predict the increase in residual oil yield.

REFERENCES

1. Ametov, A.M., Entov, V.M.: On Mathematical Modeling of Biogenic Processes in Oil Formations, *Izvestiya AN SSSR. Mekhanika zhidkosti i gaza*, **1981**, 6, 84–91.
2. Andreev, V.E., Kotenev, Yu.A., Zagidullina, L.N.: *Biotechnological Methods of Oil Recovery Improvement*, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, **2000**.
3. Azizov, A.M., Kuritsyn, A.G., Nikitenko, V.G.: *Essentials of Applied Mathematics. Theory of Probability and Mathematical Statistics*, Khimiya, St Petersburg, **1994**.
4. Basniev, K.S., Kochina, I.N., Maksimov, V.M.: *Subsurface Hydromechanics*, Nedra, Moscow, **1993**.
5. Ivanov, M.V., Belyaev, S.S., Laurinavichus, K.S., Obratsova, A.I.: Microbial Biocenoses of Developed Oil Fields and Control of Its Activity, *Proceedings of the AS USSR*, **1986**, 4, 485–494.
6. Kotenev, Yu.A., Zagidullina, L.N., Andreev, V.E.: Microbiological Technique for Oil Recovery Improvement, Based on the Activated Sludge of Biological Treatment Plants, *Neftyanoe khozyaystvo*, **2004**, 4, 48–50.
7. Milovanovich, E.V.: Permeability of Oil Reservoirs in Presence of Microorganisms in: *Proceedings of the International Conference "Development of Gas Condensate Fields"*, Krasnodar, May 29 — June 2, **1990**, 6, 242–246.
8. Mozes, V., Springham, D.G.: *Bacteria and the Enhancement of Oil Recovery*, Applied Science Publisher. LTD, London, **1982**.
9. Mozes, V.: Microbes and Oil Recovery, *Microbiological Sciences*, **1987**, 4 (10), 304–309.
10. Ostrovskiy, G.M (Ed.): *Processes and Equipment in Chemical Technology*, Professional, St Petersburg, **2004**.
11. Rozanova, E.P., Kuznetsov, S.I.: *Microorganisms of Oil Reservoirs*, Nauka, Moscow, **1974**.
12. Rozanova, E.P., Savvichev, A.S., Miller, Yu.M., Ivanov, M.V.: Microbiological Processes in the West Siberia Oil Field under Waterflood Operation with the Complex of Organic Substances, *Immunologiya*, **1997**, 6, 852–859.
13. Zajic, J.E., Cooper, D.C., Jack, T.R., Rozaric, N.: *Microbial Enhancement Oil Recovery*, Penn Well Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, USA, **1983**.
14. Zo Bell, C.E.: Bacterial Release of Oil From Oil-Bearing Materials, *World Oil*, **1947**, 126 (13), 36–44; 127 (1), 35–41.

Equations

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t}(mN) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} N \right] + D_1 \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} N - K_1 N^2 \\ \frac{\partial}{\partial t}(mS) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} S \right] + D_2 \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} - K_2 \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} N \\ \frac{\partial}{\partial t}(mC) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} C \right] + D_3 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \alpha \mu_{\max} K_c \frac{SN}{(K_s + S)(K_c + C)} \\ \frac{\partial}{\partial t}(m\rho) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \rho \right] + F_1 V \rho \\ \rho = \rho_0 (1 + \beta (P - P_0)) \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x = 0: UN - D_1 \frac{\partial N}{\partial x} = A; S = S_0; C = 0; P = P_0 \\ x = L: \frac{\partial N}{\partial x} = 0; \frac{\partial S}{\partial x} = 0; \frac{\partial C}{\partial x} = 0; P = P_k \\ t = 0: N = 0; S = S_0; C = 0; P = P_0 - \frac{P_0 - P_k}{L} x \end{array} \right.$$

(Eq. 2)

$$\left\{ \begin{array}{l} x = 0: \frac{\partial N}{\partial x} = 0; \frac{\partial S}{\partial x} = 0; \frac{\partial C}{\partial x} = 0; P(t, 0) = P_0 \\ x = L: \frac{\partial N}{\partial x} = 0; \frac{\partial S}{\partial x} = 0; \frac{\partial C}{\partial x} = 0; P(t, L) = P_k \\ t = 0: N(0, x) = N_0 - \frac{N_0}{L} x \\ S(0, x) = S_0 - \frac{S_0}{L} x \\ C(0, x) = C^* - \frac{C^*}{L} x \\ P(0, x) = P_0 - \frac{P_0 - P_k}{L} x \end{array} \right.$$

(Eq. 3)

Figures

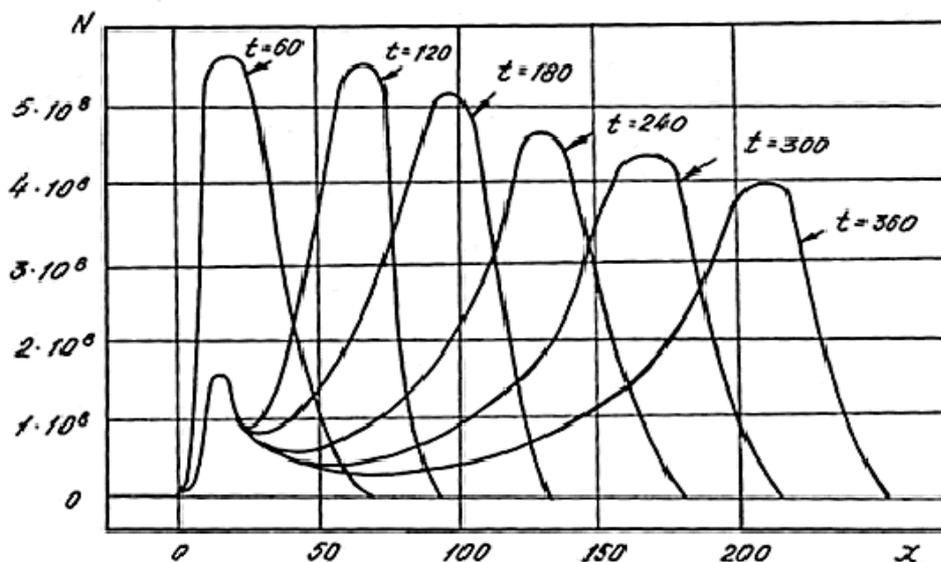


Figure 1. Distribution of microbial concentrations along the reservoir length in case of continuous pumping of culture fluid.

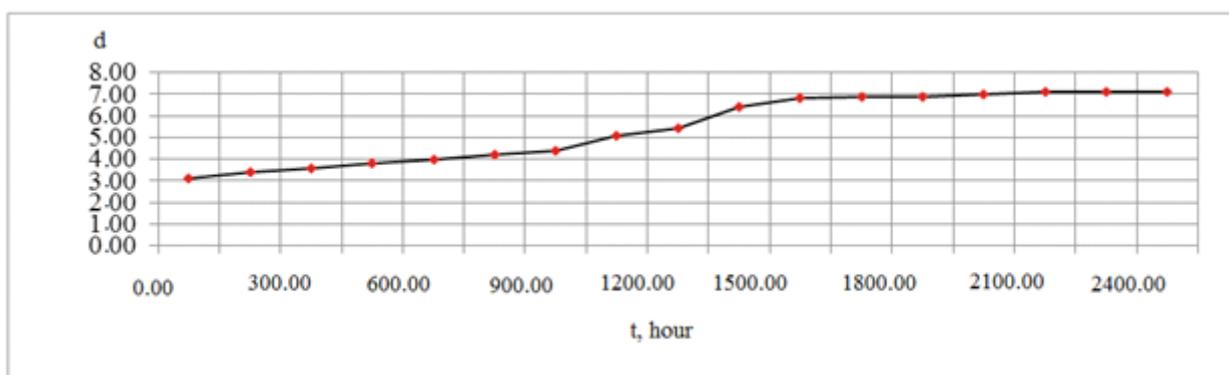


Figure 2. Changes in the pore channel diameter over time

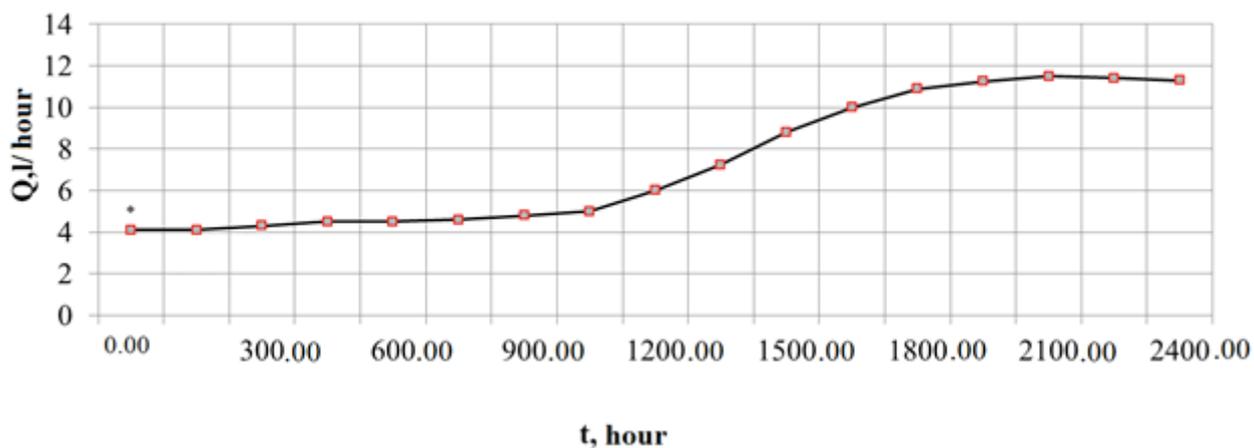


Figure 3. Dynamics of the oil volume flow rate



PROCESSO OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS) PARA TRATAMENTO DE MICROPOLUENTES: UMA REVISÃO.



ADVANCED OXIDATION PROCESS (AOPS) FOR MICROPOLLUTANT TREATMENT: A REVIEW

KUFFEL, Fernando J. M.¹; BRANDT, Cassiano R.¹; KUHN, Daniel¹; STEFFENS, Clarice²; STULP, Simone¹; ECKHARDT, Rafael R.¹; REISDÖRFER, Gustavo¹; SILVA, Maria C. A.¹; HILGEMANN, Maurício¹; HOEHNE, Lucélia^{1*}

¹ Centro Universitário Univates, Rua Avelino Tallini, 171, cep 95900-000, Lajeado – RS, Brasil
(fone: (51) 3714-7000; Ramal: 5524)

² Universidade Regional Integrada do Alto Taquari e das Missões, Av. Sete de Setembro, 1621, cep 99709-910, Erechim – RS, Brasil
(fone: (54) 3520-9000)

* Lucélia Hoehne
e-mail: luceliah@univates.br

Received 16 October 2016; received in revised form 03 November 2016; accepted 29 November 2016

RESUMO

Com a crescente preocupação na qualidade da água potável disponível no planeta, uma nova classe de poluentes emergentes em rios e lagos tem chamado atenção da comunidade científica: os micropoluentes. Tais compostos provêm do despejo irregular ou involuntário de substâncias tais como pesticidas, fármacos, inseticidas e entre outros na natureza. Por possuírem uma estrutura complexa, os micropoluentes possuem alta resistência aos métodos tradicionais de tratamento de água para consumo humano. Deste modo, têm se estudado metodologias alternativas para sua degradação, tal como os processos oxidativos avançados (POAs). Os POAs baseiam-se na formação de radicais hidroxilas (OH[·]) altamente reativos que degradam substâncias complexas em produtos finais menos agressivos, tais como CO₂ e água. Apesar de existirem uma série de métodos para a geração do radical hidroxila a partir de processos oxidativos avançados, estas diferenciam quanto a aplicação e viabilidade. Nesta revisão são apresentadas as diferentes metodologias empregadas no uso de POAs e suas respectivas características de aplicação, bem como alguns trabalhos já realizados no tratamento de substâncias complexas que comprovando sua eficiência.

Palavras-chave: *fármacos; tratamento de água; poluição; Oxidação; luz Ultra-Violeta.*

ABSTRACT

The growing preoccupation about drinking water quality available on earth, a new order of emergent pollutants in rivers and lakes has called the attention of the scientific community, the micropollutants. These compounds come from the irregular or involuntary ejection of substances such as pesticides, drugs, insecticides and other into the nature. By having a complex structure, the micropollutants have high resistance over the traditional water treatment to human consume. Thus, alternatives methodologies to their degradation have been studied, such as advanced oxidation process (AOPs). The AOPs are based in the formation of hydroxyls radicals (OH[·]) highly reactive that degrade complexes substances into lesser aggressive products as CO₂ and water. Even though many methods to generate hydroxyls radicals from advanced oxidation processes exist, they differentiate on the application and viability. This review shows different methodologies using AOPs and their respective application characteristics, also some works already made in complexes substances treatment, which prove their efficiency.

Keywords: *drugs; water treatment; pollution; oxidation; ultraviolet light.*

INTRODUÇÃO

A preocupação com a qualidade de água para consumo existe a séculos, contudo, com o passar do tempo e através das mudanças de hábito do ser humano, o tipo de contaminação nos rios e efluentes mudou (Bolong, Ismail, Salim 2009). Sendo assim, uma nova ordem de contaminantes têm chamado atenção da comunidade científica, o que está acarretando em diversos estudos na área (Liu *et al.* 2014).

Os chamados micropoluentes emergentes, por terem uma estrutura complexa, causam uma grande preocupação devido a sua alta resistência aos métodos tradicionais utilizados para tratamento de água potável (Wols, Hofman-Caris 2012). Agregados a essa ordem de poluentes se encontram antibióticos, produtos de cuidado e higiene pessoal, inseticidas e pesticidas entre outros (Pal *et al.* 2010, Gros, Petrovic, Barceló 2008).

Estudos realizados comprovam que, mesmo estando em baixas concentrações, a presença de tais poluentes em cursos de água pode causar danos aos seres humanos e à fauna marinha em médio e longo prazo (Bila, Dezotti 2007; Snyder *et al.* 2003,). Frente a tais problemas, um novo método para o tratamento eficaz e viável dos micropoluentes, conhecido como Processos Oxidativos avançados (POAs), tem sido estudado e aprimorado (Thepsithar e Roberts 2006; Quan *et al.* 2005; Wang, Jiang, Liu 2008).

Os POAs são caracterizados pela capacidade de produzir radicais hidroxila (OH) altamente reativos ($E^\circ = 2,80 \text{ eV}$), promovendo assim a degradação de vários compostos de difícil degradação (Cheng *et al.* 2016; Rodríguez *et al.* 2005). O interesse nos POAs não é recente, contudo, apenas atualmente, com a crescente quantidade de tais poluentes presentes nos cursos de água, tem se intensificado o estudo dos diversos tipos de processos de oxidação (Ganiyu *et al.* 2015).

Os radicais hidroxila são formados a partir de oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou gás ozônio (O_3), e sua eficiência pode ser aumentada através da irradiação ultravioleta (UV) ou catalisadores. A radiação UV por sua vez, reage diretamente com as moléculas de água, H_2O_2 ou O_3 e forma o radical OH, o qual oxida a matéria presente no meio. O produto final da reação gera compostos não agressivos, tais como CO_2 e H_2O (Ikehata, Naghashkar, El-Din

2006).

Os POAs compreendem uma série de métodos para a geração do radical OH, sendo alguns deles: Fenton, foto-fenton, foto catálise, ozonização e UV/ H_2O_2 (Comninellis *et al.* 2008).

A melhoria no tratamento de efluentes industriais também tem sido constantemente estudada. No trabalho de Rodrigues *et al.* (2010), desenvolveu-se um reator de eletrofloculação com eletrodo de alumínio para o tratamento de água em uma plataforma de petróleo. O estudo, focado na remoção de óleos e graxas, cor, turbidez, apresentou resultados de, em média, 80% na remoção destes.

METODOLOGIAS

2.1. Fenton

O processo Fenton tem por base o uso de ferro para formação da hidroxila (Ay, Kargi 2010). O íon de ferro (Fe^{2+}) reage com o H_2O_2 segundo a equação 1 (Chen, Juan e Wei 2005).



O pH ideal para o acontecimento da reação é em torno de 3, pois quando o pH se encontra abaixo desse valor o H_2O_2 pode tornar-se um íon instável (H_3O_2^+), o que reduz sua reatividade com o íon ferro. A concentração de peróxido de hidrogênio também pode variar conforme a quantidade de ferro utilizada (Kang, Hua e Rao, 2006). O processo de fenton pode ser realizado a uma temperatura ambiente (23-25 °C) (Cheng *et al.* 2016; Hsueh *et al.* 2005).

Este processo é muito atrativo e usado pois o ferro é um material economicamente viável, abundante e não tóxico. Em condições laboratoriais a reação de Fenton tem se mostrado capaz de degradar moléculas orgânicas e inorgânicas (Ayoub *et al.* 2010).

2.2 Foto-Fenton

O processo foto-Fenton assemelha-se ao processo de Fenton devido ao uso de ferro, contudo, o processo de foto-fenton difere-se devido ao uso de luz UV-visível, o que favorece a oxidação dos poluentes com a luz de irradiação apresentando um comprimento de onda $>300 \text{ nm}$ (Neyens, Baeyens 2003).

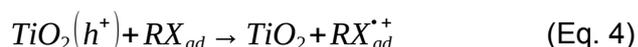
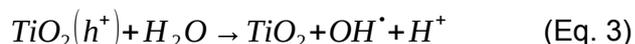
O pH nesse processo deve estritamente controlado e estabilizado em torno de 2.8, onde

metade do Fe(III) está presente como íon Fe^{3+} e a outra metade como íon $Fe(OH)_2^+$ (Lázár *et al.* 2004). Quando o pH está acima de 2,8, o Fe(III), precipitará como oxihidróxido de ferro. Já quando o pH está abaixo de 2,8, a concentração do íon $Fe(OH)_2^+$ decairá (Cheng *et al.* 2016).

2.3 Foto-Catálise

A foto catálise utiliza-se de semicondutores de óxido de metais, tais como TiO_2 , ZnO, CdS, GaP, WO_3 , entre outros. Dentre eles o mais utilizado é o TiO_2 , sendo tal preferência devido a sua alta foto reatividade, inércia química, não toxicidade, baixo custo e fácil obtenção (Ganiyu *et al.* 2015).

Sendo um foto-catalisador e respeitando as características de um semicondutor, o TiO_2 deve receber energia para que haja a movimentação de elétrons entre as bandas *gaps* de valência para de condução, gerando assim o par elétron-lacuna, segundo equação 2 (Ohtani 2014; Cheng *et al.* 2016). A partir disto, as lacunas (h^+) podem gerar radicais hidroxilas, equação 3, ou reagirem com compostos adsorvidos, equação 4, enquanto o elétron (e^-) por sua vez reduz o oxigênio dissolvido em superóxidos e posteriormente em hidroxilas, equação 5 (Ribeiro *et al.* 2015).



Uma das vantagens do TiO_2 é que a energia necessária para a excitação dos elétrons corresponde a uma luz UV com comprimento de onda <387 nm, o que permite o uso da luz solar natural (Giraldo-Aguirre *et al.* 2015; Serna-Galvis *et al.* 2016).

Outro semicondutor que vem ganhando atenção de pesquisas é o ZnO. Este possui características foto-oxidativas similares ao TiO_2 , com a vantagem de ser um melhor condutor de elétrons. Entretanto, pelo fato do ZnO ser mais corrosivo, o TiO_2 ainda é o mais indicado para a foto-catálise (Fenoll *et al.* 2013).

2.4 Ozonização

O método de ozonização, por ser pouco ofensivo ao meio ambiente, é largamente utilizado para fim de remoção de poluentes em efluentes. Por ter um potencial de redução alto ($E^\circ = 2,07$ V) é considerado um forte agente oxidante. Há duas formas de se utilizar o ozônio para a oxidação, a forma direta e a indireta (von Gunten 2003; Álvarez *et al.* 2006).

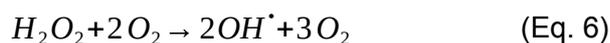
Na Tabela 1, pode ser visto a potência padrão de redução de radicais e compostos usando diferentes espécies.

Tabela 1: Potência Padrão de Redução de radicais e compostos

Espécie	Potência de Redução (V)
Flúor	+3,03
Radical Hidroxila	+2,80
Oxigênio Atômico	+2,42
Ozônio	+2,07
Peróxido de Hidrogênio	+1,78
Permanganato	+1,68
Dióxido de Cloro	+1,57
Cloro	+1,36
Iodo	+0,54

Fonte: dos Autores

Na forma direta a molécula de ozônio (O_3), ataca as ligações insaturadas dos compostos, quebrando a sua estrutura, contudo, apenas algumas partes do composto original são degradadas. Já na forma indireta, onde a eficiência é maior em pH alto, hidroxilas reagem com a matéria orgânica (Parrino *et al.* 2015). Para maior rendimento do ozônio adiciona-se H_2O_2 , luz UV, ou catalisador sólido (Asghar, Raman, Daud 2015). Com o H_2O_2 a decomposição do O_3 em radicais hidroxila aumenta conforme a equação 6 (Hansen *et al.* 2016)



O ozônio pode reagir com os alcanos e romper suas ligações C-H (Fokin e Schreiner 2002).

2.5 H_2O_2 /UV

O tratamento H_2O_2/UV acontece pela ação da irradiação de lâmpadas UV com comprimento abaixo de 400 nm, que fotolisa as moléculas de H_2O_2 em dois radicais hidroxila, como mostra a equação 7 (Liu *et al.* 2015).



As lâmpadas mais utilizadas são de vapor de mercúrio de baixa e média pressão, sendo sua emissão máxima de 254 nm, pois o H_2O_2 absorve no máximo 220 nm (Lopez *et al.* 2003).

Um ponto que deve ser considerado e se dar atenção é com a concentração de peróxido utilizado. Com uma concentração muito baixa, não há oxidação suficiente. Já com uma concentração muito elevada, há formação de peróxido residual (Pereira, Linden, Weinberg 2007; Lutterbeck *et al.* 2015). A concentração utilizada depende da aplicação e da quantidade de resíduo a ser degradado (Hyun Jo, Dietrich e Tanko 2011). Para eliminar o peróxido residual, alguns estudos trazem como eficiente a utilização controlada da enzima Catalase ou Bissulfato de Sódio ($NaHSO_4$) (Yuan *et al.* 2011; Giannakis *et al.* 2015; Vilhunen *et al.* 2010).

Este é um método muito estudado para se aplicar na degradação de resíduos de fármacos e desreguladores endócrinos (Benotti *et al.* 2009; Linden *et al.* 2007; Snyder, Wert e Lei 2007).

DISCUSSÃO

Segundo Giannakis *et al.* (2015), Yang *et al.* (2016) e Santos (2015), é possível utilizar POAs para o tratamento de efluentes de estação de tratamento que contenham micropoluentes. Pode-se verificar que Giannakis obteve resultados satisfatórios utilizando uma lâmpada de mercúrio de 9 W com comprimento de onda de 254 nm. As amostras foram irradiadas por 10 e 30 minutos respectivamente, combinadas com 25 mg/L de peróxido de hidrogênio. O peróxido residual foi neutralizado com bissulfato de sódio ($NaHSO_4$). Depois de 10 minutos de irradiação, 100% dos micropoluentes foram removidos.

Para o melhor desempenho dos POAs na oxidação de compostos tem se desenvolvido diversos tipos de reatores. Tais mecanismos podem variar quanto às dimensões, formato, modelo e número de lâmpadas, concentração de H_2O_2 , e concentração de ferro (quando utilizado).

Alguns autores, tal como Santos,

Meireles, Lange (2015), utilizaram um reator de foto degradação cilíndrico com as dimensões de 50,5 x 320 mm e capacidade de 280 mL, com um tubo de quartzo para proteger a lâmpada. A lâmpada utilizada foi de vapor de mercúrio de baixa pressão (6 W), emitindo radiação de 254 nm de comprimento de onda. Todos os experimentos foram feitos sob temperatura ambiente. Para os experimentos, houve variação da concentração de peróxido de hidrogênio, de 0,7 a 4,2 mmol/L e um tempo de reação de 100 minutos. O composto tratado experimentalmente foi o antibiótico Norfloxacin.

Por sua vez, Wols *et al.* (2015) traz em seu estudo dois modelos de reatores baseados na utilização do método de oxidação avançada usando UV/ H_2O_2 . Ambos os modelos utilizaram os mesmos padrões de amostra, vazão, concentração de peróxido de hidrogênio e lâmpada. Contudo, houve uma variação nas dimensões dos reatores e na quantidade de lâmpadas utilizadas. Para o projeto utilizou-se uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 120 W de potência, com comprimento de onda de 254 nm. Além disso, a vazão dos fármacos foi fixada em 10 L/h com uma concentração entre 1 e 5 μm . Já a vazão de peróxido de hidrogênio, com uma concentração de 5 g/L, foi mantida a 2 L/h. Os reatores foram construídos em formato cilíndrico, sendo o primeiro modelo com 1050 mm de comprimento por 130 mm de diâmetro e o segundo modelo com 1050 mm de comprimento e 200 mm de diâmetro. Com relação ao posicionamento das lâmpadas, o modelo com uma lâmpada apresenta um orifício de 2300 mm de comprimento por 300 mm de diâmetro. Já para o reator 2, onde utilizou-se quatro lâmpadas, o orifício apresenta 2050 mm de comprimento e 450 mm de diâmetro. A figura 1 mostra a representação 3D dos modelos construídos no trabalho desenvolvido.

Após os testes, o autor pode afirmar que o reator 2 foi até 30% mais eficiente na remoção de fármacos em relação ao reator 1.

Trabalhos usando processos com Fenton e foto-Fenton para tratamento de efluentes contaminados com diversos poluentes tais como antibióticos e pesticidas foram largamente relatados. Conforme Aziz, Asaithambi e Daud (2016), Lutterbeck *et al.* (2015), Sirés *et al.* (2007) e De la Cruz *et al.* (2013), este é um dos processos oxidativos mais utilizados e com alto potencial de oxidação para esses compostos. Como retratado no trabalho de Lutterbeck, foi

utilizado uma lâmpada de mercúrio de média pressão com uma potência entre 500-700 W e as amostras permaneceram sobre irradiação UV de 02 a 256 minutos. Lutterberck realizou seu trabalho utilizando 16 amostras diferentes, variando a concentração de íons $2+Fe^{□}$ entre 60, 90 e 120 mg/L e de H_2O_2 entre 300, 450 e 600 mg/L, sendo que na concentração de 90 mg $2+Fe^{□}$ /L e 450 mg de H_2O_2 /L houve uma remoção de carbono orgânico total (TOC) de 74,7% e uma degradação de 100% do fármaco alvo em até 4 minutos.

De Boni e Camana (2014), utilizaram o processo de Fenton combinado com a eletrofloculação para a remoção de corantes da água do efluente do ensaio de líquido penetrante. Em um vaso reacional de 5 m³ de capacidade, ajustou-se o pH em faixa ácida e adicionou-se 200 g de sulfato ferroso e 20 litros de H_2O_2 . Após o procedimento descrito no artigo, avaliou-se que a água tratada apresentava uma melhora de 99,36%, 88,98% e 99,34% para Cor verdadeira, DQO e Turbidez, respectivamente.

Tomando como base o atual conceito de preservação ambiente, pode-se destacar como um meio de processo de oxidação uso de ozônio, uma vez que o composto é inofensivo ao meio ambiente. Andreozzi *et al.* (2005), Parsa e Negahdar (2012), Asghar, Raman e Daud (2015) e Richard *et al.* (2014), utilizaram-se do método de ozônio para tratar efluentes de estação de tratamento e remoção de produtos farmacêuticos de meio hídricos. Richard em seu trabalho utilizou O_3 combinado com H_2O_2 para degradar diversos fármacos de suas amostras. Este valeu-se de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 15 W, uma concentração de O_3 de 5 mg/L e uma concentração de H_2O_2 de 1g/L. As amostras foram mantidas sob irradiação por 90 minutos. O peróxido de hidrogênio residual foi neutralizado com a adição de 0,25 mL da enzima catalase.

Outro POA que vem chamando atenção do meio científico é o da foto catálise, pois este é um método com aceitável custo benefício. Serva-Galvis *et al.* (2016), Hassan, Zhao e Xie (2016) e Giraldo-Aguirre *et al.* (2015) trataram suas amostras para remoção de antibióticos. Valendo do trabalho de Serva-Galvis, que utilizou uma lâmpada de luz UV de 30 W de potência e condicionou suas amostras com 1000 μ M de H_2O_2 e 0,5 g/L de TiO_2 . As amostras foram então irradiadas por cerca de 45 minutos, e após esse tempo, foi atingido uma taxa de remoção de

aproximadamente 90% para os fármacos utilizados.

Jerônimo *et al.* (2012) utilizou, para a degradação de efluentes industriais oleoso, como o gerado pela castanha de caju, o procedimento de oxidação catalítica com o catalisador $K-MnO_2/CeO_2$. Avaliando variáveis como: concentração mássica do catalisador (4,0 e 5,0/L) g/L, pressão total do sistema (300 e 900 psi) e temperatura (80 a 130 °C), os ensaios evidenciaram que o procedimento atingiu níveis de eficiência superiores a 90 %.

Considerando que há diversos tipos de POAs, estes podem variar quanto a sua utilização e aplicação. Visando a degradação de determinado tipo de compostos, deve se elencar qual processo oxidativo avançado é o ideal, considerando a viabilidade e o custo-benefício. Sabe-se que para cada processo há alteração em algumas características, tais como: concentração de H_2O_2 , modelo e potência de lâmpada, tempo de radiação ou reação, concentração de ferro (quando utilizado) e entre outros. Segue abaixo a Tabela 2 contendo diversos trabalhos de POAs e materiais utilizados.

Estudos sobre a relação custo-benefício de POAs já foram realizados por alguns autores. No trabalho escrito por Bolton *et al.* 2003 realizou-se análises de diversas variáveis quanto a viabilidade dos processos, avaliando principalmente o consumo de energia elétrica. Bolton constatou que um processo utilizando cerca de 3.0 kWh/m³, com o custo de 0,08 USD/kWh o custo final será de aproximadamente 0,72 USD/m³ de água tratada, sem considerar o custo de químicos, operação entre outros. Frente a isso, torna-se necessário o estudo aprofundado das características do material tratado para possibilitar uma maior redução do custo final.

Dentre as classes de micropoluentes pode-se destacar os fármacos. Após o consumo de medicamentos, um determinado percentual não é absorvido pelo organismo, sendo eliminado, por exemplo, através da urina, com sua estrutura molecular e características biológicas específicas ainda ativas. Devido ao descarte e tratamento inapropriado (ou inexistente) desses resíduos, essa é uma porta de entrada para a contaminação de arroios, lagos e rios. Como consequência, estudos apontam que, mesmo em baixas concentrações, esses compostos podem causar efeitos adversos aos organismos aquáticos expostos à esse

ambiente. Alguns exemplos são: a desregulação endócrina, alterando até mesmo a reprodução de peixes, e no caso de humanos, especificamente quanto ao uso de antibióticos, podem ocasionar em resistência bacteriana. Tais compostos sintéticos, devido sua alta complexidade, podem acabar não sendo removidos por sistemas de tratamentos convencionais, o que torna importante o estudo sobre o espectro de ação e a características de tais compostos, assim como outros meios de remoção destes micropoluentes (Bila e Dezzoti 2003; Liu *et al.* 2012; Mondragón *et al.* 2011; Isidori, Bellotta e Parrella 2009).

A Amoxicilina, assim como a Cefalexina, são antibióticos do grupo dos β -lactâmicos, usados largamente na indústria farmacêutica para o combate de bactérias. Devido a sua estrutura complexa, tais fármacos podem se tornar um problema em contato com as águas de rios e lagos, pois os tratamentos convencionais não são eficazes para sua degradação, fazendo com que estes cheguem inalterados até o consumidor.

Frente a estas dificuldades, os POAs estão sendo otimizados para a degradação de compostos complexos como a amoxicilina e a cefalexina. Segundo a literatura, diversos tipos de POAs podem ser aplicados, contudo, os mais utilizados são o de Fenton e UV/H₂O₂. Em tais métodos, a amoxicilina pode alcançar taxas de 99% de degradação, assim como uma degradação de aproximadamente 50% no carbono orgânico total.

Focalizando-se no fármaco Cefalexina, um dos melhores métodos para sua eficaz remoção é utilizando-se de luz ultravioleta (UV). Collado *et al.* (2014), valeu-se em seu trabalho de uma lâmpada UV de média pressão com irradiação de 40 mJ/cm² para tratar 50 mL de efluentes de uma estação de tratamento convencional de água e abastecimento. Após 3 e 9 horas de exposição a luz UV foi obtido uma taxa entre 35% e 70% de remoção do fármaco.

Alguns reatores têm sido desenvolvidos para tratamentos de água e efluentes, como visto na patente de Qiaoliang *et al.* (2016), onde estes desenvolveram uma torre para tratamento de água residual através de POAs e na patente de Ross *et al.* (2016) que usou-se um reator de oxidação fotocatalítica com emissão de radiação UV nos comprimentos de onda entre 100 nm até 400 nm com o intuito de tratar águas de abastecimento.

Ocanã (2013), patenteou um

procedimento utilizando a combinação de ozônio com H₂O₂ para purificar óleos vegetais. O azeite produzido apresenta maior qualidade, acidez suave e odor agradável.

CONCLUSÃO

De acordo com o referencial teórico levantado, pode-se verificar que os POAs são tratamentos eficazes para compostos difíceis de serem degradados. Contudo, deve-se elencar o processo mais eficiente para o objeto de estudo, pois existem diversos tipos de POAs, sendo que alguns não são economicamente viáveis, prejudiciais ao meio ambiente ou simplesmente ineficaz contra um composto específico. Atualmente os POAs que mais tem aparecido em pesquisa são o de Fenton e o UV/H₂O₂.

Tais processos ainda são relativamente novos na comunidade científica, sendo assim, torna-se necessário aprimorar as técnicas de oxidação avançada para se tornar viável aplicá-las na prática em larga escala. Para quantificar a presença e a degradação de poluentes tem se tornado comum a análise por cromatografia a líquido acoplada a espectrometria de massas devido a sua grande precisão e sensibilidade.

REFERÊNCIAS

1. Álvarez, P. M.; García-Araya, J. F.; Beltrán F. J.; Giráldez, I.; Jaramillo J.; Gómez-Serrano, V. Carbon, **2006**, 3102-3112.
2. Andreozzi, Roberto; Canterino, Marisa, Marotta, Raffaele; Paxeus, Nicklas. Journal Of Hazardous Materials, **2005**, 243-250.
3. Asghar, Anam; Raman, Abdul A. A.; Daud, Wan M. A. W. Journal Of Cleaner Production, **2015**, 826-838.
4. Audenaert, W. T. M.; Vandierendonck, D.; Van Hulle, S. W. H.; Nopens, I. Water Research, **2013**, 2387-2398.
5. Autin, Olivier; Hart, Julie; Jarvis, Peter; Macadam, Jitka; Parsons, Simon A.; Jefferson, Bruce. Water Research, **2013**, 2041-2049.
6. Ay, Filiz; Kargi, Fikret. Journal Of Hazardous Materials, **2010**, 622-627.
7. Ayoub, Kaidar; Hullebusch, Eric D.; Cassir, Michel; Bermond, Alain. Journal of Hazardous Materials, **2010**, 10-28.
8. Aziz, Abdul R. A.; Asaithambi, P.; Daud, Wan M. A. B. W. Process Safety And

- Environmental Protection, **2016**, 227-235.
9. Benotti, Mark J.; Stanford, Benjamin D.; Wert, Eric C.; Snyder, Shane A. *Water Research*, **2009**, 1513-1522.
 10. Bila, Daniele M.; Dezotti, Márcia. *Química Nova*, **2003**, 523-530.
 11. Bila, Daniele M.; Dezotti, Márcia. *Química Nova*, **2007**, V. 30, 651-666.
 12. Bolong, Nurmin, Ismail, Ahmad F., Salim, Mohd R., Matsuura, T. *Desalination*, **2009**, 229-246.
 13. Bolton, James R.; Bircher, Keith G.; Tumas, William; Tolman, Chadwick A. *Pure and Applied Chemistry*, **2001**, 627-637.
 14. Chen, Wen S.; Juan, Chien N.; Wei, Kuo M. *Chemosphere*, **2005**, 1072-1079.
 15. Cheng, Min; Zeng, Guangming; Huang, Danlian; Lai, Cui; Xu, Piao; Zhang, Chen; Liu, Yang. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 582-598.
 16. Collado, N.; Rodriguez-Mozaz, S.; Gros, M.; Rubirola, A.; Barceló, D.; Comas, J.; Rodriguez-Roda, I.; Buttiglieri, G. *Environmental Pollution*, **2014**, 202-212.
 17. Comninellis, Christos; Kapalka, Agnieszka; Malato, Sixto; Parsons, Simon A.; Poulios, Ioannis; Mantzavinos, Dionissios. *J Chem Technol Biotechnol*, **2008**, 769-776.
 18. De Boni, Luis A. B.; Camana, Jackson. *Tche Química*, **2014**, 79-84.
 19. De La Cruz, N.; Esquius, L.; Grandjean, D.; Magnet, A.; Tungler, A.; Alencastro, L. F.; Pulgarín, C. *Water Research*, **2013**, 5836-5845.
 20. Elmolla, Emad S.; Chaudhuri, Malay. *Desalination*, **2010**, 43-47.
 21. Fenoll, José; Sabater, Paula; Navarro, Gines; Pérez-Lucas, Gabriel; Navarro, Simón. *Journal of Hazardous Materials*, **2013**, 370-379.
 22. Fokin, Andrey A.; Schreiner, Peter R. *Chemical Reviews*, **2002**, 1551-1593.
 23. Ganiyu, Soliu O.; Van Hullebusch, Eric D.; Cretin, Marc; Esposito, Giovanni; Oturan, Mehmet A. *Separation And Purification Technology*, **2015**, 891-914.
 24. Giannakis, Stefanos; Vives, Franco A. G.; Grandjean, Dominique; Magnet, Anoyo; Alencastro, Luiz F.; Pulgarin, César. *Water Research*, **2015**, 295-306.
 25. Giraldo-Aguirre, Ana L.; Erazo-Erazo, Edgar D.; Flórez-Acosta, Oscar A.; Serna-Galvis, Efraim A.; Torres-Palma, Ricardo A. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*, **2015**, 95-103.
 26. Gros, Meritxell, Petrovic, Mira, Barceló, Damià. In: *Water Pollution*, **2008**, 37-104.
 27. Hansen, Kamilla M. S.; Spiliotopoulou, Aikaterini; Chhetri, Ravi K.; Casas, Mònica E.; Bester, Kai; Andersen, Henrik R. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 507-514.
 28. Hassan, Muhammad; Zhao, Yaping; Xie, Bing. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 264-275.
 29. Homem, Vera; Alves, Arminda, Santos, Lúcia. *Science Of The Total Environmental*, **2010**, 6272-6280.
 30. Hsueh, C. L.; Huang, Y. H.; Wang, C. C.; Chen, C. Y. *Chemosphere*, **2005**, 1409-1414.
 31. Ikehata, Keisuke; Naghashkar, Naeimeh J.; El-Din, Mohamed G. *Ozone: Science And Engineering*, **2006**, 353-414.
 32. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (Culiacán, México), Ocanã, Guadalupe L. **Ozonisation of vegetable oils by na advanced oxidation process (AOP)**, MX 2011012464 A, 08 nov. 2011, 14 mai. 2013.
 33. Jerônimo, Carlos E. M.; Fernandes, Hermano G.; Sousa, João F. *Tche Química*, **2012**, 13-20.
 34. Jo, Chang Hyun; Dietrich, Andrea M.; Tanko, James M. *Water Research*, **2011**, 2507-2516.
 35. Jung, Yeon J.; Kim, Wan G.; Yoon, Yeojoon; Kang, Joon-Wun; Hong, Young M.; Kim, Hyun W. *Science Of Total Environmental*, **2012**, 160-167.
 36. Katsoyiannis, Ioannis A.; Canonica, Silvio; Von Gunten, Urs. *Water Research*, **2011**, 3811-3822.
 37. Köhler, C.; Venditti, S.; Igos, E.; Klepizewski, K.; Benetto, E.; Cornelissen, A. *Journal Of Hazardous Materials*, **2012**, 70-77.
 38. Lázár, K.; Calleja, G.; Melero, J. A.; Martinez, F.; Molina, R. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2004**, 805-812.
 39. Linden, Karl G.; Rosenfeldt, Erik J.; Chen, Pei J.; Kullman, Seth W. *Water Science and Technology*, **2007**, 313-325.
 40. Liu, Ning; Sijak, Sasa; Zheng, Ming; Tang, Liang; Xu, Gang; Wu, Minghong. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 826-834.
 41. Liu, Pengxiao; Zhang, Hanmin; Feng, Yujie; Yang, Fenglin; Zhang, Jianpeng. *Hemical Engineering Journal*, **2014**, 211-220.
 42. Liu, Xiaoshan; Lee, Jinyoung; Ji, Kyunghoo; Takeda, Shunichi; Choi, Kyungho. *Toxicology Letters*, **2012**, 70-76.
 43. Lopez, Antonio; Bozzi, Anna; Mascolo,

- Giuseppe; Kiwi, John. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*, **2003**, 121-126.
44. Lutterbeck, Carlos A.; Baginska, Ewelina; Machado, Ênio L.; Kümmerer, Klaus. *Chemosphere*, **2015**, 290-296.
 45. Lutterbeck, Carlos A.; Wilde, Marcelo L.; Baginska, Ewelina; Leder, Chrisoph; Machado, Ênio L.; Kümmerer, Klaus. *Science Of The Total Environment*, **2015**, 232-245.
 46. Mondragón, Verónica A.; Llamas-Pérez, Dámaris F.; González-Guzmán, Gladis E.; Márquez-González, Antonio R.; Padilla-Noriega, Roberto; Durán-Avelar, M. J.; Franco, Bernardo. *Environ Monit Assess*, **2011**, 329-340.
 47. Neyens, E.; Baeyens, J. *Journal Of Hazardous Materials*, **2003**, 33-50.
 48. Ohtani, Bunsho. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 1788-1797.
 49. Pal, Amrita, Gin, Karina Y.-H., Lin, Angela Y.-C., Reinhard, Martin. *Science Of The Total Environment*, **2010**, 6062-6069.
 50. Parrino, F.; Camera-Roda, G.; Loddo, V.; Augugliaro, V.; Palmisano L. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**, 37-43.
 51. Parsa, Basiri J.; Nagahdar, Hagh S. *Separation And Purification Technology*, **2012**, 315-320.
 52. Pereira, Vanessa J.; Linden, Karl G.; Weinberg, Howard S. *Water Research*, **2007**, 4413-4423.
 53. Pourakbar, Mojtaba; Moussavi, Gholamreza; Shekoohiyan, Sakine. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, **2016**, 72-77.
 54. Quan, Xie; Zhao, Xu; Chen, Shuo; Zhao, Huimin; Chen, Jingwen; Zhao, Yazhi. *Chemosphere*, **2005**, 266-273.
 55. Ribeiro, Ana R.; Nunes, Olga C.; Pereira, Manuel F. R.; Silva, Adrián M. T. *Environment International*, **2015**, 33-51.
 56. Richard, Jessica; Boergers, Andrea; Vom Eyser, Claudia; Bester, Kai; Tuerk, Jochen. *International Journal Of Hygiene And Environmental Health*, **2014**, 506-514.
 57. Rodrigues, Bárbara M.; Cerqueira, Alexandre A.; Russo, Carlos; Marques, Monica R. C. *Tche Química*, **2010**, 7-15.
 58. Rodríguez, S.M.; Gálvez, J. B.; Rubio, M. I. M.; Ibáñez, P. F.; Gernjak, W.; Alberola I. O. *Chemosphere*, **2005**, 391-398.
 59. Santos, Lucilaine V. S.; Meireles, Alexandre M.; Lange, Liséte C. *Journal Of Environmental Management*, **2015**, 8-12.
 60. Serna-Galvis, Efraim A.; Silva-Agrede, Javier; Giraldo, Ana L.; Flórez, Oscar A.; Torres-Palma, Ricardo A. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 953-962.
 61. Shu, Zengquan; Bolton, James R.; Belosevic, Miodrag; El Din, Mohamed G. *Water Research*, **2013**, 2881-2889.
 62. Sirés, Ignasi; Garrido, José A.; Rodríguez, Rosa M.; Brillas, Enric; Oturan, Nihal; Oturan, Mehmet A. *Applied Catalysis*, **2007**, 382-394.
 63. Snyder, Shane A.; Wert, Eric C.; Lei, Hongxia; Westerhoff, Paul; Yoon, Yeomin. **Removal of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking and Reuse Treatment Processes**. Denver, Awwa Research Foundation, **2007**.
 64. Snyder, Shane A.; Westerhoff, Paul; Yoon, Yeomin; Sedlak, David L. *Environmental Engineering Science*, **2003**, 449-469.
 65. State Intellectual Property Office of the P.R.C (China), Qiaoliang, Sun; Haiwei, Sun; Hailing, Sun; Hainuo, Sun. **AOPs sewage treatment tower**, CN 205204892 U, 25 nov. 2015, 24 fev. 2016.
 66. Vilhunen, Sari; Vilve, Miia; Vepsäläinen, Mikko; Sillanpää, Mika. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 776-782.
 67. Von Gunten, Urs. *Water Research*, **2003**, 1443-1467.
 68. Wang, Lei; Jiang, Xuazhen; Liu, Yongjun. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 1106-1114.
 69. Wols, B. A.; Harmsen, D. J. H.; Van Remmen, T.; Beerendonk, E. F.; Hofman-Caris, C. H. M. *Chemical Engineering Science*, **2015**, 712-721.
 70. Wols, B. A.; Hofman-Caris, C. H. M. *Water Research*, **2012**, 2815-2827.
 71. World Intellectual Property Organization, Clarke, Ross. **Apparatus and method for water treatment**, WO 2016/020692 A2, 06 ago. 2015, 11 fev. 2016.
 72. Yang, Yi; Pignatello, Joseph J.; Ma, Jun; Mitch, William A. *Water Research*, **2016**, 192-200.
 73. Yuan, Fang; Hu, Chun; Hu, Xuexiang; Wei, Dongbin, Chen, Yong; Qu, Jiuhui. *Journal Of Hazardous Materials*, **2011**, 1256-1263.

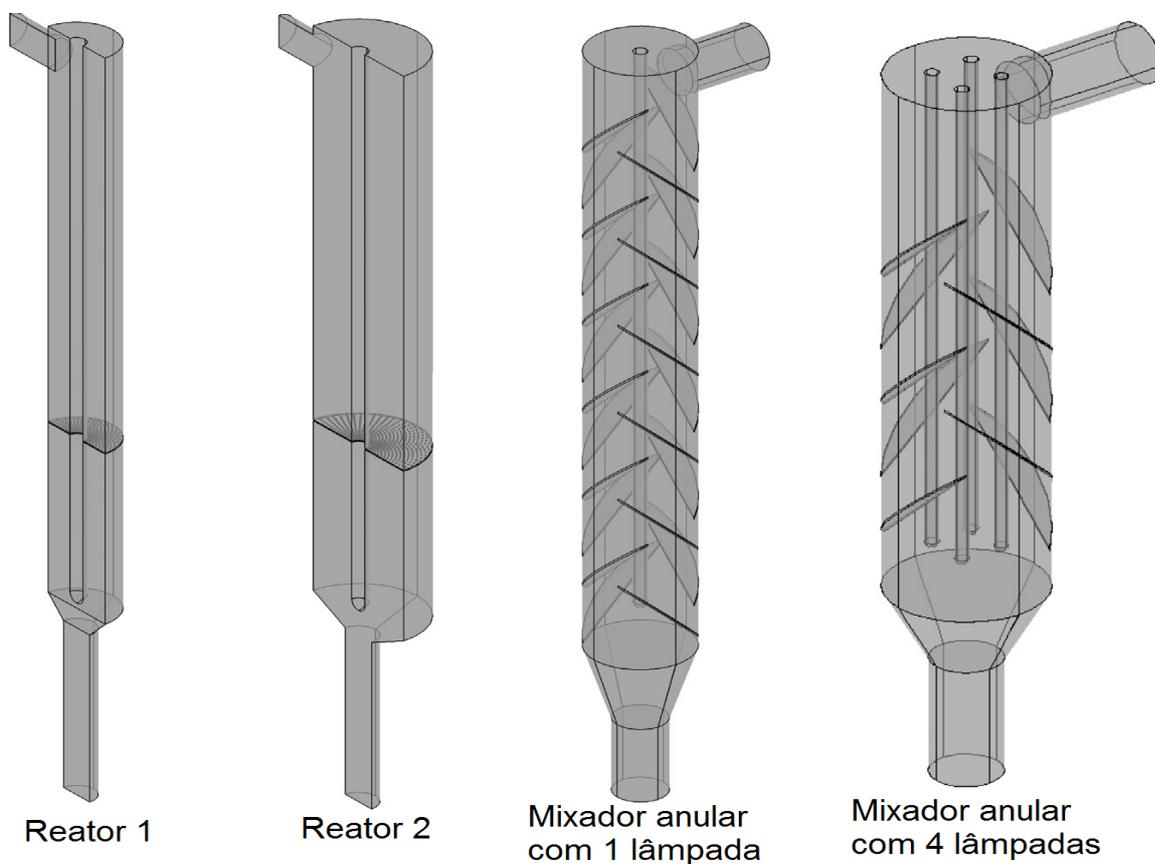


Figura 1: Representação 3D dos reatores e mixadores desenvolvidos (Wols et al. 2015).

Tabela 2: Relação de trabalhos envolvendo POAs e suas características.

Amostra	Tipo de POA	Lâmpada/Potência	Conc. de Peróxido e/ou Ferro	Tempo de radiação ou reação	Ref.
Padrão de 5-FU	UV/H ₂ O ₂	Lâmpada de mercúrio de média pressão TQ150	9,8;14,7 e 19,6mM	2,4,8,16,32,64,128 e 256 min	[45]
Água residual	Fenton	6 W, 365 nm	100 até 300 mg/L	50 min	[20]
Efluente de estação de tratamento	UV/H ₂ O ₂	Lâmpada de Hg de média pressão 15 W, 254 nm	17-170 mg/L	5 min	[72]
Padrão	Fenton sem UV	-----	H ₂ O ₂ : 3.50–4.28 mg/L Fe:254–350 µg/L	30 min	[29]
Padrões	UV/H ₂ O ₂	Lâmpada de Hg de média pressão 1 kW	25 e 50 mg/L	Até 8 min	[61]
Solução Padrão	UV	Hg de baixa pressão 5.7 W 254 nm	-----	50 min	[53]
Padrões e efluente de estação de tratamento	UV/H ₂ O ₂	Lâmpada de baixa pressão de 30 W	8 mM	-----	[05]
Água residual	UV/H ₂ O ₂	60 W	200 mg/L até 800 mg/L de peróxido 30%	-----	[23]
Efluente de estação de tratamento e água de rio	UV/H ₂ O ₂	Lâmpada de Hg de baixa pressão de 15 W e de média pressão de 500-700W	6,8 mg/L	-----	[36]
Solução aquosa	Fenton sem luz UV	-----	H ₂ O ₂ : 10-500 mg/L Fe(II): até 50 mg/L	2,5 min	[06]
Efluente Hospitalar	UV/H ₂ O ₂	Lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 0,25 kW e de média pressão de 2-10 kW	0,56 e 1,11 g/L	91 s para lâmpada de média pressão e 1013 s para lâmpada de baixa pressão	[37]
Padrão	UV/H ₂ O ₂	Mercúrio de baixa pressão 254 nm	10 mM de H ₂ O ₂	80 min	[35]
Efluentes de estação de tratamento	UV/H ₂ O ₂	Lâmpada de baixa pressão de 11 W	2 e 4 mM	70 min	[04]
Padrão	UV/H ₂ O ₂	Mercúrio de alta pressão 300 W	Até 5 mM	120 min	[40]
Efluente de estação de tratamento	UV	-----	Lâmpada de média pressão 40 mJ/cm ² 254 nm	3 e 9 horas	[16]

FONTE: DOS AUTORES



REALINHAMENTO DE SISTEMA DE GESTÃO DE QUALIDADE PARA MELHORAR A CONFIABILIDADE DE UM LABORATÓRIO DE BIOCOMBUSTÍVEL



REALIGNMENT OF QUALITY MANAGEMENT SYSTEM FOR IMPROVING THE RELIABILITY OF A BIOFUEL LABORATORY

PORTELLA, Cristiane M. de M. A.^{1*}; CAVALCANTI, Eduardo H. S.²; RESENDE, Vera L. D.³; SILVA, Fernanda dos S.⁴; SIMÕES, Maria Gabriela P. de A.⁵.

^{1,2,3,4 e 5} Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil, DICOR, Laboratório de Corrosão e Proteção, Avenida Venezuela, 82, Praça Mauá, cep: 20081-312, Rio de Janeiro – RJ, Brasil (fone: +55 21 99639-5558)

* e-mail: crisport@puc-rio.br

Received 11 november 2016; received in revised form 30 November 2016; accepted 01 December 2016

RESUMO

Considerável esforço tem-se observado nos últimos anos a fim de ampliar a capacitação de laboratórios com vistas à superação de barreiras técnicas e o fornecimento de relatórios, laudos e pareceres com confiabilidade metrológica. Nesse contexto, a implantação do sistema de gestão da qualidade baseado na norma ABNT ISO/IEC 17025 se torna imprescindível, como no caso dos laboratórios prestadores de serviços técnicos especializados e de pesquisa do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), como o Laboratório de Corrosão e Proteção (LACOR), no momento em que amplia o seu escopo de acreditação no campo dos biocombustíveis. Foi desenvolvido, com recursos do Programa SIBRATEC, um projeto de realinhamento do modelo de gestão adotado pelo Setor de Biocombustíveis do LACOR. Para tal um diagnóstico foi realizado, gargalos identificados e um plano de ação elaborado. Plano de ação esse que teve como pano de fundo as bases estabelecidas no planejamento estratégico do INT, assim como fatores ambientais, estruturais e processos organizacionais peculiares a um órgão público federal. O presente trabalho objetiva demonstrar as principais dificuldades encontradas, as soluções adotadas, os resultados obtidos, as principais lições aprendidas e os próximos desafios para manutenção e melhoria contínua do sistema de gestão implantado.

Palavras-chave: ABNT ISO/IEC 17025, Programa SIBRATEC, diagnóstico e plano de ação.

ABSTRACT

Considerable effort has been observed in recent years in order to expand the capacity of laboratories with a view to overcoming technical barriers and providing reports, reports and opinions with metrological reliability. In this context, the implementation of quality management system based on standard ISO / IEC 17025 is indispensable, as in the case of providers laboratories of specialized technical services and research at the National Institute of Technology (INT) as the Corrosion Laboratory and Protection (LACOR), at the time it expands its scope of accreditation in the field of biofuels. It was developed with funds from SIBRATEC Program, a management model of the relining project adopted by LACOR the Biofuels Industry. For such a diagnosis was made, identified bottlenecks and an elaborate action plan. Action plan that had as its backdrop the foundations established in the strategic planning of INT, as well as environmental factors, structural and organizational processes peculiar to a federal public agency. This paper aims to demonstrate the main difficulties encountered, the solutions adopted, the results obtained, the main lessons learned and challenges ahead for maintenance and continuous improvement of the implemented management system.

Keywords: ABNT ISO/IEC 17025, SIBRATEC program, diagnosis and action plan.

INTRODUÇÃO

Com advento da globalização – início do século XXI - houve um aumento significativo da competitividade. Esse contexto demandou das empresas e prestadores de serviço maior atenção com a qualidade dos produtos oferecidos, incluindo os laboratórios de ensaios. No caso dos Laboratórios de biocombustíveis que prestam serviço de análise é imprescindível a demonstração da competência técnica e a confiabilidade metrológica dos resultados declarados. Também por isso, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT), decidiu pela implantação de um sistema de gestão da qualidade baseado na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 - Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração (ABNT ISO/IEC 17025, 2014).

Outro aspecto importante no cenário mundial é que existe uma grande preocupação quanto ao alto índice de poluição provocada por combustíveis fósseis, como o petróleo, pois além de emitir gases do efeito estufa durante a queima seus resíduos contaminam solo e a água, quando ocorrem acidentes de derramamentos. Aliado a isto o petróleo não é uma energia renovável.

Portanto, para diminuir a dependência do petróleo várias alternativas têm sido investigadas, dentre elas, a obtenção de energia por fontes renováveis, como aqueles que são de origem vegetal, como o biodiesel, etanol e a biomassa que tem sido o foco principal destas pesquisas. Já o biodiesel vem desempenhando um papel de destaque como alternativa energética. No Brasil, considerando as diretrizes emanadas do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel no óleo diesel a ser comercializado, foi determinado a adição de 5% de biodiesel ao diesel A em julho de 2014 e existe uma previsão deste aumento para 7% em novembro de 2014. Esta adição de biodiesel além de diminuir o impacto ambiental ocasionado pelo diesel A contribui também com a diminuição da importação do diesel pelo país. No entanto, o biodiesel adicionado ao diesel precisa atender a Resolução nº 45 de 25/08/2014 definida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (Resolução nº 45, 2014), que dispõe sobre a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pe-

los diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.

Para atender as especificações contidas na Resolução nº 45 da ANP os laboratórios precisam demonstrar a confiabilidade metrológica dos resultados por eles emitidos.

Com a finalidade de apoiar o desenvolvimento tecnológico do setor empresarial nacional e ampliar o escopo de acreditação dos laboratórios e aproximar a comunidade científica e tecnológica com as empresas, o Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação juntamente com a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) desenvolveram o Sistema Brasileiro de Tecnologia – SIBRATEC. Sistema esse composto, dentre outras, de Rede de Serviços Tecnológicos, que têm entre suas atribuições, a função alavancar a oferta de serviços tecnológicos dos laboratórios prestadores de serviços técnicos especializados e de pesquisa. De forma a torná-los mais competitivos faz-se fundamental integrá-los aos preceitos desses sistemas de garantia da qualidade laboratorial, com reconhecimento mútuo internacional, como é o caso da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025. Um de seus pilares básicos é a questão da confiabilidade metrológica dos serviços que oferecem. Visando manter a confiabilidade metrológica, laboratórios integrantes do Sistema SIBRATEC contam atualmente com apoio FINEP para custeio de/para: a) a aquisição de materiais de referência certificados; b) compra de normas técnicas; c) participação em programas interlaboratoriais; d) e manutenção de seus equipamentos calibrados, dentre outros, para que assim possam atender plenamente e respectivamente aos requisitos 5.6.3 – Padrões de referência e materiais de referência, 5.4.2 – Seleção de métodos, 5.9 – Garantia da Qualidade de resultados de ensaio e calibração, 5.5 – Equipamentos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025.

No momento em que planeja-se a ampliação do escopo de atuação para a área de biocombustíveis do LACOR/SEBIOCMB foi preciso, em primeiro momento, realizar um levantamento da situação em consonância com as exigências da ABNT NBR ISO/IEC 17025. Para tanto foi estruturado um conjunto de atividades envolvendo a identificação de gargalos e de um diagnóstico, sendo por fim, elaborado um plano de ação de melhorias. Plano de ação esse que teve como pano de fundo as

bases estabelecidas no planejamento estratégico do INT, assim como fatores ambientais e ativos de processos organizacionais peculiares a um órgão público federal, bem como as diretrizes estabelecidas na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025.

DESENVOLVIMENTO

Os conceitos da qualidade são normalmente direcionados para empresas geradoras de bens, assim é muito comum encontrar pessoas que pensam que por não trabalharem em uma fábrica estes conceitos não se aplicam em prestadores de serviços, como por exemplos laboratórios localizados em universidades ou em instituições públicas. Esquece-se que os serviços de ensaios ou pesquisa são os produtos da empresa “laboratório” e, portanto, estão inseridos no contexto empresarial. Desta forma se encontram em um mercado competitivo e o cliente irá buscar o laboratório que para ele tenha maior qualidade nos seus serviços. O cliente atribui, na maioria das vezes, a qualidade nos serviços à confiabilidade dos resultados, ao tempo de análise e preço.

Portanto, segundo Slack (1993), a sobrevivência das empresas está atrelada ao seu desempenho, que pode ser dividido em cinco objetivos: “Qualidade, velocidade, confiabilidade, flexibilidade e custos”. Observando os objetivos podemos considerar a qualidade com um papel importante visto que a partir de uma boa gestão da qualidade podemos alcançar os demais objetivos.

Alinhado com o papel de um sistema de qualidade, no contexto da competitividade, foi traçada a seguinte estratégia para o trabalho conforme Figura 1.

Foi necessário coletar informações referentes à situação que se encontrava o Sistema de Gestão do Setor de Biocombustível (SEBIOCOMB) do LACOR, quanto aos requisitos da ABNT ISO/IEC 17025 e elaborado um diagnóstico.

Segundo Robert Yin (2001) é possível coletar informações de seis maneiras: documentos, registros em arquivos, entrevistas, observação direta, observação participante e artefatos físicos. Dentre estes Robert Yin (2001) diz que a pesquisa é um dos métodos mais importantes para se elaborar um estudo de casos. Ela permite que você indague respostas-chaves sobre os fatos de

maneira que peça a opinião deles sobre determinados assuntos. É possível também pedir que o respondente apresente suas interpretações de certos acontecimentos e usar essas proposições como base para uma nova pesquisa.

Com a coleta de informações e com a lista de verificação da norma ISO/IEC 17025 a conclusão do diagnóstico foi que seria necessário um realinhamento do LACOR/SEBIOCOMB.

Para análise das causas que estariam influenciando na necessidade de realinhamento do sistema de gestão do setor, utilizou-se a ferramenta Diagrama de Causa e Efeito (ou Espinha de peixe), técnica amplamente utilizada e que apresenta a relação entre um efeito e as possíveis causas. Quanto aos fatores ambientais foram analisadas a cultura organizacional, a política institucional, a demanda do mercado, a mão de obra e sua infraestrutura.

Já para os ativos dos Processos Organizacionais foram considerados os procedimentos, normas adotadas pelo INT, identificados os principais gargalos e construído um diagrama de Causa e Efeito, conforme demonstrado na Figura 2.

Analisando as causas principais: Demanda do mercado, Outros Fatores Ambientais, Mão de Obra, Ativos dos processos, Material, Equipamentos e Métodos foram determinadas às causas secundárias. A seguir é discutido cada um dos grupos de causas:

Demanda do Mercado

Para manter-se cadastrado na ANP todos os laboratórios que realizam ensaio de especificação em Biodiesel precisarão atender a Resolução nº6 05/02/2014 da ANP (Resolução nº6, 2014) a partir de janeiro de 2015. Essa Resolução estabelece prazo 31 de dezembro de 2014 para os laboratórios que realizam ensaio de especificação solicitem a acreditação junto ao Inmetro, quanto aos ensaios que realizam. Para cumprir esta determinação os laboratórios precisarão cumprir todos os requisitos na Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025.

A viabilidade econômica do setor tem aumentado, visto que o Brasil tem grande potencial para ser um dos maiores produtores mundiais de biodiesel, com um dos menores custos produtivos, podendo chegarem US\$ 0,29.L⁻¹, de acordo

com o levantamento feito pelos autores JOHNSON;HOLLOWAY (2007).

Dificuldade: Atender a todos os requisitos da norma ABNT ISO/IEC 17025 no prazo determinado pela Resolução N°6.

Outros Fatores Ambientais

O INT estabelece como política “Promover a melhoria contínua em todas as suas atividades em conformidade com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005”. Para isto tem como objetivo a satisfação dos clientes, a valorização da capacitação e o envolvimento de todo o pessoal com o sistema de gestão.

Sobre a infraestrutura, o laboratório está ampliando o escopo dos seus ensaios e demanda de maior espaço físico para instalação de novos equipamentos.

Dificuldade: Em relação ao objetivo da política, “envolvimento de todo o pessoal com o sistema de gestão”, este fica algumas vezes prejudicado devido à maioria do seu corpo técnico ser de colaboradores bolsistas, pois a rotatividade de colaboradores é muito grande. Não obstante a relativa importância e disponibilidade de recursos para contratação de serviços e pequenos equipamentos através dos recursos SIBRATEC, carecemos de apoio institucional inequívoco com vistas à ampliação da área física e de adequação de infraestrutura predial para o laboratório, de forma a colocarmos em operação plena e adequada um instrumental adquirido. Carecem-se também de melhorias as estações físicas destinadas ao pessoal contratado, de forma a tê-los devidamente acomodados para desenvolvimento dos trabalhos com vistas à preservação do credenciamento perante a ANP, bem como para a ampliação de escopo de acreditação perante ao Inmetro.

Ativos dos Processos

O INT possui sistema de gestão implantado com as normas de gestão da qualidade.

Dificuldade: Manutenção do nível de conhecimento das normas do sistema de gestão, devido a alta rotatividade de colaboradores.

Mão de Obra

O corpo técnico do Setor do Bicomcombustível é formado por colaboradores de nível superior.

Os dois supervisores que são servidores encontram dificuldade em manter a equipe, pois os outros colaboradores são bolsistas e por este motivo a rotatividade é grande. Algumas vezes todo o corpo técnico é renovado por este motivo é necessário constantemente o treinamento tanto nos procedimentos técnicos como nas normas internas de gestão.

Dificuldade: Alta rotatividade de colaboradores o que afeta também a comunicação.

Material

Para atender o requisito 5.9–Garantia da Qualidade de Resultados da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 o laboratório precisa adquirir Material de Referência Certificado (MRC), no entanto, o MRC de biodiesel só é possível comprar no National Institute of Standards and Technology - NIST, cujo processo de importação, para uma instituição pública, é sabidamente complexo e lento.

Dificuldade: Aquisição de MRC internacional, recursos para aquisição de MRC.

Equipamentos

Para manter a rastreabilidade dos resultados emitidos, todo equipamento de medição que tenha efeito significativo sobre a exatidão ou validade do resultado de ensaio precisa ser calibrado antes do seu uso desta forma estará atendendo ao requisito 5.6 – Rastreabilidade de Medição da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025. Entre as calibrações é preciso que sejam feitas verificações intermediárias para se verifique a confiança na situação da calibração com padrões ou materiais de referência. Aliado a isto, os equipamentos devem possuir um planejamento de manutenção.

Dificuldade: Recursos para aquisição de serviços de calibração, aquisição de padrões e matérias de referência e aquisição de serviços de manutenção.

Métodos

Nas reuniões de revisão de Normas Técnicas Brasileiras da ABNT já foi discutida a necessidade de divulgar a utilização de Normas Brasileiras (NBR), no entanto, muitas destas normas não possuem a repetitividade (Repe) e nem a reprodutividade (Repro) da metodologia, que contribuem como parâmetros para avaliação dos re-

sultados obtidos. Assim, para se estabelecer a Repe e Repra é, contexto das Normas Brasileiras, necessário a realização de Planos Interlaboratoriais.

A participação em Planos Interlaboratoriais (PI) é citada no item 5.9 da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, como uma das formas de garantir a qualidade dos resultados emitidos pelo laboratório.

Dificuldade: Recursos para elaborar Planos Interlaboratoriais e assim poder determinar a Repe e Repra nas Normas Técnicas Nacionais (NBR). Recursos para aquisição de Normas Nacionais (NBR) e Internacionais (ASTM, EN, ISO etc.) e para inscrição/participação de Planos Interlaboratoriais (PI).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A partir do levantamento do Diagrama Causa e Efeito foi elaborado um Plano de Ação conforme Tabela 1.

Durante a elaboração da lista de verificação em relação à norma ABNT ISO/IEC 17025, foi constatado que o INT já possuía todos os procedimentos que a Norma ABNT ISO/IEC 17025 requer. Checou-se se todos os registros exigidos nos procedimentos referentes aos requisitos Gerenciais e Técnicos estavam preenchidos. Os que não estavam preenchidos foram feitos. Definiu-se também a centralização do armazenamento dos registros que antes se encontravam dispersos no laboratório.

O treinamento nas NGQs da instituição é uma ação que atuou em três causas principais que são: a política, os ativos do processo organizacional e na mão de obra, envolvendo os colaboradores no sistema de gestão da qualidade.

Para solucionar a carência de espaço físico será preciso priorizar a mesma no plano estratégico da instituição, cuja ação encontra-se em negociação.

Foram solicitadas cópias controladas das NGQs para que ficassem no laboratório, assim como a inclusão do mesmo na relação de pontos de distribuição das mesmas, quando atualizadas, o que possibilitou a comunicação de atualização desses documentos para a equipe.

Toda ação que requer mudança de hábito demanda trabalho de conscientização das partes envolvidas, destacando com essa irá contribuir para as mesmas. Desta forma com a equipe já conscientizada foi estimulada a rotina de trocas de informação, entre a equipe, através de grupo de e-mail. Outra ação que melhorou a troca de informação foi a criação de uma pasta com trabalhos científicos para leitura, com folha de assinatura para sinalizar quem já a executou.

Um concurso público para novos colaboradores possibilitaria o aumento de seu quadro e desta forma diminuir a rotatividade dos mesmos, assim como a demanda por retreinamento em normas gerências de qualidade. Essa ação encontra-se em andamento.

Para solucionar as causas: Material, Equipamentos e Método; é essencial solicitar junto ao MCT / FINEP a manutenção e expansão do projeto SIBRATEC serviços e liberação expedita dos recursos pela FINEP, cujo processo encontra-se em negociação. O Projeto SIBRATEC têm assistido diversos laboratórios brasileiros que realizam serviços técnicos de interesse governamental.

Os serviços técnicos devem ser entendidos não apenas como serviços técnicos especializados e sim como o conjunto mais amplo envolvendo todas as atividades que agregam valor serviços de pesquisa (inc. Desenvolvimento e Inovação) a luz de inúmeras competências existentes da Rede de Biocombustíveis, cujos integrantes estão identificados na Figura 3.

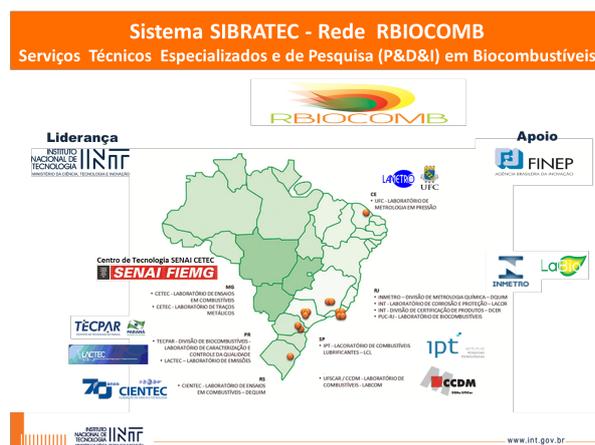


Figura 3. Rede RBIOCOMB do SIBRATEC

Somente os serviços técnicos especializados não garantem a sustentabilidade laboratorial mui-

to embora propiciem uma melhor competitividade ao setor. Portanto a manutenção do projeto SIBRATEC é fundamental.

CONCLUSÕES:

O diagnóstico no SQ do setor de bicom-bustível do LACOR contribuiu para que a equipe tivesse conhecimento das suas oportunidades de melhoria, cujos principais resultados são:

- Interação dos colaboradores com o sistema de gestão da qualidade;
- Troca de informações;
- Centralização de registros facilitando acesso;
- Rastreabilidade dos resultados.

Quanto as ações de ordem estratégica do INT:

- Propor estratégias em relação ao aumento de seu corpo técnico e espaço físico.
- Buscar pela manutenção e ampliação de investimento do programa SIBRATEC.

AGRADECIMENTOS:

Ao INT, a equipe INT / LACOR, ao RSBIOCOMB (Convênio F 01.12.1032.00) pelo financiamento,

ao MCTI, FINEPe a REDETEC. Ao CNPq pelas bolsas fornecidas.

REFERÊNCIAS:

- 1.ABNT ISO/IEC 17025 - Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração.
- 2.Johnston, M.; Holloway, T. A Global Comparison of National Biodiesel Production Potentials. Environmental Science Technology, Easton, v. 41, p. 7967-7973, 2007.
- 3.Resolução nº 45 de 25/08/2014, <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>
- 4.Resolução nº6 05/02/2014. <5. [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/fevereiro/ranp%206%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/fevereiro/ranp%206%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>
- 5.Slack, N. Vantagem Competitiva em Manufatura: Atingindo Competitividade nas Operações Industriais. São Paulo: Atlas, 1993.
- 6.Yin, R. Estudo de Caso: Planejamento e Método. Porto Alegre: Bookman, 2001 p. 107 – 115.

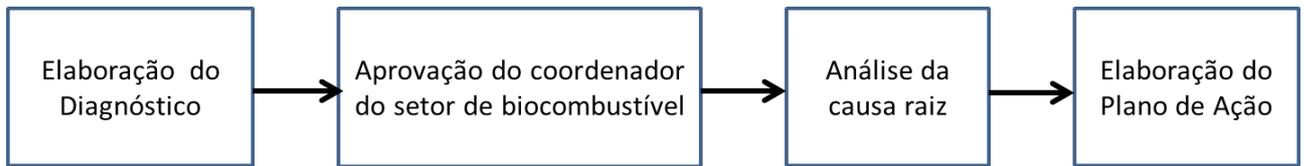


Figura 1. Estratégia de trabalho

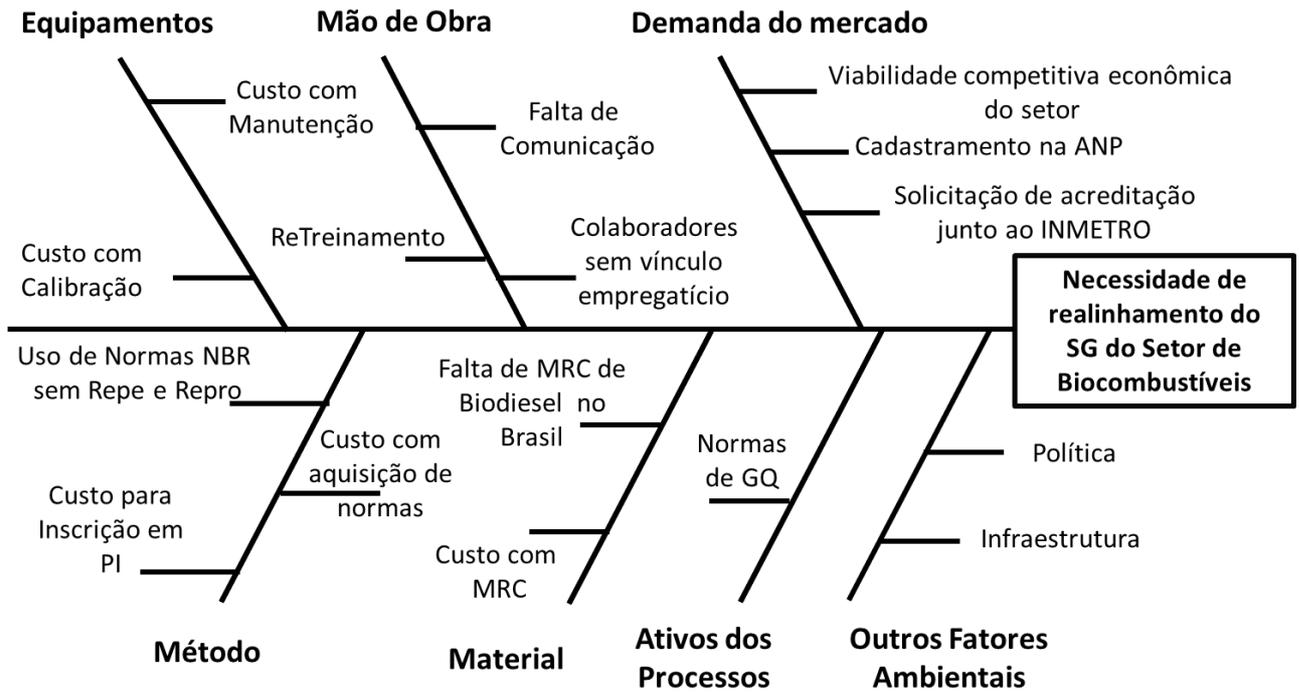


Figura 2. Diagrama de Causa e Efeito do Setor de Biocombustíveis.

Tabela 1. Plano de Ação para o Setor de Biocombustível

Causas Principais	Causas secundárias	Ação
2.1 Demanda do Mercado	Cadastra - mento na ANP	Elaborar lista de verificação baseada na Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 para identificar GAPs para atendimento dos seus requisitos.
	Acreditação junto ao Inmetro	
	Viabilidade competitiva econômica do setor	
2.2 Outros Fatores Ambientais	Política da Instituição	Retreinamento nas normas de gestão.
	Infraestrutura	Negociação com a alta direção do INT para ampliação do espaço físico do laboratório.
2.3 Ativos dos Processos Organizacionais	Normas de Gestão da Qualidade (NGQ)	Retreinamento nas normas NGQ. Solicitação de cópias controladas das normas.
2.4 Mão de Obra	Treinamento	Realização de retreinamento.
	Colaboradores Bolsistas	Concursos públicos para novos colaboradores
	Falta de comunicação	Criar rotina de trocas de informação da equipe através de grupo e-mail e reuniões periódicas. Pasta com trabalhos para leitura e folha de assinatura para sinalizar que já realizou a leitura.
2.5 Material	Custo com de MRC	Solicitar junto ao MCTI a manutenção e ampliação dos projetos SIBRATEC e a liberação de recursos de forma expedita pela FINEP.
	Falta de MRC de Biodiesel Nacional	
2.6 Equipamentos	Custo com Calibração e Manutenção	Solicitar junto ao MCTI a manutenção e ampliação dos projetos SIBRATEC e a liberação de recursos de forma expedita pela FINEP.
2.7 Método	Custo com aquisição de Normas Nacionais e Internacionais e inscrição em PI	Solicitar junto ao MCTI a manutenção e ampliação dos projetos SIBRATEC e a liberação de recursos de forma expedita pela FINEP.
	Normas Brasileiras sem Repe e Repro	Incluir no projeto SIBRATEC custos para elaboração de Planos Interlaboratoriais



ESTABILIDADE DA QUERCETINA SOB TENSÃO MECÂNICA NA PRESENÇA DE POLÍMEROS À BASE DE PLANTAS

QUERCETIN STABILITY UNDER MECHANICAL STRESS IN THE PRESENCE OF PLANT-BASED POLYMERS



УСТОЙЧИВОСТЬ КВЕРЦЕТИНА К МЕХАНИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

ORLOV Denis V.^{1*}; LOMOVSKIY Igor O.²; LOMOVSKIY Oleg I.³

^{1,2,3} Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 18 Kuteladze str., 630128 Novosibirsk, Russia
(phone: +7 913 460 89 00)

* *Corresponding author*
e-mail: denorlov_25@mail.ru

Received 02 November 2016; received in revised form 10 November 2016; accepted 01 December 2016

RESUMO

Neste trabalho, consideramos a resistência ao estresse mecânico da quercetina - 3, 3', 4', 5, 7 - pentahidroxi flavona em substância pura, em uma mistura de quercetina sólida cristalina com polímeros à base de plantas e adsorvida em polímeros à base de plantas. Os polímeros à base de plantas foram produzidos por remoção química passo a passo de componentes de material vegetal. O mais estável ao tratamento da máquina é a quercetina adsorvida em componentes de polímero de celulose, que retêm a textura do tecido original da planta. A capacidade de aumentar a estabilidade da quercetina no processo de tratamento mecânico muda de hemicelulose através de celulose amorfa para celulose cristalina. A adsorção em celulose cristalina e amorfa, que não retêm a morfologia do material vegetal, provoca a redução da estabilidade da quercetina adsorvida a um tratamento mecânico subsequente. A quercetina que é adsorvida em lenhina polifenólica à base de polímero é a menos resistente ao tratamento mecânico. A compreensão da interação da quercetina e de outros compostos fenólicos com matrizes à base de celulose pode ajudar a obter uma nova visão sobre os processos tecnológicos de extração e tratamento mecânico de materiais vegetais.

Palavras-chave: *Química mecânica, flavonóides, quercetina, matérias-primas vegetais*

ABSTRACT

In this paper, we consider mechanical stress resistance of quercetin — 3, 3', 4', 5, 7-pentahydroxyflavone in pure substance, in a mixture of crystalline solid quercetin with plant based polymers, and adsorbed on plant based polymers. The plant based polymers were produced by step-by-step chemical removal of components of plant material. The most stable to machine treatment is the quercetin adsorbed on cellulose polymer components, which retain the texture of the original plant tissue. The capability to increase quercetin stability in the process of mechanical treatment changes from hemicellulose via amorphous cellulose to crystalline cellulose. Adsorption on crystalline and amorphous cellulose, which do not retain morphology of plant material, causes reduction in the stability of adsorbed quercetin to a subsequent mechanical treatment. Quercetin that is adsorbed on polyphenolic plant based polymer lignin is the least resistant to mechanical treatment. The understanding of interaction of quercetin and other phenolic compounds with cellulose based matrixes can help to get a new view on technological processes of extraction and mechanical treatment of plant materials.

Keywords: *Mechanical chemistry, flavonoids, quercetin, vegetable raw materials*

АННОТАЦИЯ

Изучена устойчивость к механическому воздействию кверцетина - 3,3',4',5,7 – пентагидроксифлавона в чистом виде, в виде смесей твердого кристаллического кверцетина с полимерами растительного сырья и в адсорбированном на растительных полимерах состоянии. Наиболее устойчив к механической обработке кверцетин, адсорбированный на целлюлозных полимерных компонентах сырья, сохраняющих структуру исходной растительной ткани. Способность увеличивать устойчивость адсорбированного кверцетина в процессе механического воздействия изменяется в ряду: гемицеллюлоза > аморфная целлюлоза > кристаллическая целлюлоза. Адсорбция на кристаллической и аморфной целлюлозе, не сохраняющих природную морфологическую структуру, снижает устойчивость адсорбированного кверцетина при последующем механическом воздействии. Кверцетин, адсорбированный на полифенольном полимере растительного сырья – лигнине, наименее устойчив к механической обработке.

Ключевые слова: механохимия, флавоноиды, кверцетин, растительное сырье

INTRODUCTION

Flavonoids are the most widespread type of phenolic minor components of plant raw materials. They have a wide spectrum of biological effects (Clifford and Brown, 2006), and are used as food colorants (Delgado-Vargas *et al.*, 2000) and antioxidants (Willcox *et al.*, 2004). Quercetin — 3, 3', 4', 5, 7-pentahydroxyflavone remains one of the most extensively studied flavonoids. It has antioxidant properties, anti-inflammatory action, antihistamine effect, antitumor and antithrombotic activity; it inhibits skin-cell ageing processes and stabilizes cell membranes (Russo *et al.*, 2012).

Plant based phenolic compounds' high reactive capacity to oxygen and free radicals is the basis of the antioxidant action of many flavonoids (Kandaswami and Middleton, 1994). On the other hand, the high speed of oxidation processes poses problems with their extraction from plant raw materials using solvents.

Mechanical treatment of crystalline quercetin mixtures with auxiliary polymers is the method of producing pharmaceutical quercetin formulations. Pre-pulverization of raw materials is a mandatory process before flavonoid extraction. When mechanochemical methods of substance extraction are used (Lomovsky and Lomovsky, 2011), stability and resistance of biologically active substances to mechanical treatment is the cornerstone of success. In the last cases, mechanical treatment is applied to a powder system, which contains both the unstable substance being extracted and plant tissue 90 % of which are bio-polymers. The polymer share of the dried plant material is crystalline and

amorphous cellulose, hemicellulose and lignin. Morphologically, the plant tissue structure includes unligified cells consisting predominantly of cellulose, and lignified cell walls. In the cell wall, extended cellulose fibrils are immersed in a layer of hemicellulose. During lignification, mainly on the outer side of a cell wall, layers shape containing amorphous polyphenolic polymer lignin, which establishes supra-molecular links to carbohydrate components.

Quercetin is found in different kinds of plant material: in fruits, vegetables, medicinal herbs and spices (Sultana and Anwar, 2008; Yang *et al.*, 2008; Wach *et al.*, 2007). The content of the minor component of quercetin in dry plant material does not exceed the amount of several percents. X-ray phase analysis does not reveal crystalline-phase quercetin in plants. It is to be assumed that quercetin is much more likely to be found in the adsorbed form with hydrogen or glycoside bonds to polymers than in the individual phase.

The goal of this study is to investigate the effects of polymeric components of plant raw materials on the resistance/stability of quercetin during their joint mechanical treatment. For this purpose, already known chemical methods were applied to a quercetin-free raw material — wheat straw (*Triticum aestivum* L.) and hydrolysed lignin produced by the “Baikalsky Pulp and Paper Plant” — in order to obtain polymer components of cell walls of various chemical composition and structure.

Samples of lignocellulosic plant based polymers — wheat straw — have a homogeneous structure (Liu, 2005) and demonstrate the average composition of key

structural components (cellulose, hemicellulose and lignin) typical of other kinds of plant materials (Prasad, *et al.*, 2007), which makes wheat straw quite convenient as a model object for investigation. The original stock of straw contains nearly 20 % of extractable substances all of which were removed before the tests. The resulting samples contained solely plant based polymers: cellulose (39 ± 2 %), hemicellulose (40 ± 2 %), lignin (21 ± 1).

The original stock of industrial lignin contains many soluble substances. Due to this fact, before putting it to use, lignin was extracted with water and ethanol at the solid-to-liquid ratio of 1/50, in an ultrasonic bath, the material was processed 12 times for 1800 sec each, by each solvent, till all soluble substances were removed.

MATERIALS AND METHODS

The experimental part of the study

For comparison, two groups of samples were prepared: a) physical mixtures of crystalline quercetin with polymeric powders, and b) samples containing adsorbed quercetin. After the samples were subjected to mechanical treatment for the fixed time intervals, quercetin was isolated and its desorption kinetics was measured, after which it became possible to make conclusions on the effects plant based polymers have upon the resistance of quercetin to mechanical effect.

The mechanical treatment of crystalline quercetin and vegetable materials were performed in a planetary centrifugal mill-activator AGO-2 (JSC "Novic", Novosibirsk, Russia) followed by water cooling using steel drums and balls. The load of steel balls (diameter = 5 mm) in drums was 200 g, the load of the sample being worked on was 10 g, treatment time 0–30 min, calculated ball acceleration 20 g (200 m/sec^2). In order to reduce temperature rise effects upon the sample being treated, the mill was stopped every 5 min for another 5 min, and the reactor was cooled down.

HPLC analysis

Under experimental conditions, it is possible that quercetin will be oxidized by air

oxygen and by various radical particles released during mechanical treatment of polymers. When reacting with free radicals, quercetin oxidizes through a sequential transfer of one or two atoms of hydrogen, which leads to the forming of a semiquinone radical and quinone, respectively. The semiquinone radical can enter into a reaction producing quinone with its subsequent degradation (Zhou *et al.*, 2008). Oxidation by oxygen leads to oxidative breakdown (Zenkevich *et al.*, 2007).

The amount of flavonoids desorbed from polymers was measured by HPLC (high performance liquid chromatography) using Milichrome A-02 device (LLC "EcoNova", Novosibirsk, Russia). They were detected with UV-detector (260 nm). As a stationary phase in the column, ProntoSil 120-5-C18 was used, with sorbing particle size of 5 μm . Elution proceeded in the gradient mode (Mizukami *et al.*, 2007). The solvents used included: eluent A — distilled water, B — acetonitrile. Operation mode: regeneration 500 mcl 5% B; analysis: 0–4000–4300 mcl, 5–100–100 % B. Eluent injection rate was 100 mcl/min. Detection limits were 0.1–1.6 mg/ml. As the standard, Quercetin hydrate ≥ 95 %, Sigma-Aldrich, was used.

Determining chemical composition and obtaining polymers from lignocellulosic raw materials

By procedure described in (Bychkov *et al.*, 2012), the content of components was determined by residue after drying up at 105°C for 8 hours.

Lignocellulose was obtained from plant matter dispersion with particles sized 2–3 mm by removing the extractable substances through a sequential exhaustive extraction by hexane and water. For that, a solvent was added at the solid-to-liquid ratio of 1/50 to a weighted test sample, and carried out extraction in an ultrasound bath for 20 min. When the ultrasonic treatment was over, the resulting extract was drained. The procedure was repeated 3 times for each of the solvents. The resulting lignocellulose was then dried up at 105°C to reach the constant weight.

Lignocellulose without hemicellulose was obtained from lignocellulose by the method of diluted acid hydrolysis. For this, a weighed test sample of lignocellulose was soaked in sulphur acid at S/L = 1/25 and thermostated at 95°C for 5

hours, with intermittent mixing. Solid residue was separated by filtering, the rest of sulphur acid removed by rinsing in dilute (0.33 %) ammonium hydroxide to neutral/faintly alkaline reaction of the washing solution. Then it was washed with water and dried up at 105°C to constant weight.

Native cellulose retaining the texture of the original raw material was obtained from lignocellulose without hemicellulose by removing lignin, by the method of hydrogen peroxide oxidation in an alkaline solution. For this, lignocellulose without hemicellulose was soaked in 2 % hydrogen peroxide at S/L = 1/25, pH was brought to 11.5 by adding 1 M of NaOH and thermostating at 80°C for 1 hour. The solution was intermittently mixed. Upon delignification, the solution was filtered, solid residue washed away by diluted 1 % acetic acid to neutral/faintly alkaline reaction of the washing solution. Then the residue was washed with water and dried up at 105°C to reach the constant weight.

To mechanically amorphize cellulose, the weighed sample was mechanically treated by the method described above. The treatment time was 1800 sec. Crystallinity was controlled by the X-ray diffraction method, crystallinity index calculated by the Segal formula (Segal *et al.*, 1959).

Methods of adsorption and desorption of quercetin on polymers

To a saturated solution of quercetin in ethanol (8 mg/ml) a weighed sample of matrix powder was added. Upon adsorption for 2 hours, polymer particles were filtered out. At this, the powder took the yellow colour characteristic of quercetin. Then exhaustive repeated desorption of quercetin by ethanol was carried out. Quercetin content in the solutions was controlled by HPLC. By the 7th desorption cycle, concentration of quercetin in the solution was below detection threshold, which testifies to the fullness of extraction. At this stage, polymers regain their natural white colour.

RESULTS AND DISCUSSION

Polymeric samples of different composition have different quercetin sorption capacity. For meaningful comparison of the resulting data, quercetin concentration in the sample was

normalized by quercetin content before mechanical treatment. Data on quercetin degradation kinetics under mechanical treatment are presented on figure 1.

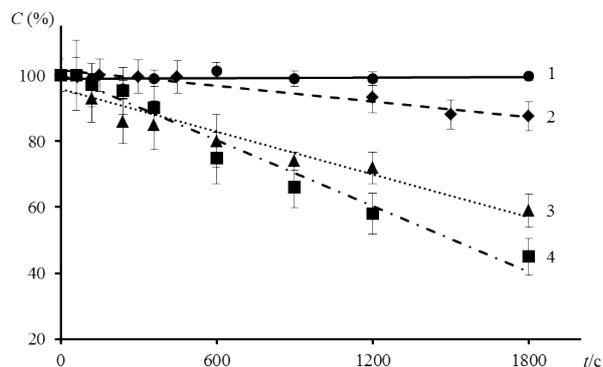


Figure 1. Quercetin concentration dependence on the duration of mechanical treatment: 1 — quercetin adsorbed on a lignocellulosic matrix made of straw; 2 — quercetin as a single phase (standard); 3 — quercetin in a physical mixture with crystalline cellulose; 4 — quercetin adsorbed on crystalline cellulose

As a value that characterizes quercetin stability, the amount of substance which is desorbed from the samples after 1800 sec of mechanical treatment, related to the initial amount, was chosen. The results are presented on figure 2.

Crystalline quercetin under mechanical treatment in the absence of polymers degrades by 10 % in 1800 sec (Figure 2a). In the presence of crystalline cellulose (Figure 2b,c), the stability of quercetin in the sample decreases in comparison with isolated quercetin regardless of the form of quercetin presence. In the presence of lignocellulose (Figure 2d), the resistance of quercetin in a physical mixture being mechanically treated remains the same, while its adsorption on a lignocellulosic matrix leads to a greater stability (Figure 2e). A comparison of samples having the same chemical content of polymers but different ways of quercetin deposition (Figure 2b,c,d,e) shows that the samples where quercetin is in the sorbed state are more stable under condition of mechanical stress than mixtures of quercetin phases with polymers.

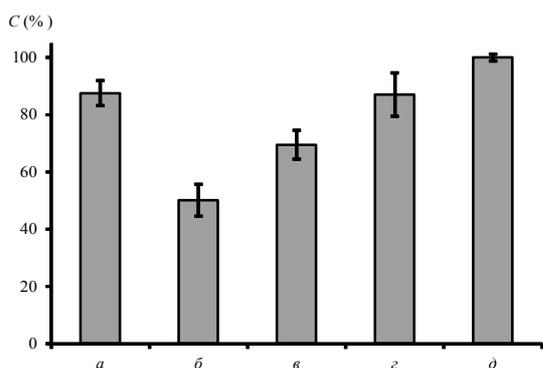


Figure 2. Relative content of quercetin after mechanical treatment of the samples: a — quercetin (standard); b — quercetin mixed with crystalline cellulose; c — quercetin adsorbed on crystalline cellulose; d — quercetin mixed with lignocellulose; e — quercetin adsorbed on lignocellulose

It is known (Lomovsky and Lomovsky, 2011) that in the presence of natural matrixes, quercetin stability to mechanical stress is significantly higher than resistance of this compound as a single phase. Since the stabilizing effect is more pronounced in cases when quercetin is adsorbed on plant based polymers, unlike cases when it is present in mixture phases, we may assume that in the initial quercetin and flavonoid-containing raw material the desired substances are also in the sorbed state and not as single phases.

To measure the contribution of each of the cells-wall polymers into the stabilization effect, tests were run on samples where quercetin was adsorbed on individual components of lignocellulose. As sorbents, the chemical agents of different morphology from that of a plant based lignocellulose matrix, were used. The results are presented on figure 3.

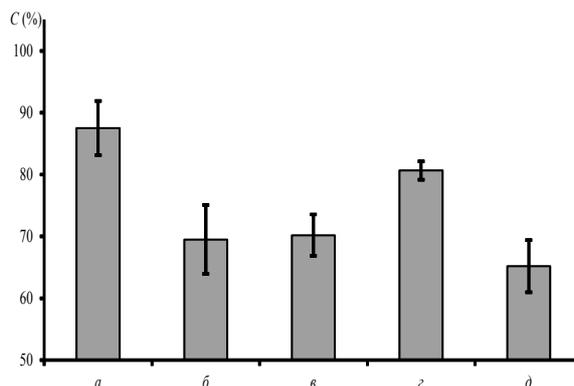


Figure 3. Relative content of quercetin after mechanical treatment of the samples: a — quercetin (standard); b — quercetin adsorbed on crystalline cellulose; c — quercetin adsorbed on amorphous cellulose; d — quercetin adsorbed on hemicellulose; e — quercetin adsorbed on lignin

The presence of each of the matrix components separately lessens quercetin stability index. The polyphenolic component, lignin, destabilizes quercetin in the most pronounced way. In the case of cellulosic components, the capability to destabilize quercetin resistance properties in the process of mechanical action changes in the following succession: crystalline cellulose > amorphous cellulose > hemicellulose. Hemicellulose being a multi-chain polymer, its destabilizing effect is minimal. It would seem that not only the chemical content of the polymers but also their crystalline structure are responsible for quercetin stabilization under mechanical impact.

By sequential removal of hemicellulose and lignin from plant based lignocellulose, we obtained the samples of polymers that retained the morphology of the initial stock of lignocellulose material.

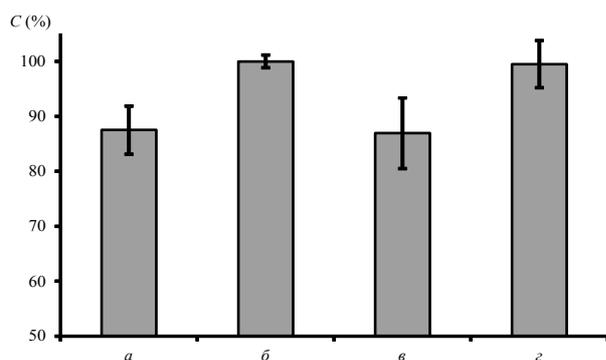


Figure 4. Relative content of quercetin after mechanical treatment of the samples: a — quercetin (standard); b — quercetin adsorbed on plant lignocellulose; c — quercetin adsorbed on plant lignocellulose without hemicellulose; d — quercetin adsorbed on a sample without lignin (amorphous-and-crystalline cellulose)

As was demonstrated above, adsorption on plant based lignocellulose increases quercetin resistance to mechanical impact (Figure 4a) in relation to the initial crystalline quercetin. After removal of hemicellulose from plant based lignocellulose, the stabilizing effect for adsorbed quercetin under mechanical effect disappears (Figure 4c). Removal of lignin (Figure 4d) does not alter the stabilizing effect.

It is interesting to note here that quercetin adsorbed on amorphous and crystalline cellulose, which do not possess the texture of the initial plant tissue (Figure 3b,c), demonstrates a lesser resistance to mechanical treatment. Contrary to this, adsorption on cellulose of an amorphous-crystalline structure leads to quercetin stabilization (Figure 4d). The data obtained point to the fact that quercetin stabilization is linked not only to the chemical composition of the plant cell-wall polymers but also to the morphology of polymers that are obtained by a sequential removal of polymer components from plant cell-walls.

In order to confirm the assumption about stabilization of quercetin adsorbed by structured polymers, the samples of polymers with the same chemical composition but different morphology were obtained. Some of the samples retained the structure of the initial plant cell-walls, others were subjected to a prolonged mechanical treatment with the aim of deliberately disordering the regularity of polymers. The data are presented on figure 5.

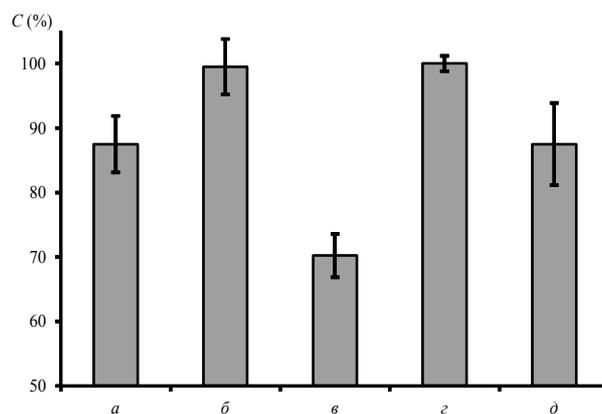


Figure 5. Relative content of quercetin after mechanical treatment of the samples: a — quercetin (standard); b — quercetin adsorbed on amorphous-and-crystalline cellulose; c — quercetin adsorbed on amorphous cellulose; d — quercetin adsorbed on lignocellulose; e — quercetin adsorbed on amorphous lignocellulose

The sample where quercetin is adsorbed on lignocellulose, which retains the structure of the initial material (Figure 5d), demonstrates an increase in the stability under mechanical treatment in comparison to crystalline quercetin. In cases where the polymers are deeply disordered and made amorphous (Figure 5e) by a mechanical pre-treatment, the stabilizing effect disappears. For cellulose matrixes, the effect is even more pronounced. Thus, using amorphous-crystalline cellulose isolated from plant raw materials enhances the stability of adsorbed quercetin; at the same time, mechanically amorphized cellulose brings about quercetin destabilization (Figure 5b,c).

The revealed stabilization effect arises after 1800 sec long mechanical treatment. This time is enough, under conditions used in the study, to cause a total disordering of the structure of a crystalline polymer (Avolioa *et al.*, 2012). It may be concluded that the stabilization effect can be accounted for by different interactions between quercetin and crystalline/amorphous matrixes.

CONCLUSIONS

Mechanical treatment of the powdered quercetin leads to its decomposition and its lesser content in a preparation. When a mixture of the powdered quercetin and lignocellulosic

material is subjected to mechanical impact, quercetin stability under it remains intact. Quercetin stability under mechanical treatment is influenced by the type of interaction between quercetin and the polymers obtained from lignocellulosic raw materials. The quercetin that is adsorbed on polymers is more resistant than the one in a physical mixture with polymers.

Components of a lignocellulosic matrix made of straw (crystalline cellulose, amorphous cellulose) that do not retain their natural morphology, when used for quercetin adsorption separately, reduce the resistance of adsorbed quercetin to mechanical effect. Adsorption on a polyphenolic component, lignin, destabilizes quercetin to the most considerable degree. In the case of carbohydrate components, the capability to destabilize adsorbed quercetin in the process of mechanical treatment alters in the following succession: crystalline cellulose > amorphous cellulose > hemicellulose. Using the cellulosic matrixes obtained from lignocellulosic raw materials by removing hemicellulose and lignin while retaining its initial natural morphology leads to an increased resistance of adsorbed quercetin to mechanical impact. Quercetin stability under mechanical impact within plant raw materials, while obtaining quercetin preparations mechanochemically, is apparently to be explained by the quercetin adsorbed on a cellulosic component, which retains natural plant morphology, present in the preparations.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the Russian Science Foundation grant No. 16-13-10200.

REFERENCES

1. Avolioa R, Bonadiesa I, Capitanib D, Erricoa ME, Gentilea G A multitechnique approach to assess the effect of ball milling on cellulose. *Carbohydr. Polym* 87(1): **2012**, 265–269.
2. Bychkov AL, Ryabchikova EI, Korolev KG, Lomovsky OI. Ultrastructural changes of cell walls under intense mechanical treatment of selective plant raw material. *Biomass and Bioenergy* 47: **2012**, 260–267.
3. Clifford MN, Brown JE. Dietary Flavonoids and Health — Broadening the Perspective. In: Andersen ØM, Markham KR. *Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications* (pp. 320–370). CRC Press, Boca Raton. **2006**
4. Delgado-Vargas F, Jimenez AR, Paredes-Lopez O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains — characteristics, biosynthesis, processing, and stability. *Crit Rev Food Sci Nutr* 40(3): **2000**, 173–289.
5. Kandaswami C, Middleton E Jr. Free radical scavenging and antioxidant activity of plant flavonoids. *Adv Exp Med Biol* 366: **1994**, 351–376.
6. Liu R, Yu H, Huang Y. Structure and morphology of cellulose in wheat straw. *Cellulose* **2005**, 12(1):25–34.
7. Lomovsky OI, Lomovsky IO. Mechanochemically assisted extraction. In Ed. Lebovka N, Vorobiev E, Chemat F (eds) *Enhancing Extraction Processes in the Food Industry*. CRC Press, Boca Raton. **2011**
8. Mizukami Y, Sawai Y, Yamaguchi Y. Simultaneous analysis of catechins, gallic acid, strictinin, and purine alkaloids in green tea by using catechol as an internal standard. *J. Agric Food Chem* 55: **2007**, 4957–4964.
9. Prasad S, Singh S, Joshi HC. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Resour Conserv Recycl* 50(1): **2007**, 1–39.
10. Russo M, Spagnuolo C, Tedesco I, Bilotto S, Russo GL. The flavonoid quercetin in disease prevention and therapy: facts and fancies. *Biochem Pharmacol* 83(1): **2012**, 6–15.
11. Segal L, Creely JJ, Martin AE, Conrad CM. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal* 29(10): **1959**, 786–794.
12. Sultana B, Anwar F. Flavonols (kaempferol, quercetin, myricetin) contents of selected fruits, vegetables and medicinal plants. *Food Chem* 108(3): **2008**, 879–884.
13. Wach A, Pyrzyńska K, Biesaga M. Quercetin content in some food and herbal samples. *Food Chem*, 100(2): **2007**, 699–704.

14. Willcox JK, Ash SL, Catignani GL. Antioxidants and prevention of chronic disease. *Crit Rev Food Sci Nutr* 44(4): **2004**, 275–295.
15. Yang RY, Lin S, Kuo G. Content and distribution of flavonoids among 91 edible plant species. *Asia Pac J Clin Nutr* 17(1): **2008**, 275–279.
16. Zenkevich IG, Eshchenko AY, Makarova SV, Vitenberg AG, Dobryakov YG, Utsal VA. Identification of the Products of Oxidation of Quercetin by Air Oxygen at Ambient Temperature. *Molecules* 12(3): **2007**, 654–672.
17. Zhou A, Sadik OA, Agric J. Comparative analysis of quercetin oxidation by electrochemical, enzymatic, autoxidation, and free radical generation techniques: a mechanistic study. *Food Chem* 56(24): 2008, 12081–12091.



GARANTIA DA QUALIDADE NO MONITORAMENTO AMBIENTAL DE ÂNIOS NO PROGRAMA DE MONITORAMENTO AMBIENTAL DO IPEN



QUALITY ASSURANCE OF ANIONS ENVIRONMENTAL MONITORING IN IPEN'S ENVIRONMENTAL MONITORING PROGRAM

VILLA, Sabrina Moura.*; STELLATO, Thamiris Brandino¹; MARQUES, Joyce Rodrigues¹; FAUSTINO, Mainara Generoso¹; SILVA, Douglas Batista¹; MONTEIRO, Lucilena Rebelo¹, DA SILVA, Tatiane B. S. Carvalho¹; COTRIM, Marycel E. Barbosa¹; PIRES, Maria Aparecida F¹.

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares /Comissão Nacional de Energia Nuclear, Av. Lineu Prestes, 2242, São Paulo- Brasil,

* Autor correspondente
e-mai: sabrinamvilla@outlook.com

Received 17 November 2016; received in revised form 24 November 2016; accepted 08 December 2016

RESUMO

Este trabalho visa avaliar o controle de qualidade interno e externo da análise de ânions, realizado no IPEN, utilizando a técnica de cromatografia de íons e métodos estatísticos para a análise de dados. Portanto foi possível concluir que o sistema esta sob controle, gerando resultados confiáveis

Palavras-chave: *Controle de Qualidade interno, Controle de Qualidade Externo, Cromatografia de Íons*

ABSTRACT

This work aims to assess the internal and external quality control of the anion analysis, accomplished at IPEN, using chromatography technique ions and Statistical Methods for data analysis. So it was possible to conclude that the system is over control, generating reliable results

Keywords: *Internal Quality Control, External Quality Control, Ion Chromatography*

INTRODUÇÃO

O Programa de Monitoramento Ambiental de compostos químicos estáveis- PMA-Q, do Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares - IPEN avalia entre outros parâmetros os ânions em água subterrânea e efluentes, da rede coletora de esgoto, utilizando o método de cromatografia de íons (IPEN, 2011)

A implantação de mecanismos de Controle de Qualidade nos assegura quanto à eficiência do laboratório. Esses controles possibilitam a documentação do comportamento de um determinado sistema, em um laboratório específico, familiarizam seu operador com as

condições de rotina, e o capacitam a avaliar corretamente o resultado.

No Estado de São Paulo, para o monitoramento ambiental, são necessárias ações de Controle de Qualidade ou o Sistema da Garantia da Qualidade, desde a amostragem até a emissão de Relatórios de análise (Estado de São Paulo, 2012), sem esse controle, não é possível ter uma exatidão da veracidade de um determinado resultado podendo este ser aproximado ou até mesmo incorreto.

Um Sistema de Garantia da Qualidade descreve e documenta procedimentos, equipamentos e checagens analíticas a fim de assegurar que um laboratório atinja um

determinado padrão de qualidade e que este seja monitorado e mantido continuamente, obtendo assim a confiabilidade do resultado. Portanto os critérios de reconhecimento e correção de baixo desempenho, quanto as atribuições de quem deve tomar as ações corretivas, devem ser identificados e estabelecidos pelo laboratório.

O Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA conta com o Sistema da Qualidade implantado desde 1997. Neste relatório são descritas as ações de Controle de Qualidade internas e externas referente aos ensaios de Cromatografia de Íons nos três últimos anos visando o atendimento a Norma ISO 17025 e em atendimento a melhorias exigidas na Resolução da Secretaria de Meio Ambiente de São Paulo SMA90/2012 (Estado de São Paulo, 2012) e nas resoluções do CONAMA 430/2011 (Brasil, 2011) e 396/2008 (Brasil, 2008).

MATERIAL E MÉTODOS

Todos os ensaios de ânions foram realizados com o Cromatógrafo de Íons, marca DIONEX modelo DX120, equipado com sistema supressor auto regenerante, detector de condutividade e injetor com loop de 100µL, e o Software Chromeleon 6.8, de acordo com a metodologia APHA 4110 (APHA AWWA WPCF, 2005).

As curvas analíticas são preparadas conforme a Tabela 1. Estas soluções são preparadas empregando padrão de Sete ânions (Thermo Fisher, USA) rastreável ao NIST. Antes dos ensaios, o sistema é estabilizado por 15 minutos e um branco e um padrão de verificação da curva são analisados. Somente após os valores de branco serem inferiores ao Limite de Quantificação, e quando o padrão de verificação é quantificado com $\pm 10\%$ de desvio padrão relativo é que as amostras são analisadas.

Tabela 1: Faixa de concentração, em mg.L⁻¹ empregados na curva analítica.

Ânion	PD1	PD2	PD3	PD4	PD5
F ⁻	0,1	0,2	0,4	2	4
C ⁻	0,5	1	2	10	20
NO ₃	0,5	1	2	10	20
NO ₂	0,5	1	2	10	20
SO ₄ ⁻²	0,5	1	2	10	20

2.1. Cartas controle de qualidade interno

A solução denominada PD3 correspondente ao ponto intermediário da curva analítica que é preparada por diluição do Padrão 7 Anion Standard (Thermo Fisher, USA). As concentrações nominais dos ânions, correspondentes as concentrações de preparo, são apresentadas na Tabela 2. Esta solução foi medida 40 vezes em ensaios independentes realizadas entre 14/03/2012 e 01/11/2013. Com o resultado desses ensaios foi calculada a média e o desvio padrão (σ) para cada ânion. As cartas controles foram construídas conforme o recomendado no item 9.2 da Norma ISO 13528 (ISO13528, 2005). Os limites de operação foram estabelecidos pela média $\pm 1\sigma$, sendo estes valores de operação normal, valores observados acima da média $\pm 2\sigma$ foram considerados valores de alerta e um único valor se medido acima da média $\pm 3\sigma$ é considerado como fora do limite de operação normal, requerendo, portanto, ações corretivas. Estas ações também foram programadas no caso da ocorrência de dois ou três valores de alerta em sequência.

2.2. Cartas controle de qualidade externo

Para o controle de qualidade externo, foram empregados os resultados de Escore- Z obtidos pelo laboratório desde 2011, no Programa de Ensaio de Proficiência em Cromatografia Iônica da Rede Metrológica do Rio Grande do Sul (Rede Metrológica do Rio Grande do Sul, 2010).

A participação em programas interlaboratoriais e a avaliação através do Escore-Z permitem:

- Determinar o desempenho individual dos laboratórios para os ensaios propostos;
- Monitorar de forma contínua o desempenho dos laboratórios;
- Identificar tendências positivas ou negativas (Bias) nos processos de medição;
- Propiciar subsídios aos laboratórios para a identificação e solução de problemas analíticos;
- Identificar diferenças interlaboratoriais;

Os resultados dos ensaios foram avaliados de acordo com o Escore-Z, calculado conforme a Norma ISO 13528 (ISO13528, 2005),

que pode ser encontrado no relatório anual de 2012 no Anexo B, para os quais foram adotados os seguintes critérios de desempenhos dos participantes:

São classificados como SATISFATÓRIO, QUESTIONÁVEL ou INSATISFATÓRIO, para cada um dos parâmetros em análise, conforme o valor do Escore Z:

Se: $|Z| \leq 2$ Resultado Satisfatório
 $2 < |Z| < 3$ Resultado Questionável
 $|Z| \geq 3$ Resultado Insatisfatório.

Ações corretivas foram planejadas para o caso de ocorrerem resultados Questionáveis ou Insatisfatórios, com o objetivo de corrigir esses desvios no desempenho do laboratório. As tendências, caracterizadas por mais de três resultados de Escore-Z positivos ($Z > 0$) ou negativos ($Z < 0$) também são discutidas abaixo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1. Controle de qualidade Interno

A média das concentrações dos ânions, os desvios padrão e os desvios padrão relativos (RSD) observados no período de 2 anos, em 40 medidas independentes também são mostrados na Tabela 2. A diferença observada entre a concentração nominal e a média das concentrações medidas para cada um dos ânions foi denominada de Tendência (Bias).

As médias das concentrações de Fluoreto, Cloreto, Nitrito-N, Nitrato-N e Sulfato concordaram com as concentrações nominais correspondentes a concentração de preparo. As diferenças entre a concentração média e a de preparo (Tendência) variaram entre -2,69% para o Cloreto e 1,59% para o Sulfato. O desvio padrão relativo ($n=40$) no período de 2 anos foi considerado aceitável, variando entre 3% para o Nitrito-N até um valor máximo de 8% para o Fluoreto. Estes valores são considerados satisfatórios para o intervalo de concentração avaliado.

Em 2013 ocorreram valores fora da condição normal de operação por conta de uma contaminação na coluna de guarda do equipamento pelo adsorvedor do tipo zeólita no mês de Junho. Quando identificada a ocorrência desses valores fora da condição normal de

operação, em todos os ânions citados, foi feita ações corretivas que consistiram na limpeza do sistema, na troca de filtros de coluna, troca de coluna de guarda e recalibração do sistema.

Para o Fluoreto e Cloreto os valores fora das condições de operação ocorreram no mês de Maio de 2013, foi julgado como erro de preparo, pois houve uma replicata de valores altos nos demais ânions. Após a preparação de um novo padrão, ações corretivas foram tomadas para que a operação voltasse às condições normais.

Para Nitrito-N e Nitrato-N no ano de 2012, foram observados valores fora da condição de operações decorrentes da degradação das soluções, pois estas espécies são nutrientes consumidos no crescimento de micro-organismos e no caso do Nitrito-N se oxidam convertendo-se a Nitrato-N. Com o preparo de soluções recentes e a repetição das medidas o sistema retornou aos limites de operação normal.

Valores medidos na faixa correspondente de alerta foram observados individualmente, retornando em seguida a valores de operação normal, para todos os ânions. Ou seja, não foram observados dois ou mais valores de alerta seguidos, o que também caracteriza a operação fora de controle pela Norma ISO13528 (ISO13528, 2005) observado em ocasiões distintas. Neste caso não foram realizadas ações corretivas.

Com a média aritmética dos valores de 2012 a 2013 no controle de qualidade interno o sistema em nenhum momento se entrou fora do limite de operação, como observado na Figura 1.

3.2. Controle de Qualidade Externo

Os controles de qualidade externos correspondentes a participação em programas de ensaios de proficiência e avaliados através do Escore $-Z$ de cada um dos ânions, no período de 2 anos, são mostrados na Figura 2 a baixo.

Tanto em 2012 quanto em 2013 foram observados 100% de resultados considerados satisfatórios, na participação dos programas interlaboratoriais específicos para a Cromatografia de íons.

O acompanhamento dos sucessivos valores do Escore Z, para os ânions permite

identificar o posicionamento relativo do desempenho do laboratório em comparação ao programa de proficiência. Desta forma, valores sucessivos de Escore-Z positivos ($Z > 0$) pode caracterizar uma tendência a superestimar valores de um ânion, ou Escore-Z negativos ($Z < 0$), podem indicar valores subquantificados.

Considerando este critério, nenhum dos ânions analisados apresentou todos os valores de Escore-Z sempre positivos ou sempre negativos, ainda que os resultados fossem satisfatórios em todas as medidas, sem demonstrar valores sistemáticos acima ou abaixo da média de consenso.

3.3. Adequação à legislação ambiental

A Tabela 2 mostra uma comparação entre a faixa de trabalho estabelecida para a medida de ânions por cromatografia de íons no efluente lançado pelo IPEN em rede coletora de esgoto e em água subterrânea e as legislações ambientais vigentes no Brasil e em particular no estado de São Paulo. Estas legislações foram adotadas por que a Resolução nº420/2009 (9) do CONAMA estabelece valores orientadores e condições de monitoramento para águas subterrâneas, a Resolução nº430/2011 (3) do CONAMA dispõe de parâmetros e condições para lançamento em efluentes em rede coletora de esgoto; a Portaria 2914/2011 (10) do Ministério da Saúde estabelece normas e padrão para potabilidade de água; e o Decreto Estadual 8486/76 (11) do estado de São Paulo, dispõe sobre a prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente, também estabelecendo valores máximos permitidos para o lançamento em rede coletora de esgoto.

Considerando a comparação entre a faixa de trabalho medida e os limites legais estabelecidos nas legislações estaduais e federais, avaliou-se que as medidas de ânions realizadas no IPEN são adequadas para atividades de monitoramento ambiental.

São monitoradas no IPEN concentrações da ordem das concentrações estabelecidas em legislação ou inferiores. Para as concentrações legisladas que excedem a faixa de trabalho, as amostras quando necessário são diluídas e

adequadas a faixa de trabalho. Entretanto, em geral, os valores medidos tanto no efluente quanto nas águas subterrâneas, encontram-se dentro da faixa de trabalho e portanto abaixo dos valores máximos estabelecidos na legislação.

Portanto as medições são feitas dentro das condições limite estabelecidas como de operação normal, atendem as faixas de valores exigidos pelas legislações ambientais vigentes, referentes ao lançamento de efluentes e ao monitoramento de água subterrânea.

CONCLUSÕES:

Pode-se verificar que o controle de qualidade interno e externo referente aos ensaios de ânions em água subterrânea e efluentes da rede coletora de esgoto, durante os dois últimos anos (2012 e 2013) atendem aos requisitos das normas ISO 17025 e ISO 13528 e com o controle de qualidade interno foi possível comprovar também que os ensaios realizados neste período estiveram em condições de operação controlada, sem variação significativa nas condições de ensaio. Com o controle de qualidade externo, foi possível atestar que os resultados emitidos durante o período avaliado, são comparáveis à média de consenso realizada por outros laboratórios participantes do programa interlaboratorial em que empregam a mesma técnica de ensaio. Também se pode concluir que faixa de trabalho empregada atende a faixa de concentração exigida pela legislação ambiental vigente.

REFERÊNCIAS:

1. IPEN. RELATÓRIO DE AVALIAÇÃO DO PROGRAMA DE MONITORAÇÃO AMBIENTAL(PMA-Q) ATENDENDO AOS COMPOSTOS QUÍMICOS ESTÁVEIS DO IPEN – 2011. São Paulo: Institucional Ipen/CNEN, 2011.
2. Estado de São Paulo. RESOLUÇÃO SMA Nº 90,. [Online] 13 de Novembro de 2012. [Citado em: 27 de Fevereiro de 2013.] <http://www.ambiente.sp.gov.br/legislacao/resolucoes-sma/resolucao-sma-no->

- 90-de-13-de-novembro-de-2012/.
- Brasil. Resolução CONAMA 430. Ministério do Meio Ambiente. [Online] 13 de Maio de 2011. [Citado em: 12 de 12 de 2011.] <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>.
 - . Resolução CONAMA No. 396/08. 07 de Abril de 2008.
 - APHA AWWA WPCF. American Public Health Association American Water Works Association & Water Pollution Control Federation- Standard Methods for the examination of water and wastewater, 21a. edição. Washington, DC(USA) : s.n., 2005.
 - ISO13528. 2005.
 - Rede Metrológica do Rio Grande do Sul. <http://www.redemetrologica.com.br/2010/>. Rede Metrológica do Rio Grande do Sul. [Online] 2010. [Citado em: 16 de Maio de 2012.] <http://www.redemetrologica.com.br/2010/>.
 - Brasil. Resolução CONAMA 420. Ministério do Meio Ambiente. [Online] 30 de dezembro de 2009. [Citado em: 12 de fevereiro de 2013.] <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>.
 - Brasil, Ministério da Saúde. Portaria 2914. Brasília : s.n., 12/12/2011.
 - Estado de São Paulo. DECRETO Nº 8.468, de 08 DE SETEMBRO DE 1976. [Online] 08 de Setembro de 1976. [Citado em: 08 de Julho de 2011.] <http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>.

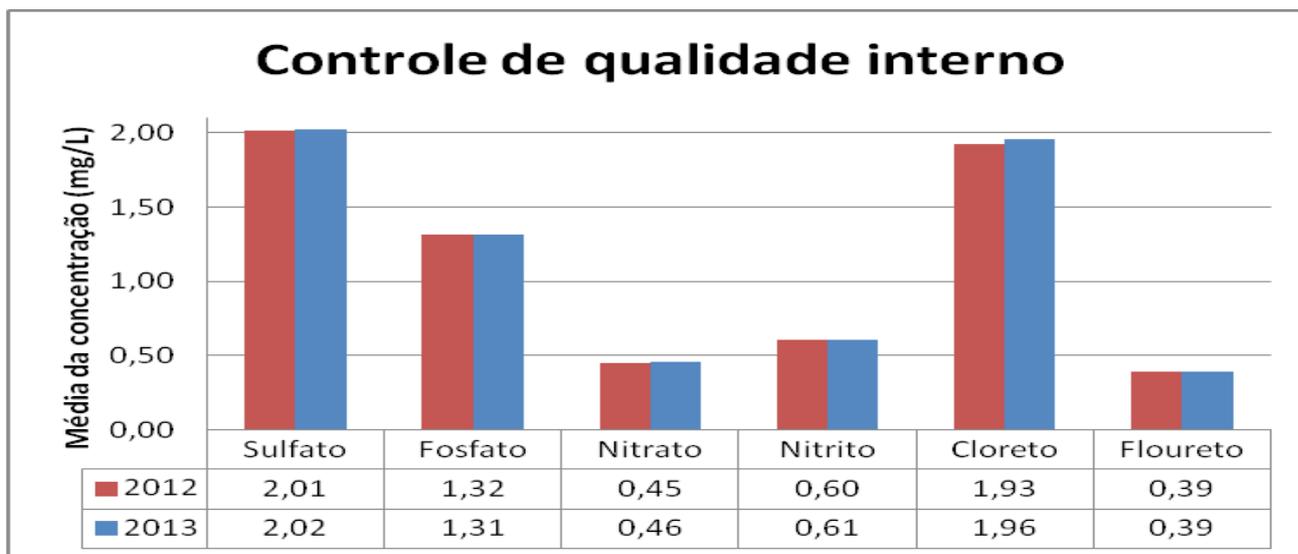


Figura 1: Cartas controle de Qualidade Interna para Fluoreto, Cloreto, Nitrito-N, Nitrato-N, Sulfato e Fosfato, observados pelo período de 2 anos.

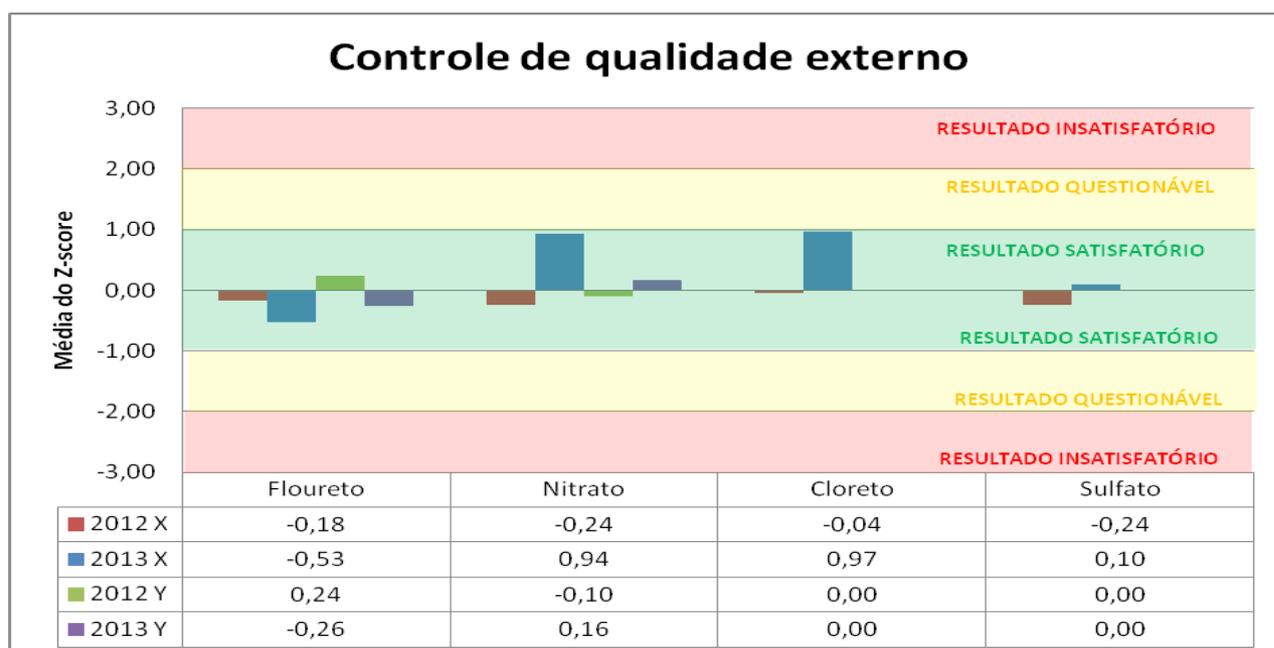


Figura 2: Controle de Qualidade Externo realizado através da avaliação do Escore-Z em Programas Interlaboratoriais para Fluoreto, Cloreto, Nitrato-N e Sulfato, observados pelo período de 2 anos.

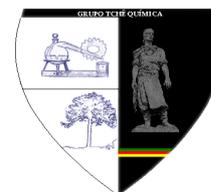
Tabela 3: Comparação entre a faixa de trabalho e as legislações ambientais vigentes.

Parâmetro	Faixa de trabalho (mg.L ⁻¹)	Resolução n°420 (mg.L ⁻¹)	Resolução n°430 (mg.L ⁻¹)	Portaria 2914 (mg.L ⁻¹)	Decreto Estadual 8468 (mg.L ⁻¹)
F	0,02–2,00	-	10	1,5	10
Cl	0,1-20,00	-	-	250	-
NO ₃ -N	0,03–3,04	10	-	10	10
NO ₂ -N	0,02–4,50	-	-	1,0	1,0
SO ₄	0,1-20,00	-	-	250	1000



MODELAGEM POLINOMIAL DE 1º GRAU DA MEDIÇÃO DE ESFORÇOS PARA ENSAIOS AERODINÂMICOS

FIRST DEGREE POLYNOMIAL FITTING FOR FORCES AND MOMENTS ON THE AERODYNAMIC TEST MODEL



BARBOSA, Itamar Magno¹; SISMANOGLU, Bogos Nubar²; OLIVEIRA, Pedro Ivo Pinto³

¹Instituto de Fomento e Coordenação Industrial – IFI, Pça Marechal Eduardo Gomes N50, CEP 12228-901, São José dos Campos – SP, Brasil. (fone: +55 11 39477141)

²Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, Pça Marechal Eduardo Gomes N50, CEP 12228-901, São José dos Campos – SP, Brasil. (fone: +55 11 39477141)

³Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE, Pça Marechal Eduardo Gomes N50, CEP 12228-901, São José dos Campos – SP, Brasil. (fone: +55 11 39477141)

* *Autor correspondente*

e-mail: magnoimb@ifi.cta.br

Received 17 November 2016; received in revised form 12 December 2016; accepted 15 December 2016

RESUMO

Um delineamento de experimentos foi efetuado para analisar a proposta de modelos polinomiais multivariados a fim de representar a Curva de Calibração de uma Balança Dinamométrica Externa de Esforços Aerodinâmicos. Conforme a ISO 17025, nem sempre é possível o cálculo rigoroso da incerteza de medição nesses tipos de laboratórios. A natureza do ensaio, que por vezes limita o controle das fontes de erros, tempo e custos, implica que escolher uma Modelagem Matemática de referência plausível é também uma questão de gestão de produtividade do Laboratório de Ensaios, não sendo somente uma questão computacional. Para uma Modelagem Matemática através de polinômios de primeiro grau, foram avaliados os Indicadores de Desempenho Estatísticos, tais como Tendências, Desvio Padrão do Ajuste e Qui – Quadrado Reduzido, Matrizes de Co-Variâncias e Incertezas. Através de campanhas de calibração semelhantes, foi traçado um paralelo para verificação da repetitividade do sistema de medição. Verificamos quais esforços e em que condições de incertezas e erros as variáveis podem ser separadas. Verificação semelhante foi efetuada também para a tendência de erro (tara), ou seja, avaliação de quando o polinômio pode ou não passar pela origem.

Palavras-chave: Declaração da Incerteza de Medição, Modelagem Matemática, Metrologia Aeroespacial

ABSTRACT

We analyzed a multivariate polynomial model related to Calibration Curve of an External Balance of Aerodynamic Forces. The ISO 17025 explicit that it is not always possible to calculate rigorously the measurement uncertainty in Test Laboratories. The test nature circumscribes error sources control, time and costs. This fact implies that choosing a Mathematical Modeling is also an affair of productivity management, not only a computational matter. For a First Degree Polynomial Modeling we evaluated the Statistical Performance Index, as to Measurement Bias, Standard Uncertainty, X – Square and Uncertainties and Co – Variances Matrix. We evaluated the Measurement System Repeatability through successive resembling Calibrations. We showed Aerodynamic Forces that may be considered individual ones trough uncertainties and systematic errors. In the same way, bias was verified through systematic error analysis, i. e., in what conditions the polynomial intersects at the origin or not.

Key - Words: Measurement Uncertainty, Mathematical Modeling, Aerospace Metrology

INTRODUÇÃO

Em geral, os Laboratórios de Ensaios apresentam maior dificuldade no cálculo da incerteza (BIPM *et al*, 2008) comparado aos Laboratórios de Calibração onde temos condições controladas do Mensurando e das fontes de incerteza, a presença constante de um padrão e modelos matemáticos consolidados. Como citado na ISO 17025, “a natureza do ensaio pode impedir o cálculo rigoroso, metrológica e estatisticamente válido da incerteza de medição”. Um possível caminho a seguir então é contabilizar níveis máximos de erros sistemáticos e aleatórios, mediante a demanda e necessidade do cliente do ensaio.



Figura 1. Seção de ensaio do Túnel de Vento Gentileza do Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE

O laboratório de ensaio aqui trabalhado é o Túnel de Vento para ensaios aerodinâmicos do Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE (Figura 1). O sistema de medição principal é uma Balança Dinamométrica Externa de Esforços Aerodinâmicos .

No ato do ensaio necessita-se de uma Curva de Calibração para extrair os valores dos esforços aerodinâmicos, Grandezas de Forças e Momentos, a partir de leituras de Células de Carga, Grandeza de Diferenças de Potencial (ddp). Dentre a diversidade de modelos matemáticos que podem ser utilizados (Calibration, 1995), neste trabalho escolheu-se o modelo com dependência proporcional e que possa possuir alguma influência cruzada entre sensores. A escolha decorre dos fatos que (i) a construção da balança propicia a dependência

entre grandezas de forma linear preponderantemente, (ii) durante o período de calibrações e ensaios, frequentemente há a necessidade de verificações metrológicas rápidas e (iii) por vezes, as verificações ou mesmo calibrações são efetuadas em menos do que seis esforços e integrada novamente à Curva de Calibração original, definida numa calibração mais minuciosa com tempo apropriado de ociosidade do laboratório para os ensaios de rotina. Portanto, neste caso, utilizar o modelo mais simples para a Curva de Calibração não se trata somente de uma simplificação de cálculo computacional, mas de uma questão de produtividade dos serviços de ensaios prestados.

1.1. Os Esforços Aerodinâmicos:

São seis os esforços aerodinâmicos medidos pela balança externa, três forças e três momentos os quais representam o mensurando.

A terminologia aqui empregada para esses esforços aerodinâmicos é: Força Axial ou de Arrasto (F1), Força lateral (F2), Força Normal ou de Sustentação (F3), Momento de Rolagem (F4), Momento de Arfagem (F5) e Momento de Guinada (F6).

1.2. A Balança Dinamométrica Externa de Esforços Aerodinâmicos

A balança externa utilizada neste estudo pertence à divisão de aerodinâmica do Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE (Fig. 1). Não somente é externa ao modelo como também é externa à seção de ensaio, um mastro engata o modelo disposto na seção de ensaio ao topo da balança (Figura 1 e Figura 2).

As leituras dos esforços aplicados no mastro da balança são capturadas por seis sensores do tipo células de carga (denominados R1 a R6) e a indicação se realiza através de uma grandeza diferente do mensurado, a diferença de potencial elétrico (ddp). Esse fato configura uma medição indireta do mensurando e, independente de outros fatores, necessita a expressão de uma Curva de Calibração que relacione essas grandezas para que, a partir das leituras de ddp, chegue-se aos valores de forças e momentos.

Quanto à sua construção mecânica, é uma balança do tipo piramidal que visa separar os esforços aerodinâmicos. Se essa separação fosse absoluta, cada sensor seria dedicado a

cada esforço aerodinâmico e a Curva de Calibração poderia ser unidimensional. Contudo, a disposição dos tirantes, os quais engastam a balança nos sensores, e os desalinhamentos mecânicos, acabam por correlacionar as leituras efetuadas por alguns dos sensores. Daí a necessidade da Curva de Calibração, independente de outros fatores, ser multivariada para determinados níveis de erros sistemáticos e aleatórios (representada pelo polinômio multivariado neste caso). Contudo, dependendo do nível de incerteza aceitos para o ensaio certas correlações não necessitam ser computadas, então o modelo matemático pode ser simplificado mais ainda para alguns esforços aerodinâmicos.



Figura 2. A Balança Dinamométrica de Esforços Aerodinâmicos. O mastro superior adentra na seção de ensaio (Figura 1). Gentileza do Instituto de Aeronáutica e Espaço - IAE

2. MÉTODOS

2.1. A Calibração da Balança Externa

A calibração em todos os componentes da balança é executada antes e de forma periódica e serve para expressar a Curva de Calibração bem como estimar as incertezas combinadas devido a esse processo. Acrescidamente, verificações simplificadas são efetuadas entre os períodos de calibrações. Para realizar as calibrações, são empregadas massas em pratos fixados em cabos que, através de polias, exercem esforços numa cruz de calibração que está no lugar do modelo de ensaio. Conhecendo-se o valor da aceleração da gravidade e do comprimento dos braços da cruz de calibração, se conhece os valores das forças e momentos aplicados na balança.

Das estratégias para se efetuar a calibração da balança, as duas mais importantes são: a estratégia espacial e a estratégia amostral. Quanto à estratégia espacial, a calibração pode ser efetuada em diversos ângulos de guinada, arfagem ou rolamento. Já a estratégia amostral trata dos valores e das combinações de esforços que podem ser aplicados à cruz de calibração. Tendo como referência a direção do vento e suas normais ortonormais, uma calibração efetuada quando todos os três ângulos são iguais a zero é denominada calibração alfa, e foi a calibração estudada neste artigo.

Quanto à estratégia amostral, de longa data na divisão de aerodinâmica do IAE, são aplicadas cargas de massas para formar cada força ou momento individualmente ou são aplicadas massas para formar forças e momentos aos pares, perfazendo 73 vetores (ou combinações) de medição onde cada um deles (ou delas) que aqui chamaremos de carregamento.

2.2. A Curva de Calibração

A Curva de Calibração é obtida primeiramente de um modelo matemático. Esse modelo é o objeto em análise deste trabalho, o ponto focal deste artigo. Foi escolhido um polinômio multivariado de primeiro grau que não passa pela origem Eq.(1).

$$F_i = \sum_{j=0}^6 a_{i,j} R_j \quad (1)$$

O sistema é representado por uma combinação linear sete (7) funções de R 's, Eq. (1). Essas funções são por vezes denominadas funções de base e correspondem a: 1, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 . São 7 parâmetros a serem ajustados para cada um dos 6 esforços aerodinâmicos F 's. Por ser um polinômio, a dependência em a é linear.

2.3. A Estimação dos Parâmetros

Utilizando o MMQ (Press *et al*, 1992) para estimar os valores numéricos dos parâmetros da Curva de Calibração são utilizadas de 73 combinações de medição

(carregamentos ou pontos medidos). Iniciamos contabilizando cada um desses carregamentos, ou seja, os valores dos esforços aplicados e cada uma das leituras das células de carga em prol de estimarmos os valores dos parâmetros. Lembrando que são 7 funções de base e, portanto, 7 parâmetros a serem determinados, nós temos, para cada um dos esforços aerodinâmicos, um vetor F com dimensão 73x1 cujos elementos representam o valor do respectivo esforço aerodinâmico em cada carregamento. A matriz projeto R, contém os valores numéricos das funções base, com dimensão 73x7, ou seja, os valores de cada função de base em cada um dos carregamentos. A princípio, a matriz de covariâncias V utilizada neste trabalho será a matriz identidade, ou seja as incertezas igualadas a um (1) e covariâncias a zero (0), tal como seria utilizado por desconhecimento dos valores das incertezas nas medições efetuadas. Denotando por \hat{a} o vetor de valores dos parâmetros da Curva de Calibração, o MMQ ponderado pelas variâncias (e covariâncias), matriz V, resulta em (Helene, 2006):

$$\hat{a} = (R^T \cdot V^{-1} \cdot R)^{-1} \cdot (R^T \cdot V^{-1} \cdot F) \quad (2)$$

R^T : Transposta da matriz projeto R;

V^{-1} : Inversa da Matriz de Covariância V.

Note que a matriz de Covariâncias V pode ser retirada da Eq. (2) por ser uma matriz identidade. A escolha da matriz identidade neste caso foi utilizada por considerarmos as incertezas e covariâncias dos esforços e das leituras de ddp's desconhecidas a princípio. Um importante fato neste caso é que o desvio padrão do ajuste, dado pela raiz quadrada da Eq.(3), pode ser considerado uma estimativa de incerteza nos valores de saída da Eq.(1).

$$S^2 = \frac{1}{N-m} \sum_{i=1}^N (F_{i \text{ fitted}} - F_{i \text{ applied}})^2 \quad (3)$$

$V_{\hat{p}}$

A matriz de covariâncias dos parâmetros ajustados é dada pela Eq. (4), ou seja, os elementos de sua diagonal são as variâncias dos parâmetros e os demais elementos as covariâncias, então ela pode ser denotada por e possui dimensão 7x7 neste trabalho.

$$V_{\hat{p}} = S^2 \cdot (R^T \cdot V^{-1} \cdot R)^{-1} \quad (4)$$

2.4. A Qualidade do Ajuste

A qualidade do ajuste é avaliada pela quantidade conhecida como qui-quadrado, χ^2 , definida como (Bevington, 1969):

$$\chi^2 = (F_{\text{applied}} - F_{\text{fitted}})^T \cdot V^{-1} \cdot (F_{\text{applied}} - F_{\text{fitted}}) \quad (5)$$

A boa qualidade no ajuste, segundo a distribuição qui-quadrado, é alcançada quando o valor dessa quantidade é próximo do número dos graus de liberdade:

$$v = N - m \quad (6)$$

Podemos então definir o qui-quadrado reduzido:

$$\chi_v^2 = \frac{\chi^2}{v} \quad (7)$$

Cujo valor desejado é aproximadamente igual a 1.

Ainda há os indicadores de desempenho a auxiliares na qualidade dos ajustes. O Desvio Padrão do Ajuste coincide com o valor do qui-quadrado reduzido para este trabalho em que a matriz de covariâncias V é uma matriz identidade. Ainda, calculamos a Tendência do Ajuste como auxiliar da análise do desempenho do ajuste, Eq. (7) para Nd sendo o número total de diferenças consideradas.

$$Td = \frac{1}{Nd} \sum_{i=1}^N (F_{i \text{ fitted}} - F_{i \text{ applied}}) \quad (8)$$

2.5. A predição dos valores de esforços aerodinâmicos:

Para prever os valores dos esforços aerodinâmicos, a partir das leituras das células de carga, utilizamos os valores estimados dos esforços, após estimativa dos valores de parâmetros, dados pela Eq.(9). Cada esforço aerodinâmico possui um conjunto de 7 parâmetros ajustados.

$$F_{fitted} = R \cdot \hat{p} \quad (9)$$

R é 1×7 e \hat{p} é 7×1 .

As covariâncias e variâncias (e incertezas) nos esforços aerodinâmicos preditos podem ser obtidas pela Eq.(10):

$$V_{F_{fitted}} = R \cdot V_{\hat{p}} \cdot R^T \quad (10)$$

Essa equação é equivalente a aplicar a lei de propagação de incertezas (LPI) na Eq.(1) (BIPM, 1995).

3. RESULTADOS

Os resultados estão mostrados no anexo de tabelas de valores numéricos. Foram efetuadas 3 calibrações repetitivas para análise de repetitividade aqui chamadas de C1, C2 e C3. Existe então um valor de resultado numérico para cada esforço aerodinâmico em cada calibração.

Nas tabelas de 1 a 3 os resultados estão classificados para cada esforço aerodinâmico, de F1 a F6 em cada calibração C1, C2 ou C3.

Na Tabela1 temos: Na horizontal: o respectivo parâmetro (coeficiente) estimado da Eq. (1). Na vertical: O resultado numérico de cada esforço aerodinâmico em cada calibração.

Poder de Predição em Condições de Repetitividade: Mantendo-se os parâmetros estimados em uma das calibrações, a Curva de Calibração foi utilizada para prever as demais duas calibrações restantes. Quando temos C_i x C_j , i igual a j , trata-se do Indicador de Desempenho referente ao ajuste numérico da

Curva de Calibração. Quando não, C_i x C_j , i diferente de j , então no cabeçalho horizontal temos a calibração onde extraímos os valores numéricos da Curva de Calibração e as demais são os Indicadores de Desempenho da Predição dos esforços aerodinâmicos. Como sabemos os valores medidos, é possível calcular as diferenças com relação aos valores preditos extrair os indicadores de desempenho.

Na Tabela2 e Tabela3 temos: Na horizontal e na vertical: as calibrações de ajuste e de predição, dependendo de C_i e C_j . Se i e j são iguais, então trata-se da calibração e os Indicadores de Desempenho são calculados a partir de valores estimados. Se i e j forem diferentes, trata-se da predição com os parâmetros ajustados em C_i , os Indicadores de Desempenho são calculados a partir dos valores preditos.

Existe uma Matriz de Covariância para cada ajuste de esforço aerodinâmico em cada calibração, ou seja, são dezoito Matrizes de Covariâncias. Aqui são mostradas as Matrizes com os maiores valores de variâncias e as de menores valores de variâncias.

Nas Tabelas de 5 a 10 temos: Matrizes de Covariâncias relativas aos parâmetros da Tabela1. Quando temos a_i x a_j , i igual a j , trata-se da variância do parâmetro estimado. Quando não, a_i x a_j , i diferente de j , trata-se da covariância aos pares.

Tabela5 - Referente aos parâmetros estimados na calibração C1 do esforço F3, esforço com o maior valor de variância.

Tabela6 - Referente aos parâmetros estimados na calibração C2 do esforço F3.

Tabela7 - Referente aos parâmetros estimados na calibração C3 do esforço F3.

Tabela8 - Referente aos parâmetros estimados na calibração C1 do esforço F2, esforço com o menor valor de variância.

Tabela9 - Referente aos parâmetros estimados na calibração C2 do esforço F2.

Tabela10 - Referente aos parâmetros estimados na calibração C3 do esforço F2.

4. DISCUSSÕES

Parâmetros: As magnitudes dos parâmetros ajustados são predominantes para a respectiva célula de carga, ou seja, há uma notável separação das variáveis na Balança

Aerodinâmica. A exceção é em F2 que possui uma dependência plausível das células R2 (a2) e R6 (a6). Quanto a repetitividade dos valores numéricos dos a_i para os F_j , i diferente de j (exceto R6 para F2), as amplitudes entre valores variaram de -0.0296 a 0.1060, dependendo de F_i ou R_i .

Matrizes de Covariâncias dos Parâmetros Ajustados: Dentro das Matrizes de Covariâncias, o maior valor de variância encontrado foi para o parâmetro a_3 (6.7735e-004) na calibração C2, correspondendo ao valor de incerteza estimada de 2.6026e-002. Para uma abrangência de probabilidade de 95,4%, a incerteza relativa no caso de a_3 é de 0,20%, revelando a alta significância do parâmetro para o esforço F3 no modelo matemático considerado.

O menor valor de variância encontrado foi para o parâmetro a_1 (6,02E-07) na calibração C2 para o esforço F2, correspondendo ao valor de incerteza estimada 7,76E-04. Para uma abrangência de probabilidade de 95,4%, a incerteza relativa no caso de a_1 é de 7,29%, revelando ainda significância do parâmetro para o esforço F2 no modelo matemático considerado.

Tendências: Os valores de Tendências do ajuste das Curvas de Calibração mostraram valor máximo em módulo de -9.3553e-016 para o esforço F1 da calibração C3, várias ordens de grandeza menor que o valor máximo em módulo das Tendências para as previsões que foi de -1.4457e-002 para o esforço F3 da predição da calibração C2 pela Calibração C3.

Desvio Padrão do Ajuste e Qui Quadrado Reduzido: Os valores desses dois Indicadores são os mesmos, uma vez que escolhemos a Matriz de Covariância dos valores medidos igual a identidade e não foram efetuadas iterações repetitivas. O valor máximo para esses dois Indicadores de Performance no ajuste foi de 0.0723 (esforço F3). Como não foram consideradas incertezas nos valores medidos, então o Desvio Padrão do Ajuste serve como uma estimativa de incerteza para os esforços medidos. A maior incerteza estimada não passa de uma unidade decimal do valor medido. Quanto à repetitividade, o valor desses Indicadores de Performance encontrado foi de 0.0948 no máximo, confirmando a ordem de grandeza da incerteza máxima próximo de uma unidade decimal para os esforços medidos. Bons

valores de Qui – Quadrado reduzido seriam iguais a unidade (1), o que não foi o encontrado, mesmo sendo um resultado satisfatório para o Desvio Padrão do Ajuste. Isto decorre do fato de que as incertezas escolhidas para os esforços de entrada (e leituras da células de carga) podem não condizer com a realidade (Barker *et al*, 2004). O valor de incerteza escolhido igual a 1 é muito grande para os padrões utilizados na calibração.

5. CONCLUSÕES

Com o trabalho efetuado, encontramos estimativas numéricas dos erros sistemáticos e de incertezas para uma modelagem polinomial multivariada de primeiro grau que não cruza a origem. Para determinados ensaios de rotina, os níveis numéricos aqui expressos são satisfatórios.

Contudo, as estimativas podem ser lapidadas por trabalhos futuros envolvendo incertezas e até mesmo covariâncias dos valores medidos, tal como as incertezas oriundas das calibrações do sistema de medição.

O parâmetro a_0 (tara) possui significância no modelo matemático numa abrangência de probabilidade de 95,4% , podendo então ser atribuído um valor remanescente na leitura zero das células de carga. Contudo, como exceção, já não é verdade para abrangência de probabilidade de 99,6%, o qual, e somente porém para alguns esforços, a_0 pode ser considerado uma estimativa de zero.

AGRADECIMENTOS

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq
Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial – DCTA
Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE
Instituto de Fomento e Coordenação Industrial – IFI

REFERÊNCIAS

1. BIPM – Bureau Internacional de Pesos e Medidas; IEC – Comissão Internacional de Eletrotécnica; IFCC – Federação Internacional de Química Clínica e de Laboratórios de Medicina; ISO – Organização Internacional para

Normalização; IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada; IUPAP – União Internacional de Física Pura e Aplicada. “International Vocabulary of Metrology- Basic Concepts and Associated Terms – VIM”. 3a edição. BIPM - JCGM WG2. 2008.

- Barker, R.M., Cox, M.G., Forbes, A.B., Harris P. M., “Software Support for Metrology Best Practice Guide n.º 4: Discrete Modeling and Experimental Data Analysis”, Technical report, National Physical Laboratory, Teddington, UK, 2004.
- Bevington, P. R., “Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences”, McGraw-Hill, 1969.

- Calibration Report, Micro Craft Applied Science & Engineering, MC-.36-.63-A, May 1995, CA, USA.
- HELENE, O., Método dos Mínimos Quadrados com Formalismo Matricial. 1ª edição. Brasil. Livraria da Física. 2006.
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P., “Numerical Recipes”, Cambridge University Press, 2nd ed., 1992.
- BIPM, “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements”, 1995.

ANEXO: TABELAS DE VALORES NUMÉRICOS

F1		F2			F3			F4			F5			F6		
C2	C3	C1	C2	C3												
2,38E-02	-2,33E-02	-1,74E-02	-1,71E-02	-5,33E-02	1,57E-01	2,56E-01	1,50E-01	6,00E-03	-3,68E-02	2,21E-02	-5,30E-03	1,11E-02	2,43E-02	6,25E-02	1,02E-01	8,40E-02
3,53E+00	3,54E+00	2,13E-02	1,85E-02	2,07E-02	1,85E-02	1,52E-02	1,89E-02	-3,90E-03	-6,10E-03	-4,20E-03	-1,40E-02	-1,23E-02	-1,48E-02	-1,33E-02	-9,20E-03	-1,43E-02
9,00E-03	8,20E-03	-2,30E+01	-2,30E+01	-2,30E+01	1,47E-01	1,45E-01	1,51E-01	9,81E-02	9,76E-02	9,67E-02	3,22E-01	3,16E-01	3,16E-01	2,05E-01	1,82E-01	2,01E-01
-1,71E-02	-8,80E-03	2,00E-04	-1,00E-04	2,10E-03	-2,60E+01	-2,60E+01	-2,60E+01	2,92E-01	3,01E-01	2,90E-01	3,65E-02	2,31E-02	2,90E-02	-1,88E-02	-2,75E-02	-2,31E-02
-3,70E-03	1,70E-03	-4,90E-03	-3,90E-03	-4,10E-03	1,39E-02	1,16E-02	1,56E-02	-5,71E+00	-5,71E+00	-5,71E+00	4,50E-03	3,31E-02	2,80E-02	5,50E-03	-3,00E-04	2,70E-03
-1,20E-03	3,90E-03	7,90E-03	7,60E-03	6,60E-03	5,80E-03	1,10E-03	5,80E-03	4,00E-04	2,82E-02	2,01E-02	4,65E+00	4,65E+00	4,65E+00	2,30E-03	-1,80E-03	1,00E-03
3,40E-03	3,30E-03	-3,38E+00	-3,37E+00	-3,38E+00	3,59E-02	3,41E-02	3,76E-02	-2,42E-02	-2,60E-02	-2,46E-02	1,68E-02	1,60E-02	1,42E-02	4,81E+00	4,79E+00	4,80E+00

Tabela1 - Coeficientes para estimativa dos esforços em três calibrações

Tabelas numéricas para a análise do poder de predição em condições de Repetitividade

C2	C3	C1	C2	C3												
1,35E-02	1,48E-02	6,44E-03	9,16E-03	1,12E-02	3,60E-02	8,77E-02	3,17E-02	2,22E-02	6,88E-02	4,17E-02	3,23E-02	6,25E-02	5,05E-02	8,12E-03	2,24E-02	8,89E-03
6,87E-03	1,55E-02	1,03E-02	5,32E-03	1,25E-02	5,14E-02	7,23E-02	5,30E-02	6,68E-02	2,42E-02	3,50E-02	6,20E-02	3,29E-02	3,25E-02	1,88E-02	1,17E-02	1,61E-02
1,14E-02	1,10E-02	8,92E-03	9,08E-03	8,71E-03	3,72E-02	9,48E-02	3,05E-02	4,17E-02	3,71E-02	2,21E-02	5,27E-02	3,53E-02	3,01E-02	8,79E-03	1,96E-02	8,21E-03

Tabela2 - Desvio Padrão e Qui Quadrado Reduzido do Ajuste ou da Predição

C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
-8,78E-03	-2,63E-03	2,33E-16	2,31E-03	6,45E-03	6,54E-16	-1,37E-02	7,74E-04	1,96E-16	8,88E-03	-2,53E-03	2,14E-16	-4,10E-03	-4,20E-03	-5,78E-17	-1,00E-02	-2,69E-03

a1	a2	a3	a4	a5	a6	a0	a1	a2	a3	a4	a5	a6
-3,05E-05	2,19E-07	-7,64E-07	-1,23E-07	6,55E-08	2,55E-07	5,82E-05	-3,09E-06	6,34E-09	-7,88E-08	-2,22E-09	-4,02E-09	1,83E-08
5,95E-06	-9,51E-08	-1,22E-07	2,32E-08	-5,34E-08	-5,11E-08	-3,09E-06	6,02E-07	-1,06E-08	-1,28E-08	1,83E-09	-5,37E-09	-5,20E-09
-9,51E-08	1,15E-04	-8,32E-07	-4,50E-07	1,24E-06	1,74E-05	6,34E-09	-1,06E-08	1,17E-05	-8,05E-08	-4,66E-08	1,28E-07	1,77E-06
-1,22E-07	-8,32E-07	1,46E-04	-1,53E-06	8,93E-08	-2,86E-07	-7,88E-08	-1,28E-08	-8,05E-08	1,49E-05	-1,55E-07	1,17E-08	-2,66E-08
2,32E-08	-4,50E-07	-1,53E-06	2,83E-05	1,33E-08	1,33E-07	-2,22E-09	1,83E-09	-4,66E-08	-1,55E-07	2,87E-06	1,63E-09	1,42E-08
-5,34E-08	1,24E-06	8,93E-08	1,33E-08	1,88E-05	5,50E-08	-4,02E-09	-5,37E-09	1,28E-07	1,17E-08	1,63E-09	1,91E-06	7,00E-09
-5,11E-08	1,74E-05	-2,86E-07	1,33E-07	5,50E-08	1,64E-05	1,83E-08	-5,20E-09	1,77E-06	-2,66E-08	1,42E-08	7,00E-09	1,66E-06

Matriz de Incertezas e Covariâncias nos Parâmetros para calibração C3, esforço F3

Tabela8 - Matriz de Incertezas e Covariâncias nos Parâmetros para calibração C1, esforço F2

a1	a2	a3	a4	a5	a6	a0	a1	a2	a3	a4	a5	a6
-2,53E-06	2,26E-09	-1,09E-07	1,79E-08	4,48E-09	2,33E-08	6,03E-05	-3,20E-06	2,30E-08	-8,03E-08	-1,30E-08	6,88E-09	2,68E-08
4,95E-07	-6,80E-09	-9,67E-09	1,96E-09	-4,31E-09	-2,86E-09	-3,20E-06	6,25E-07	-9,99E-09	-1,28E-08	2,43E-09	-5,62E-09	-5,37E-09
-6,80E-09	9,58E-06	-6,55E-08	-3,79E-08	1,03E-07	1,45E-06	2,30E-08	-9,99E-09	1,21E-05	-8,74E-08	-4,73E-08	1,31E-07	1,83E-06
-9,67E-09	-6,55E-08	1,22E-05	-1,30E-07	7,89E-09	-2,32E-08	-8,03E-08	-1,28E-08	-8,74E-08	1,54E-05	-1,60E-07	9,38E-09	-3,00E-08
1,96E-09	-3,79E-08	-1,30E-07	2,36E-06	-4,99E-10	1,09E-08	-1,30E-08	2,43E-09	-4,73E-08	-1,60E-07	2,97E-06	1,40E-09	1,40E-08
-4,31E-09	1,03E-07	7,89E-09	-4,99E-10	1,56E-06	4,45E-09	6,88E-09	-5,62E-09	1,31E-07	9,38E-09	1,40E-09	1,97E-06	5,78E-09
-2,86E-09	1,45E-06	-2,32E-08	1,09E-08	4,45E-09	1,36E-06	2,68E-08	-5,37E-09	1,83E-06	-3,00E-08	1,40E-08	5,78E-09	1,72E-06

Matriz de Incertezas e Covariâncias nos Parâmetros para calibração C2, esforço F2

Tabela10 - Matriz de Incertezas e Covariâncias nos Parâmetros para calibração C3, esforço F3

a1	a2	a3	a4	a5	a6
-3,05E-05	2,19E-07	-7,64E-07	-1,23E-07	6,55E-08	2,55E-07
5,95E-06	-9,51E-08	-1,22E-07	2,32E-08	-5,34E-08	-5,11E-08
-9,51E-08	1,15E-04	-8,32E-07	-4,50E-07	1,24E-06	1,74E-05
-1,22E-07	-8,32E-07	1,46E-04	-1,53E-06	8,93E-08	-2,86E-07
2,32E-08	-4,50E-07	-1,53E-06	2,83E-05	1,33E-08	1,33E-07
-5,34E-08	1,24E-06	8,93E-08	1,33E-08	1,88E-05	5,50E-08
-5,11E-08	1,74E-05	-2,86E-07	1,33E-07	5,50E-08	1,64E-05

Matriz de Incertezas e Covariâncias nos Parâmetros para calibração C3, esforço F3

a1	a2	a3	a4	a5	a6
-2,53E-06	2,26E-09	-1,09E-07	1,79E-08	4,48E-09	2,33E-08
4,95E-07	-6,80E-09	-9,67E-09	1,96E-09	-4,31E-09	-2,86E-09
-6,80E-09	9,58E-06	-6,55E-08	-3,79E-08	1,03E-07	1,45E-06
-9,67E-09	-6,55E-08	1,22E-05	-1,30E-07	7,89E-09	-2,32E-08
1,96E-09	-3,79E-08	-1,30E-07	2,36E-06	-4,99E-10	1,09E-08
-4,31E-09	1,03E-07	7,89E-09	-4,99E-10	1,56E-06	4,45E-09
-2,86E-09	1,45E-06	-2,32E-08	1,09E-08	4,45E-09	1,36E-06

Matriz de Incertezas e Covariâncias nos Parâmetros para calibração C2, esforço F2

a0	a1	a2	a3	a4	a5	a6
5,82E-05	-3,09E-06	6,34E-09	-7,88E-08	-2,22E-09	-4,02E-09	1,83E-08
-3,09E-06	6,02E-07	-1,06E-08	-1,28E-08	1,83E-09	-5,37E-09	-5,20E-09
6,34E-09	-1,06E-08	1,17E-05	-8,05E-08	-4,66E-08	1,28E-07	1,77E-06
-7,88E-08	-1,28E-08	-8,05E-08	1,49E-05	-1,55E-07	1,17E-08	-2,66E-08
-2,22E-09	1,83E-09	-4,66E-08	-1,55E-07	2,87E-06	1,63E-09	1,42E-08
-4,02E-09	-5,37E-09	1,28E-07	1,17E-08	1,63E-09	1,91E-06	7,00E-09
1,83E-08	-5,20E-09	1,77E-06	-2,66E-08	1,42E-08	7,00E-09	1,66E-06

Tabela8 - Matriz de Incertezas e Covariâncias nos Parâmetros para calibração C1, esforço F2

			7,76E-04		7,29E+00
--	--	--	----------	--	----------

a0	a1	a2	a3	a4	a5	a6
6,03E-05	-3,20E-06	2,30E-08	-8,03E-08	-1,30E-08	6,88E-09	2,68E-08
-3,20E-06	6,25E-07	-9,99E-09	-1,28E-08	2,43E-09	-5,62E-09	-5,37E-09
2,30E-08	-9,99E-09	1,21E-05	-8,74E-08	-4,73E-08	1,31E-07	1,83E-06
-8,03E-08	-1,28E-08	-8,74E-08	1,54E-05	-1,60E-07	9,38E-09	-3,00E-08
-1,30E-08	2,43E-09	-4,73E-08	-1,60E-07	2,97E-06	1,40E-09	1,40E-08
6,88E-09	-5,62E-09	1,31E-07	9,38E-09	1,40E-09	1,97E-06	5,78E-09
2,68E-08	-5,37E-09	1,83E-06	-3,00E-08	1,40E-08	5,78E-09	1,72E-06

Tabela10 - Matriz de Incertezas e Covariâncias nos Parâmetros para calibração C3, esforço F2



PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS E PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DO ÓLEO EXTRAÍDO DAS SEMENTES DE *Banisteriopsis pubipetala* (A.Juss.) Cuatrec. (MALPIGHIACEAE)



FATTY ACID PROFILE AND PHYSICAL CHEMICAL PROPERTIES OF OIL EXTRACTED FROM *Banisteriopsis pubipetala* (A.Juss.) Cuatrec. (MALPIGHIACEAE) SEEDS

PRAZERES, Raissa Mendes ¹; SANTOS, Kamylla Teixeira ²; MELO JUNIOR, Afrânio Farias de ³; OLIVEIRA, Dario Alves de ⁴; MENEZES, Elytânia Veiga ⁵; SAMPAIO-JÚNIO, José Bento. ⁶; FONSECA, Francine Souza Alves ⁷; ROYO, Vanessa de Andrade ^{8*}

^{1,2,3,4,5,7,8} Universidade Estadual de Montes Claros (UNIMONTES), Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, Campus Universitário Professor Darcy Ribeiro, Prédio 7, Sala 206, Vila Mauriceia, cep: 39401-089, Montes Claros - MG, Brasil.
(fone: +55 38 3229 8342)

⁶ Faculdade de Saúde Ibituruna, Av. Nice 99, cep 39401-089, Montes Claros - MG, Brasil.

⁷ Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Agrárias Campus Montes Claros, Universitária, cep 39404-547, Montes Claros – MG, Brasil.

* Autor correspondente
e-mail: vanroyo31@gmail.com

Received 23 September 2016; received in revised form 26 September 2016; accepted 14 October 2016

RESUMO

A espécie *Banisteriopsis pubipetala* (Malpighiaceae), ocorre no cerrado brasileiro, é uma liana apresenta frutos anemocóricos com sementes pequenas e com reservas lipídicas. São raros os estudos sobre essa espécie e a importância de investigar a composição se dá, em razão de outras espécies do mesmo gênero ser estudadas e possuem diversas atividades biológicas. Esse estudo teve como objetivo avaliar a presença de compostos voláteis nas sementes através de *Headspace*, perfil graxo por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e as propriedades físico-químicas do óleo extraído das sementes de *Banisteriopsis pubipetala*. A partir da análise cromatográfica foram identificados os ácidos graxos: palmítico, oléico, linoléico e eicosanóico. Foi constatada ausência de compostos voláteis nas sementes. As propriedades físico-químicas avaliadas foram: teor de óleo das sementes (41%), teor de umidade (4,2%), pH (5,25), cinzas (0,08% m/m), índices de acidez (1,0 mg KOH·g⁻¹), iodo (95,9 cg I₂·g⁻¹) e peróxidos (0,5 meq·kg⁻¹). Os resultados foram semelhantes aos de outras espécies da mesma família e do cerrado. Estas informações são alicerce para desenvolver pesquisas futuras, uma vez que é relevante avaliar possibilidade de bioprospecção e possível utilização industrial desse insumo, por exemplo, na indústria farmacêutica e cosmética em razão dos ácidos graxos presentes.

Palavras-chave: Cerrado, Cromatografia gasosa, Liana, Lipídios, Oleaginosas.

ABSTRACT

The species *Banisteriopsis pubipetala* (Malpighiaceae), occurs in the Brazilian cerrado, is a liana has anemochorous fruits with small seeds and lipid reserves. There are few studies on this species and the importance of investigating the composition occurs, due to other species of the same genus be studied and they have diverse biological activities. This study aimed to evaluate the presence of volatile compounds in the seeds by *Headspace*, fatty profile by gas chromatography coupled to mass spectrometry and the physicochemical properties of the oil extracted from the seeds of *Banisteriopsis pubipetala*. From the chromatographic analysis fatty acids were identified: palmitic, oleic, linoleic and eicosanoic. It has been found absence of volatile

compounds in seeds. The physicochemical properties evaluated were: seed oil content (41%), moisture content (4.2%), pH (5.25), ash (0.08% m/m), acidity index (1.0 mg KOH·g⁻¹), iodine (cg I₂·g⁻¹) and peroxides (0.5 meq·kg⁻¹). The results were similar to other species of the same family and the cerrado. This information is the foundation for developing future research, since it is relevant to assess the possibility of bioprospecting and possible industrial use of this input, for example, in the pharmaceutical and cosmetic industry because of fatty acids present.

Keywords: Cerrado, Gas Chromatography, Liana, Lipids, Oilseeds.

INTRODUÇÃO

A família Malpighiaceae encontra-se distribuída em florestas e savanas de regiões neotropicais e no Brasil é encontrada no bioma Cerrado. Compreendem plantas lenhosas, e a maioria das espécies e gêneros são consideradas lianas. Apresentam estruturas florais homogêneas e predominantemente amarelas, sem néctar, porém polinizadas por abelhas. A família encontra-se dividida em aproximadamente 1.300 espécies em 66 gêneros (Anderson e Davis, 2006; Souto et al., 2008; Vogel, 1990). Os frutos de Malpighiaceae caracterizam-se por serem secos e carnosos indeiscentes, ou secos deiscentes, glabros ou pilosos, alados ou não, e podem ser dispersos pelo vento (Anderson, 1990; Souto e Oliveira, 2005).

O gênero da família Malpighiaceae mais estudado é o *Byrsonima*, por conter o maior número de espécies, cerca de 150, e possuir atividades biológicas, entre as quais se destacam: ação antimicrobiana, principalmente para uso em doenças gastrintestinais e de pele, atividade anti-inflamatória tópica e antiasmática (Guilhon-Simplicio e Pereira, 2011; Souto e Oliveira, 2012). Destacam-se outras espécies dessa família como a *Malpighia glabra*, conhecida popularmente como acerola, que contem altos níveis de vitamina C e as sementes são ricas em lipídeos (Egydio e Santos, 2012).

No gênero *Banisteriopsis* a espécie mais conhecida é a *Banisteriopsis caapi*, liana que possui compostos alucinógenos e a partir de seu extrato é produzido uma bebida chamada Ayahuasca, que é utilizada por indígenas e grupos religiosos em rituais e para o tratamento do alcoolismo. Estudos comprovaram que essa bebida pode atuar na angiogênese, apoptose e metabolismo celular. Além disso, existem evidências do seu uso no tratamento do alcoolismo e da dependência de drogas como a cocaína. No entanto, há consenso que mais

estudos são necessários (Schwarz et al., 2003; Schenberg, 2013; Denis, 2004; McKenna, 2004).

A *Banisteriopsis pubipetala* é uma liana que pode medir até um metro e meio de altura, com florescimento no mês de setembro e frutificação a partir de novembro. No Brasil é frequentemente encontrada em matas e cerrados da Cadeia do Espinhaço e Planalto Central (Mamede, 2014).

A maioria dos estudos com espécies da família Malpighiaceae possuem enfoque em suas atividades farmacológicas, como exemplo da *Byrsonima* genus, para qual foi relatada atividade anti-inflamatória, antitumoral e anti-hiperlipidêmica do extrato bruto, além de apontar baixa toxicidade para algumas espécies desse gênero como por exemplo *B. crassa* e *B. crassifolia* (Guilhon-Simplicio e Pereira, 2011). Há poucos trabalhos com sementes das espécies dessa família o que justifica o interesse em avaliar potencial oleaginoso, haja vista já ter sido indicada presença de ácidos graxos em sementes dessa família (Egydio e Santos, 2012; Pinho et al., 2009; Souto e Oliveira, 2005).

Óleos podem ser extraídos de sementes e são insumos relevantes para indústria cosmética e alimentícia (Ferrari et al., 2005). Consistem em produtos formados por triacilgliceróis, nos quais os ácidos graxos possuem cadeias com 8 a 24 átomos de carbono e diferentes graus de insaturações (Neto et al., 2000; Jorge, 2009; Pupa, 2004). A pesquisa de novas oleaginosas, incluindo as da família Malpighiaceae, pode levar ao desenvolvimento de insumos oleosos com potencial para a utilização em indústrias de vários ramos.

Portanto é importante investigar composição e propriedades do óleo extraído das sementes de *B. pubipetala*. Assim o objetivo deste trabalho foi avaliar: os compostos voláteis das sementes, perfil de ácidos graxos e as propriedades físico-químicas do óleo extraído das sementes de *B. pubipetala*.

MATERIAL E MÉTODOS

O material vegetal foi obtido entre os meses de setembro a novembro nos anos de 2014 e 2015, no município de Montes Claros - MG, sob as coordenadas de latitude: 16°36'7,6"S, longitude 43°55'11,6"O, e altitude 798 metros. Foram coletados frutos de dez indivíduos, em seguida foram levados ao Laboratório de Bioprospecção e Recursos Genéticos da Universidade Estadual de Montes Claros (UNIMONTES) e permaneceram em geladeira entre 2 °C e 8 °C até a retirada das sementes. A exsicata do material foi depositada no herbário sob *voucher* de número 4033 – Herbário Montes Claros - HMC.

Para extração do óleo fixo, as sementes foram secas em estufa a 105 °C por 24 horas. As sementes foram maceradas e distribuídas em amostras com massas que variaram de 0,5 a 5,0 gramas. A extração seguiu metodologia de extração de gordura do tipo Goldfish (Detmann *et al.*, 2012). Os resultados foram analisados no programa R® (versão 3.1.2) aplicando modelo linear generalizado e análise de Deviance.

As análises de: pH, índice de acidez, índice de acidez em ácido oléico e cinzas foram realizadas segundo metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). O valor de peróxidos e o cálculo do valor de iodo foi realizado seguindo metodologia da *American Oil Chemists Society* (AOCS). A análise de cromatografia foi realizada conforme (Adams, 2007).

2.1. Derivatização

Para identificação dos ácidos graxos do óleo da *B. pubipetala* inicialmente a amostra foi derivatizada segundo Adams, 2007. Foi adicionado a 20 mg óleo, 5 mL de solução de KOH em metanol (0,5 mol·L⁻¹) sob refluxo (88 °C) e agitação constante por uma hora. Em seguida, foram adicionados 2 mL de HCl/metanol (4:1 V/V), e levado a refluxo por 30 minutos. Após atingir temperatura ambiente, foi adicionado 5 mL de água destilada, 15 mL de CH₂Cl₂ (em três alíquotas de 5 mL). O Na₂SO₄ foi adicionado à fase orgânica que foi filtrada e solvente evaporado à ± 65 °C. Posteriormente o material foi ressolubilizado com CH₂Cl₂, transferido em frasco de vidro âmbar, previamente pesado, até evaporação espontânea do solvente e o rendimento final foi calculado.

2.2. Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massas (CG-EM)

As amostras de óleo derivatizadas foram diluídas em diclorometano (1mg·mL⁻¹), transferidas para vials (2 mL) e analisadas individualmente por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). Foi utilizado cromatógrafo a gás (7890A, Agilent Technologies) acoplado ao espectrômetro de massas (MS 5975C, Agilent Technologies) dotado de coluna capilar de sílica fundida HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e hélio (99,9999% de pureza) como gás de arraste (fluxo 1,8 mL·min⁻¹). A temperatura de injeção foi 220 °C, taxa de split 1:10, temperatura inicial da coluna foi de 160 °C (2 minutos) com incremento 2 °C por minuto até 200 °C e uma taxa de 10 °C por minuto até 240°C. O sistema foi operado no modo *full scan* (monitoramento) com impacto eletrônico (70 eV), com de massa faixa de 45 a 550 (m/z). Os dados foram analisados através do software MSD Chemstation com a biblioteca (*National Institute of Standards and Technology*, NIST 2009).

2.3. Análise dos Voláteis por *Headspace Estático*

Sementes da *B. pubipetala* foram colocadas em frascos de vidro (20 mL) para headspace, inseridos num amostrador automático (HS Combi – PAL), homogeneizadas 500 RPM e incubadas a 75 °C por 5 minutos. O volume de injeção do headspace foi de 1000 µL, com temperatura da seringa 75 °C, velocidade de agitação. Foi utilizado cromatógrafo a gás (7890A, Agilent Technologies) acoplado ao espectrômetro de massas (MS 5975C, Agilent Technologies) dotado de coluna capilar de sílica fundida HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e hélio (99,9999% de pureza) como gás de arraste (fluxo 1,0 mL·min⁻¹). A temperatura inicial da coluna foi de 35 °C (2 minutos) com incremento 2 °C até 80°C, posteriormente de 4°C por minuto até 150°C, ficando 1 minuto a 300°C no final da corrida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Conforme observado na figura 1 o rendimento da extração do óleo das sementes de *Banisteriopsis pubipetala* apresentou valores significativos (p<0,001). A quantidade de amostra

utilizada para extração teve efeito positivo sobre a quantidade de óleo produzido, e a produção de óleo por miligrama de amostra foi de aproximadamente 0,421 mL segundo a equação da reta determinada por $y = 0,421x - 0,023$ e apresentou $R^2 = 0,972$.

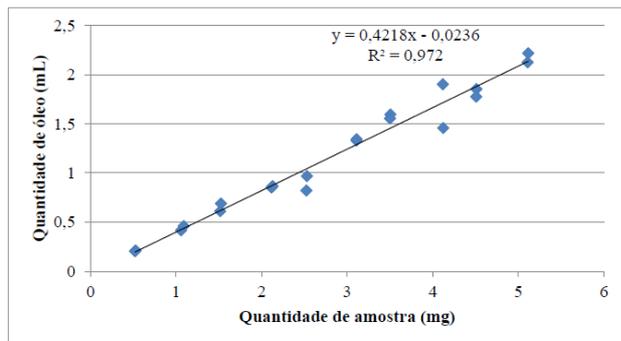


Figura 1. Quantidade de óleo versus massa de amostra.

A massa de amostra utilizada não afetou o teor de óleo produzido ($p = 0,463$) (Figura 2). O teor médio de óleo obtido foi 40,9% (Tabela 1), valor próximo ao relatado para sementes da mesma espécie provenientes da região do semi-árido nordestino do Brasil (43,5%) e mais elevado do que o *Barnebya harleyi* (31,9%), cujas extrações ocorreram por soxlet (Pinho *et al.*, 2009).

A análise cromatográfica indicou prevalência de ácidos graxos insaturados no óleo das sementes de *B. pubipetala*. Foram identificados os ácidos linoléico (C18:2), Oléico (C18:1) e eicosenóico (C20:1), apresentou também o ácido palmítico (C16:0), que é saturado (Figura 3). Perfil graxo semelhante ao óleo das sementes de *Malpighia glabra*, espécie também pertencente à família Malpighiaceae, e que também tem estes quatro ácidos como componentes (Egydio, 2012).

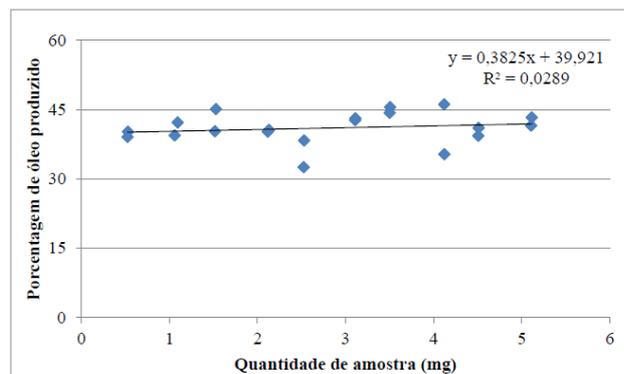


Figura 2. Teor de óleo versus massa de amostra.

O ácido linoléico foi encontrado em maior quantidade (39,2%), o segundo ácido mais prevalente foi o oléico (32,6%), o terceiro foi o palmítico (25,7%), o eicosanóico foi detectado em pequena quantidade (0,6%) conforme pode ser observado na Figura 3.

O ácido linoléico também foi o ácido graxo mais encontrado no óleo de *B. pubipetala* coletada no nordeste brasileiro (42,8%) resultado próximo ao encontrado neste trabalho (39,2%) (Pinho *et al.*, 2009). O óleo de *Barnebya harleyi*, que também pertence à família Malpighiaceae, tem o ácido linoléico como componente mais abundante, correspondendo a 31,9% dos ácidos graxos (Pinho *et al.*, 2009). O óleo de sementes de *Passiflora cincinnata* (maracujá), também tem predominância do ácido linoléico (74,3%) (Lopes *et al.*, 2010).

O ácido linoléico é o mais prevalente em muitos óleos como: girassol, amendoim e soja. Estão presentes também em nozes, sementes, carnes e ovos (Jorge, 2009; Whelan e Fritsche, 2013), é um ácido para o qual não há síntese endógena no organismo humano (Harris *et al.*, 2009). Evidências científicas mostram que o aumento da oferta de ácidos graxos insaturados, principalmente os ácidos graxos poliinsaturados, pode ser necessário para diminuir o risco de doença cardíaca coronariana (Roche, 1999).

O segundo ácido graxo mais encontrado no óleo das sementes de *B. pubipetala* foi o oléico (32,6%). O consumo desse ácido é associado à menor risco de desenvolvimento de patologias cardiovasculares e tumorais, devido modulação exercida sobre as membranas e nas funções celulares, como permeabilidade e fluidez da membrana, exo e endocitose, divisão celular,

controle da pressão arterial e efeito antitumoral. Este composto pode ser adquirido pela dieta, no entanto o organismo tem capacidade de sintetizá-lo a partir de outros componentes graxos (Funari *et al.*, 2003; Asif, 2011).

A *B. pubipetala* apresentou os ácidos linoléico (39,2%) e oléico (32,6%), há evidências de que o consumo desses ácidos contribuem para a saúde humana ao prevenir doenças cardiovasculares, inflamatórias, cânceres e artrite reumatóide (Asif, 2011).

O ácido eicosanóico foi identificado em menor proporção no óleo da *B. pubipetala* (0,6%), mas pode ser visto em teores significativos no óleo das sementes de *Anadenanthera colubrina* (Mimosaceae) e no óleo bruto do amendoim numa concentração de 1,4% (Salatino, 1996; Pighinelli *et al.*, 2008).

O terceiro ácido mais encontrado foi o palmítico (25,7%), sendo o único de cadeia saturada detectado nessa análise cromatográfica. Esse ácido mantém-se no estado sólido em temperatura ambiente, e por ter maior ponto de fusão e ser saturado apresenta maior estabilidade à rancidez oxidativa (Vianni e Braz-Filho, 1996). Este ácido é um componente da pele, que com as ceramidas e o colesterol forma uma barreira de proteção que impede a penetração de substâncias (Callegari *et al.*, 2015).

Os ácidos palmítico e oléico estão presentes na amêndoa de *Caryocar brasiliense* (pequi), que também é característico do cerrado brasileiro, em proporções praticamente iguais, 43,7% e 43,5% (Lima *et al.*, 2007). Já no óleo da *B. pubipetala* estes ácidos apareceram nas proporções: 25,7% e 32,6% respectivamente.

Utilizando a técnica de *headspace* não foi possível encontrar nenhum composto volátil nas sementes de *B. pubipetala* (Figura 4), sendo que antes de 5 minutos foram detectados apenas os gases atmosféricos e a amostra 1' é repetição da amostra 1.

Estudos realizados com a espécie *Byrsonima crassifolia* (murici) também pertencente à família Malpighiaceae, apresentou pequenas quantidades dos ácidos butanóico e hexanóico no óleo bruto extraído das sementes, estes ácidos foram os responsáveis pelo aroma de queijo rançoso presente no óleo; porém estes mesmos ácidos também não foram vistos nas

sementes maduras do murici (Rezende e Fraga, 2003).

Para análise do teor de umidade, determinado a 105° C, as sementes de *B. pubipetala* apresentam aproximadamente o percentual de 4,2% (Tabela 2). Esse valor é alto se comparado com o óleo da amêndoa de macaúba (0,27%)(Souza *et al.*, 2013), no entanto foi um valor inferior ao relatado para soja (13,4%) (Amaral e Baudet, 1983) e pinhão manso (6,5%) (Souza *et al.*, 2009).

Tabela 2. Análise físico-química do óleo da *B. pubipetala*

Análise	Valor médio (DP)
Teor de umidade (%)	4,2 (± 0,100)
pH	5,253 (± 0,344)
Acidez ácido oléico (%m/m)	0,543 (± 0,021)
Índice acidez (mg KOH·g ⁻¹)	1,081 (± 0,041)
Índice iodo (cg I ₂ ·100 g ⁻¹)	95,9
Índice peróxidos (meq·kg ⁻¹)	0,590 (± 0,002)
Teor de cinzas (%m/m)	0,083 (± 0,006)

Nota: DP – Desvio padrão.

Conforme pode ser verificado na tabela 2 o pH do óleo obteve valor médio de 5,25 que é próximo ao relatado para araticum e lobeira que apresentaram pH 5,7 e *Acrocomia aculeata* (Macaúba) com valor em torno de 5,48. No entanto, foi inferior ao valor relatado para o óleo de soja (6,12). E superior ao do óleo do *Byrsonima verbascifolia* (murici-passa) (3,3), espécie da mesma família da *B. pubipetala* (Roesler *et al.*, 2007; Mooz *et al.*, 2012; Villaça *et al.*, 1999; Guimarães e Silva, 2008).

A acidez em ácido oléico do óleo da *B. pubipetala* foi 0,5% (Tabela 2), valor semelhante ao mencionado para o óleo de soja (0,5%) e inferior ao relatado para os óleos de pequi (0,6%), de murici (*Byrsonima crassifolia*) com valores variando entre 0,8% e 2,0% e de maracujá (1,34%) (Greggio e Bonini, 2014; Aquino *et al.*, 2009; Ferrari *et al.*, 2004; Belisário e Coneglian, 2013).

O índice de iodo para o óleo das sementes de *B. pubipetala* foi 95,9 cg I₂·g⁻¹ de óleo (Tabela 2). Valor inferior ao relatado para o óleo das sementes de maracujá (136,5 cg I₂·g⁻¹ de óleo) (Ferrari *et al.*, 2004). Está diferença se deve a menor quantidade de ácidos graxos insaturados no óleo das sementes de *B. pubipetala* quando comparado ao quantitativo desse tipo de ácido no óleo das semente de

maracujá, pois esse parâmetro está ligado ao grau de insaturação presente no óleo. Desta forma quanto maior a presença de ácidos graxos insaturados no óleo maior será o teor de iodo (AOCS, 1990; Toscano *et al.*, 2012).

O valor de peróxidos do óleo de foi $0,590 \text{ meq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tabela 2). Valor que é inferior ao relatado para os óleos: de amendoim ($1,20 \text{ meq}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Pighinelli *et al.*, 2008), de semente de maracujá ($4,7 \text{ meq}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Ferrari *et al.*, 2004). O índice de peróxidos está relacionado ao estado de conservação do óleo (AOCS, 1990).

As cinzas obtidas por incineração foram $0,08\% \text{ m/m}$ (Tabela 2). Esse valor superior ao relatado para os óleos de babaçu ($0,03\%$), dendê ($0,01\%$) e pequi ($0,01\%$) (Neto *et al.*, 2000). Portanto o óleo das sementes de *B. pubipetala* possui maior quantidade de materiais inorgânicos do que os óleos acima mencionados.

Com relação ao uso medicinal do óleo de algumas espécies da família Malpighiaceae, ainda faz-se necessários maiores pesquisas, mas, há relatos que o fruto da *Byrsonima intermedia* (murici-pequeno), possui propriedade adstringente e é um laxante brando (Souto e Oliveira, 2005). O óleo extraído das sementes de *Malpighia glabra* (acerola) tem ácidos graxos essenciais; substâncias que enriquecem o nível energético dos alimentos, melhora a palatabilidade e aumenta a absorção de vitaminas lipossolúveis (Egydio e Santos, 2012; Pupa, 2004). Há relatos ainda de atividade farmacológica na *Byrsonima genus*, para qual foi retratada atividade anti-inflamatória, antitumoral e anti-hiperlipidêmica do extrato bruto, e relatado baixa toxicidade de algumas espécies desse gênero como por exemplo *B. crassa* e *B. crassifolia* (Guilhon-Simplicio e Pereira, 2011; Oliveira, 2011). Desta forma é importante desenvolver trabalhos para pesquisa de compostos com atividade biológica no óleo das sementes de *B. pubipetala*.

CONCLUSÕES

O percentual de óleo encontra-se de acordo com diversas espécies encontradas no cerrado, onde a cromatografia revelou predominância de ácidos graxos insaturados, que podem ser aproveitados na alimentação humana ou animal e na indústria de cosméticos, além do óleo apresentar características físico-

químicas semelhantes a de outros óleos utilizados com diferentes propósitos. No entanto, mais estudos devem ser realizados com o propósito de definir a possibilidade da utilização do óleo da *B. pubipetala* para fins alimentícios, medicinais ou cosméticos, levando em consideração a necessidade da realização de testes de toxicidade para essa espécie.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia da UNIMONTES, aos laboratórios de Bioprospecção e Recursos Genéticos e laboratório de Química de Produtos Naturais, laboratório de Genética da Conservação, e ao laboratório de Química e Cromatografia do Instituto de Ciências Agrárias da UFMG (ICA-UFMG) campus Montes Claros - MG, na pessoa do professor Dr. Flaviano Oliveira, pelas análises que foram realizadas, e à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG pelo incentivo.

REFERÊNCIAS:

1. American Oil Chemists' Society. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society. 4ed. Champaign: A.O.C.S., 1990.
2. Amaral, A.S.; Baudet, L.M. *Rev Bras Sementes*, 1983, 5, 25.
3. Anderson, W.R.; Davis C.C. *Harvard Papers in Botany*, 2006, 11, 1.
4. Anderson, W.R. *Memoirs Of the New York Botanical Garden*, 1990, 64, 210.
5. Aquino, L.P.; Ferrua, F.Q.; Borges, S.V.; Antoniassi, R.; Correa, J.L.G.; Cirillo, M.A. *Food Sci Technol*, 2009, 29, 354.
6. Asif, M. *Oriental Pharmacy & Experimental Medicine*, 2011, 11, 51.
7. Belisário, C.M.; Coneglian, R.C.C. *Global Science and Technology*, 2013, 6, 2.
8. Callegari, F.C.; Cren, E.C.; Andrade, M.H.C. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 2015, 1, 7666.
9. Dennis, J.M. *Pharmacology & Therapeutics*, 2004, 102, 111.
10. Detmann, E.; Souza, M.A.; Valadares Filho, S.C.; Queiroz, A.C.; Berchielli, T.T.; Saliba, E.O.S.; Azevedo, J. *Suprema*, 2012.
11. Egydio, A.P.M. *Bol. Bot. Univ. São Paulo*,

- 2012, 30, 5.
12. Egydio, A.P.M.; Santos, D.Y.A. *Bol. Bot. Univ. São Paulo*, **2012**, 30, 1.
 13. Ferrari, R.A.; Colussi, F.; Ayub, R.A. *Rev Bras fruticul*, **2004**, 26, 101.
 14. Ferrari, R.A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A. *Quím. Nova*, **2005**, 28, 19.
 15. Funari, S.S.; Barceló, F.; Escribá, P.V. *J lipid res*, **2003**, 44, 567.
 16. Greggio, E.A.; Bonini, E.A. *Rev Agronegócio e Meio Ambiente*, **2014**, 7, 645.
 17. Guimarães, M.M.; Silva, M.S. *Cienc Tecnologia de Alimentos*, **2008**, 28, 817.
 18. Guilhon-Simplicio, F.; Pereira, M.M. *Quím. Nova* [online], **2011**, 34, 1032.
 19. Harris, W.S.; Mozaffarian, D.; Rimm, E.; Kris-Etherton, P.; Rudel, L.L.; Appel, L.J.; Sacks, F. *Circulation*, **2009**, 119, 902. <http://dx.doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.108.191627>.
 20. Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos - 1ª Edição Digital. 2008. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=0&func=select&id=1&orderby=1&page=1>. Acesso em 15 de junho de 2014.
 21. Jorge, N. *Cultura Acadêmica: São Paulo*, 2009.
 22. Lima, A.D.; Silva, A.D.O.; Trindade, R.A.; Torres, R.P.; Mancini-Filho, J. *Rev Bras Fruticultura*, **2007**, 29, 695.
 23. Lopes, R.M.; Sevilha, A.C.; Faleiro, F.G.; Silva, D.B.; Vieira, R.F.; Agostini-Costa, T.D.S. *Rev Bras Fruticultura*, **2010**, 32, 498.
 24. Mamede, M.C.H.. *Bol. Bot. Univ. São Paulo*, **2014**, 22, 291.
 25. Mooz, E.D.; Castelucci, A.C.L.; Spoto, M.H.F. *Rev Bras Pesq Alimen*, **2012**, 3, 86.
 26. Neto, P.R.C.; Rossi, L.F.; Zagonel, G.F.; Ramos, L.P. *Quím. Nova*, **2000**, 23, 531.
 27. Oliveira, D.L. *Estudos*, **2011**, 38, 301.
 28. Pighinelli, A.L.M.T.; Park, K.J.; Rauen, A.M.; Bevilaqua, G.; Guillaumon-Filho, J.A. *Cienc Tecnol Alimen*, **2008**, 28, 66.
 29. Pinho, R.S.; Oliveira, A.F.M.; Silva, S.I. *Bioresource Technol*, **2009**, 100, 6114.
 30. Pupa, J.M.R. *Rev Eletr Nutritime*, **2004**, 1, 69.
 31. Rezende, C.M.; Fraga, S.R.G. *J. Braz. Chem. Soc.* [online], **2003**, 14, 425. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532003000300014>.
 32. Roche, H.M. *Proceedings of the Nutrition Society*, **1999**, 58, 397. <http://dx.doi.org/10.1017/S002966519900052X>.
 33. Roesler, R.; Malta, L.G.; Carrasco, L.C.; Holanda, R.B.; Sousa, C.A.S.; Pastore, G.M. *Cienc Tecnol Alimen*, **2007**, 27, 53.
 34. Salatino, A. *Sitientibus*, **1996**, 15, 201.
 35. Schenberg, E. E. *SAGE Open Medicine*, **2013**, 1, 2050312113508389.
 36. Schwarz, M.J.; Houghton, P.J.; Rose, S.; Jenner, P.; Lees, A.D. *Pharmacology Biochemistry and Behavior*, **2003**, 75, 627.
 37. Souto, L.S.; Oliveira, D.M.T. *Revista Brasileira de Botânica*, **2005**, 28, 697.
 38. Souto, L.S.; Oliveira, D.M.T. *Acta Bot. Bras.* [online], **2008**, 22, 733.
 39. Souto, L.S.; Oliveira, D.M.T. *Acta Bot. Bras.* [online], **2012**, 26, 527.
 40. Souza, F.G.; Rodrigues, F.M.; Rodrigues, L.G.S.M. *Enciclopédia Biosfera*, **2013**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, 9, 1188.
 41. Souza, A.D.V.; Fávaro, S.P.; Ítavo, L.C.V.; Roscoe, R. *Pesq. agropec. bras., Brasília*, **2009**, 44, 1328.
 42. Toscano, G.; Riva, G.; Pedretti, E.F.; Duca, D. *Biomass and bioenergy*,



TROCA IÔNICA DE TÁLIO (I) E CÉSIO NA DROGA “FERROCINUM” E EM UM MATERIAL COMPOSTO BASEADO EM “FERROCINUM”



THALLIUM (I) AND CAESIUM ION EXCHANGE ON THE “FERROCINUM” DRUG AND ON THE COMPOSITE MATERIAL BASED ON “FERROCINUM”

ОБМЕН ИОНОВ ТАЛЛИЯ (I) И ЦЕЗИЯ НА ПРЕПАРАТЕ «ФЕРРОЦИН» И КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ НА ЕГО ОСНОВЕ

BULATOVA Margarita. A.^{1*}, SINIAKOVA Maria. A.²

^{1,2} Saint Petersburg State University; Saint Petersburg, Russian Federation
(phone: +7963322 92 99)

* Corresponding author: Siniakova Maria
e-mail: kambio18@gmail.com

Received 20 September 2016; received in revised form 26 November 2016; accepted 05 December 2016

RESUMO

Foi determinado que o fármaco "Ferrocinum" e o material compósito à base de ferrocinum extraem com eficiência íons de tálio (I) e céσιο. Foi apresentada a dependência da capacidade de troca de íons extraídos da em solução concentrada.

Palavras-chave: *Troca iônica, Tálio, Materiais compósitos.*

ABSTRACT

It was determined that the drug "Ferrocinum" and the ferrocinum-based composite material efficiently extract ions of thallium (I) and caesium. The dependence of the exchange capacity from the extracted ions concentration in solution is presented.

Keywords: *Ion Exchange, Thallium, Composite materials.*

АННОТАЦИЯ

Было установлено, что с помощью препаратов на основе композиционного материала "Ferrocinum" и ferrocinum можно эффективно извлекать ионы таллия (I) и цезия. В статье представлена зависимость обменной емкости из экстрагированной концентрации ионов в растворе.

Ключевые слова: *Ионный Обмен, Таллий, Композиционные Материалы*

INTRODUCTION

Currently, the use of synthetic organic ionites commonly called ion exchange resins far exceeds the scale of the inorganic ionites use. However comparing to organic ion exchangers the inorganic ones have their peculiar features such as a large variety of composition (and consequently a wide variety of selectivity types), more rigid structure, higher radiation and thermal stability. These features provide the inorganic ionites with a high interest of researchers (Nicol'skiy & Romankov (Eds), 1982; Clearfielda, 2000) and certain application areas. In particular, inorganic ion exchangers are used in medicine (Nicol'skiy & Romankov (Eds), 1982; Belinskaya, 2000; Pharmacopeia article, 1978) where they allow to efficiently remove toxicants from biological environments.

Ferrocyanides are the inorganic ion exchangers of high interest. Ferrocyanides are the substances whose anionic polymeric frame $[MFeII(CN)6](4-ZM^+)$ (where M is Fe, Zn, Co, Ni, Cu, Cd, etc.; ZM^+ is the charge of a metal) is built of alternating $FeII$ and $M ZM^+$ situated in the lattice sites and connected with CN-bridges (Fig. 1). The medicinal product "Ferrocinum" is among ferrocyanides. "Ferrocinum" is suitable for the first aid and further treatment of intoxications with caesium-137 and rubidium-87 radioisotopes and the uranium fission products containing these isotopes (Romankov, 1982; Pharmacopeia article, 1978). It was actively used in the Chernobyl accident affected areas for the removal of radionuclides and heavy metals from organisms of people, pets and farm animals (Belinskaya, 2000).

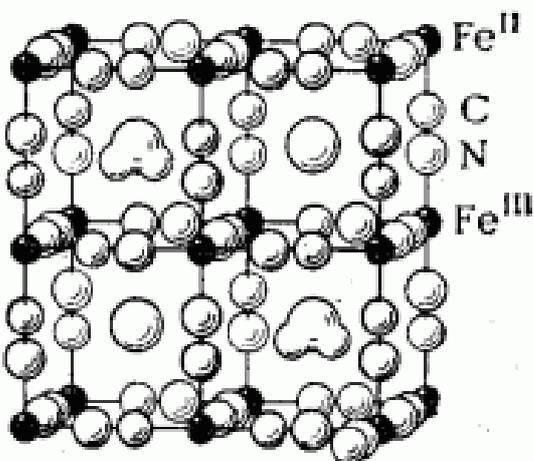


Figure 1. The structure of Berlin blue (ferric ferrocyanide).

In June 2004, the head of the Laboratory of Ion Exchange of Saint Petersburg State University N. S. Grigorova handed over 8 kg of the "Ferrocinum" medicinal preparation to the Military Therapy Clinic of the Saint Petersburg Military Medical Academy to give a course of detoxication treatment for twenty-seven soldiers who were poisoned by thallium salts. The treatment was successful (Bobovitch, 2004).

The powdered forms of inorganic ion exchangers are suitable only for oral administration. Neither powder nor granules of irregular form are not suitable for the hemosorption and hemodialysis processes because they create too high impedance during dynamic use, injure the corpuscles of blood and other biological fluids, and are easily peptized (Tananaev *et al.*, 1971). To circumvent these shortcomings, one can use composite materials consisting of an inorganic ion exchanger and an organic polymeric binder (Kolodezeva, 2010a, 2010b). These materials are notable for their plasticity and can be formed as membranes, granules, particles of various sizes and shapes. Previous investigations allowed to establish the optimal ratio between the amounts of an ionite and a binder (Kolodezeva, 2010a, 2010b).

THE INVESTIGATION PURPOSE, OBJECTS, AND METHODS

The work purpose was to determine the correlation between the quantity of absorbed ions and ions in solution for the case of thallium and caesium ions being adsorbed on the drug "Ferrocinum" and a composite material. The latter consisted of "Ferrocinum" and the organic fluoropolymer "F-26" (polytetrafluoroethylene (PTFE)) which were taken in the ratio of 3:2 by weight. The investigations were carried out in static conditions: the weighted samples of the ion exchanger and the composite material were placed in contact with aqueous solutions of $TiNO_3$ and $CsCl$ having different concentrations; after a certain while the filtrate was separated from the solid phase. The content of metals ions was determined in the filtrate and the ion exchanger exchange capacity G (mEq/g) was calculated according to Equation 1.

$$G = (C_{init} - C^*) \cdot V / m \quad (Eq.1)$$

where C_{init} and C^* are the concentrations of Me^+ in the solution before and after contact with the ion exchanger correspondingly (mEq/cm^3); V is the solution volume (cm^3); m is the mass of the ion exchanger (g).

The distribution coefficient KD (cm^3/g) was also calculated according to Eq. 2.

$$KD = G / C^* \quad (Eq.2)$$

The "Ferrocium" weighted amount was 0.5 g and the composite material one was 0.83 g. In the latter case, the amount of the exchanger itself was also 0.5 g while the remainder (0.33 g) is accounted for the polymer. The contact time was 7 days (168 hours) as the previous investigations have shown that this period can be considered to be sufficient to achieve the steady state. The initial concentrations of salts ranged from 0.01 to 0.23 mEq/cm^3 .

The thallium ions concentration was determined by the atomic-emission analysis using the "AAS-1N" spectrophotometer and by the x-ray fluorescence analysis using the "EDX - 800P" spectrometer (purchased from "Shimadzu") in the Saint Petersburg State University Resource Centre "Methods of the substance composition analysis". The atomic-emission analysis method was used to determine the caesium concentration.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Experiments performed with the drug "Ferrocium" showed that with the increase of the initial $TiNO_3$ solution concentration the resulting exchange capacity and the equilibrium Ti^+ concentration also increased. The dependence of G from S^* has a peculiar look and reaches rather high values (Fig. 2). However these values are consistent with the available literature data (Tananaev *et al.*, 1971). The results obtained for the contact of $CsCl$ solutions and the ionite were of a similar character but the higher values of capacity and distribution coefficients were achieved (Figs. 2 and 3).

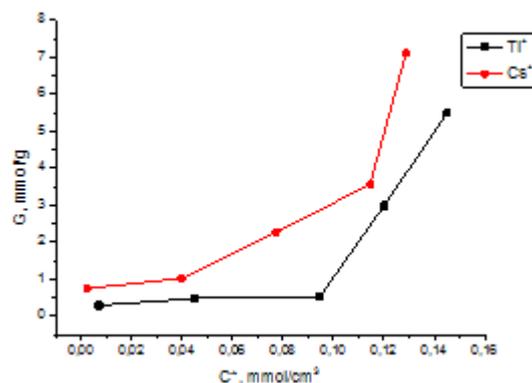


Figure 2. The dependence of the exchange capacity from the Me^+ equilibrium concentration for "Ferrocium".

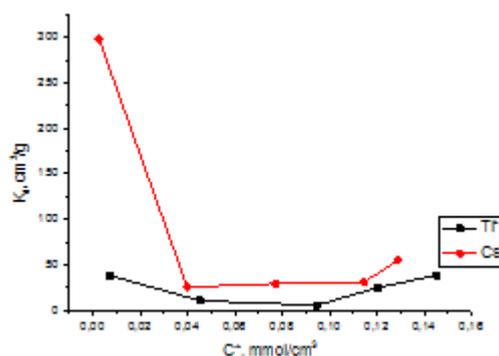


Figure 3. The dependence of the distribution coefficient from the Me^+ equilibrium concentration for "Ferrocium".

In the case of the composite material, the values of the exchange capacity and of the distribution coefficients are decreased comparing to "Ferrocium" but the type of the dependence is retained (Figs. 4 and 5). The absorption of thallium ions is significantly reduced (especially in the area of relatively high concentrations) while the absorption of caesium ions reduces considerably less. The obtained capacity values in the case of caesium ion for the initial "Ferrocium" ionite and for the ferrocium-based composite are often comparable (Figs. 6 and 7).

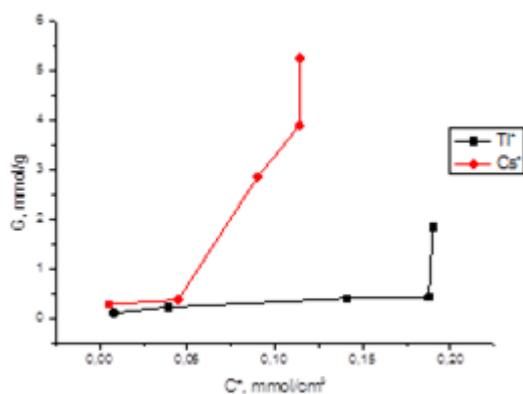


Figure 4. The dependence of the exchange capacity from the Me^+ equilibrium concentration for the composite material.

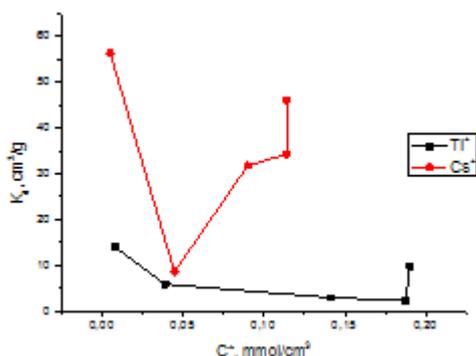


Figure 5. The dependence of the distribution coefficient from the Me^+ equilibrium concentration for the composite material.

It is worth mentioning that in all the cases considered, the dependences of K_d from the equilibrium concentrations are of extreme character: initially they decline and then begin to increase.

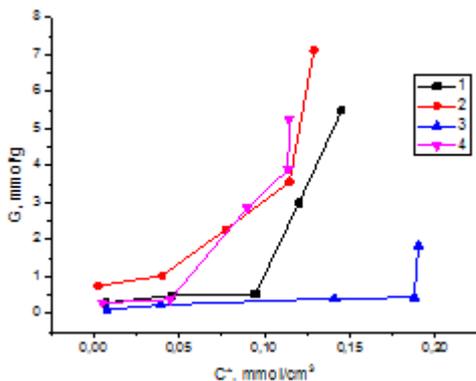


Figure 6. The dependence of the exchange capacity from the Me^+ equilibrium concentration:

1 and 2 are Tl^+ and Cs^+ absorbed on "Ferrocium"; 3 and 4 are Tl^+ and Cs^+ absorbed on the composite material.

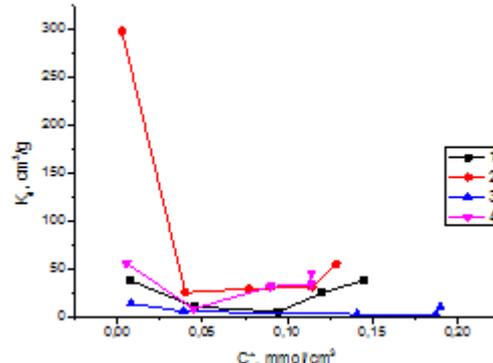


Figure 7. The dependence of the distribution coefficient from the Me^+ equilibrium concentration: 1 and 2 are Tl^+ and Cs^+ absorbed on "Ferrocium"; 3 and 4 are Tl^+ and Cs^+ absorbed on the composite material.

The observed effects are apparently connected with the following two aspects.

1. The first aspect relates to the changes of the ion exchanger structure. The fluoropolymer "F-26" does not possess ion-exchange properties (Pachkovet al., 1970) but its presence in the composite hampers the movement of ions. In addition, "F-26" is more hydrophobic than "Ferrocium".

2. The second aspect relates to the size and the hydration degree of Tl^+ and Cs^+ ions. The crystallographic radius is 0.149 nm for Tl^+ and 0.165 nm for Cs^+ (Nikol'skiy(Ed), 1982) but thallium is more hydrated in aqueous solutions. As a consequence, it is the Tl^+ ion that must experience great difficulties when switching from "Ferrocium" to the composite material owing to both the steric reasons and the increasing hydrophobicity of the phase.

CONCLUSIONS

1. The composite material consisting of the inorganic ion exchanger "Ferrocium" and the organic fluoropolymer is able to absorb Tl^+ and Cs^+ ions from aqueous solutions of their salts.

2. The composite material shows in general a smaller exchange capacity than the original ion exchanger.

3. The capacity change is more pronounced for Tl^+ adsorption than for Cs^+ adsorption. Apparently this is connected with the ion exchanger structural features and with the state of both ions in solution.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was supported by the Saint Petersburg State University grant (No 12.0.16.2010).

REFERENCES

1. Belinskaya F. A. Ion exchangers and ion exchanging processes in nature, science, technology. Ion exchange and ionometry. Saint-Petersburg: publishing house SPbGU, **2000**. Issue 10, 7 -49.
2. Bobovitch A. Komsomolskaya pravda, Issue 14.07.**2004**.
3. Clearfield A. Solvent extraction and ion exchange, **2000**. V. 18, 655 – 678.
4. Kolodezeva N. S., Grigorova N. S., Ivanova-Pavlova O. S., Karmanova L. A., Siniakova M. A. Ecological chemistry, **2010a**. Vol. 19. Issue 1, 49 -57.
5. Kolodezeva N. S., Grigorova N. S., Karmanova L. A., Siniakova M. A. Sorption and chromatographic processes, **2010b**. Vol. 10. Issue 4, 543 – 555.
6. Nikol'skiy B. P. (Ed). The chemist's companion. Moscow-Leningrad: Khimiya, **1982**.
7. Nikol'skiy B. P. and Romankov P. G. (Eds.) Ion exchangers in chemical technology. Leningrad: Khimiya, **1982**.
8. Pachkov A. B., Nefedova G. Z., Gukov M. A., Terechenko M. N., Segal T. N., Klimova Z. V., Khmel'nitskaya B. S. Synthesis and properties of ion-exchange membranes. In the book Ion exchange materials in the electro dialysis. Leningrad: Khimiya, **1970**.
9. Pharmacopeia article for "Ferrocium". № 42-773-78 from 10.11.**1978**.
10. Tananaev I. V., Seyfer G. B., Charitinov Yu. Ya., Kuznetsov V. G., Korolkov A. P. Chemistry of ferrocyanides. Moscow: Science, **1971**.
11. Yaroslavtsev A. B. Uspekhihimii, **1997**. Vol. 66, 641- 655.



USO DE MODELOS EXPERIMENTAIS ALTERNATIVOS NO TREINAMENTO DE TÉCNICAS DE MICROCIRURGIA PARA ALUNOS DE GRADUAÇÃO EM MEDICINA



THE USE OF ALTERNATIVE EXPERIMENTAL MODELS ON MICROSURGERY TECHNIQUE'S TRAINING FOR MEDICINE UNDERGRADUTE STUDENTS

HERRMANN, Fábio^{1*}; PESENATTO, Gustavo Guthmann²; GOLDANI, Eduardo³; SILVA, Jefferson Braga⁴.

^{1,2} Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Medicina, Graduação, Av. Ipiranga, 6690, CEP: 90610-000 – Prédio 60 – Porto Alegre-RS, Brasil.

³ Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Medicina, Laboratório de Habilidades Médicas e Pesquisa Cirúrgica, Av. Ipiranga, 6690, CEP: 90610-000 – Prédio 64 – Porto Alegre-RS, Brasil.

⁴ Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Medicina, Diretor, Av. Ipiranga, 6690, CEP: 90610-000 – Prédio 60 – Porto Alegre-RS, Brasil.

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

Received 12 November 2016; received in revised form 9 January 2017; accepted 14 January 2017

RESUMO

No Brasil, há grande carência de microcirurgiões devido ao fato de o treinamento ser longo, caro e exigir muita dedicação. Com o surgimento dos comitês de ética em pesquisa e para o uso de animais, torna-se cada vez mais restrito o treinamento cirúrgico dos acadêmicos utilizando animais de pequeno e médio porte. O objetivo deste trabalho foi relatar o treinamento de acadêmicos de Medicina da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) em microcirurgia no reparo de lesões de nervos periféricos por meio da técnica de tubulização. O treinamento, com duração de 12 semanas, ocorreu em laboratório de pesquisa do Hospital-Escola da PUCRS empregando modelo experimental comercial de baixo custo (sobrecoxas de frango resfriadas adquiridas no comércio local da cidade de Porto Alegre) e consistiu na execução de técnicas de incisão medialmente ao fêmur, dissecação das estruturas adjacentes e exposição do nervo ciático, secção do nervo ciático e tubulização por meio de sutura dos cotos proximal e distal nas extremidades do tubo de silicone. O treinamento propiciou uma evolução na destreza das técnicas treinadas assim como no tempo necessário para a sua realização demonstrando que pedaços de frango comercializados são um excelente modelo para o treinamento microcirúrgico.

Palavras-chave: educação médica, microcirurgia, modelos cirúrgicos, treinamento, técnicas.

ABSTRACT

In Brazil, there is a great lack of micro-surgeons due to the fact that the training is long, expensive and requires a lot of dedication. With the outbreak of Committee on Animal Research and Ethics, it becomes increasingly restricted the surgical training of academics using small and medium-sized animals. The objective of this work was to report the training of medical academics of the Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PUCRS) in microsurgery in the repair of peripheral nerve lesions by means of the tubulization technique. The 12-week training was carried out in a research laboratory of the PUCRS Hospital-School, using a low-cost commercial experimental model (cooled chicken thigh purchased in the local market of the city of Porto Alegre) and consisted in the execution of incision techniques Medial to the femur, dissection of the adjacent structures and exposure of the sciatic nerve, sciatic nerve section and tubulization by suturing the proximal and distal nerve at the ends of the silicone tube. The training provided an evolution in the skill of the trained technicians as

well as in the time necessary for its accomplishment demonstrating that commercialized chicken pieces are an excellent model for the microsurgical training.

Keywords: medical education, microsurgery, surgical models, training, techniques.

INTRODUÇÃO

A evolução da medicina, nas últimas décadas, exige o aprimoramento do treinamento dos futuros profissionais, sendo pauta importante de discussão das escolas formadoras. As principais tentativas concretizadas atêm-se, sobretudo, a mudanças metodológicas ou pedagógicas, com a reestruturação dos currículos (Gomes e Rego, 2011). Em pesquisas científicas, além das aulas experimentais de técnica operatória, a utilização de animais representa um dos dilemas mais conflitantes no debate bioético (Damy *et al.*, 2010). Com o surgimento dos órgãos protetores dos animais, assim como dos comitês de ética em pesquisa e para o uso de animais, torna-se cada vez mais restrito o treinamento cirúrgico dos acadêmicos utilizando animais de pequeno e médio porte. No Brasil, existe grande carência de microcirurgias devido aos custos envolvidos no treinamento e na escassez de serviços que ofereçam treinamento especializado. O treinamento em microcirurgia geralmente é longo, caro e exige alto grau de dedicação (Junior *et al.*, 2014).

O uso racional de modelos animais em pesquisas biomédicas é necessário enquanto não forem desenvolvidos modelos e sistemas alternativos que possam se igualar aos modelos animais. A meta primordial do uso de modelos animais é auxiliar a solucionar problemas na prática clínica, contribuindo com o desenvolvimento de novos métodos na busca da cura e tratamento de doenças. Na área cirúrgica, a prática das técnicas é indicativo de bons resultados, condição que aumenta a importância do acadêmico aprimorar suas habilidades o precocemente, para se adequar ao ambiente cirúrgico. (Kinshoku *et al.*, 2012).

Os avanços em pesquisa e ensino na área de microcirurgia permitiram a extensa aplicação desta técnica em diversas reconstruções, sendo possível utilizá-la em inúmeras áreas da cirurgia e outras

especialidades, como Ortopedia e Oftalmologia. O domínio da técnica microcirúrgica é um processo longo e difícil, que requer grande habilidade manual, paciência, dedicação e treinamento contínuo. Em um laboratório de microcirurgia, pode-se aprender a operar o microscópio, familiarizar-se com o campo bidimensional e com os instrumentos, e os princípios da técnica microcirúrgica, sendo indispensável na obtenção dos resultados desejados. Entretanto, um dos maiores obstáculos na organização de um centro de treinamento apropriado é o custo. Tanto os instrumentos quanto os equipamentos ópticos adequados ao treinamento são de custos elevados. Assim, a busca por novos modelos cuja barreira econômica seja menor e cujos resultados sejam satisfatórios é muito estimulada pelo âmbito acadêmico. (Dias *et al.*, 2010)

O modelo para treinamento experimental com patas de porco é um dos mais utilizado nos programas de residência médica em dermatologia nos Estados Unidos. O modelo simula a pele humana com custo reduzido, para ensino prático das operações sobre a pele e anexos. Essa metodologia tem uma boa receptividade por parte dos alunos e docentes, por fornecer uma boa introdução aos procedimentos, e o estudante pode ser avaliado quanto às suas habilidades ao final do treinamento. Os resultados obtidos permitiram inferir que oficinas com esse modelo tiveram um papel fundamental no treinamento prático das habilidades cirúrgicas. (Purim *et al.*, 2013)

A transecção de um nervo periférico resulta na perda de função do órgão alvo, que raramente pode ser revertido sem uma intervenção cirúrgica. Uma alternativa de tratamento de reparo para o nervo é a tubulização neural, que tem sido muito utilizada em estudos e está possibilitando o aumento do número de fibras nervosas regeneradas entre os cotos do nervo seccionado. (Oliveira *et al.*, 2004) Para a melhor realização dessa técnica, a microcirurgia se faz necessária, e seu

treinamento pode ser realizado em centros acadêmicos, com a utilização de tubos de silicone em modelos animais. O uso de modelos animais de pequeno porte também se mostrou indispensável para a pesquisa e desenvolvimento de técnicas em microcirurgia. Contudo, a sua alta capacidade regenerativa pode confundir a interpretação dos resultados, principalmente em relação ao sistema nervoso de roedores (Brenner, 2008).

No Brasil, as diretrizes curriculares da graduação recomendam formar médico generalista capaz de realizar procedimentos clínicos e cirúrgicos iniciais de emergência, urgência e de atendimento ambulatorial básico. Diante da extrema relevância das técnicas operatórias para a prática médica, o desenvolvimento de técnicas microcirúrgicas depende de diversos fatores como econômicos, éticos, didáticos e relevância para prática médica. Colocar o estudante no cenário de atividades práticas da disciplina para mobilizar conhecimentos, articular habilidades e atitudes diante dos objetivos propostos deve ser preconizada pelas instituições acadêmicas. (Purim, 2015) O aperfeiçoamento dos modelos experimentais pode alcançar, pelo corpo docente e discente, novas descobertas e a construção de conhecimentos mais significativos no ensino superior.

Este trabalho teve como objetivo relatar o treinamento em microcirurgia no reparo de lesões de nervos periféricos através da técnica de tubulização de acadêmicos de Medicina da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) empregando um modelo experimental comercial de baixo custo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os treinamentos semanais, com duração de 2 horas cada sessão, foram realizados no Laboratório de Habilidades Médicas e Pesquisa Cirúrgica (LHMPC) da Faculdade de Medicina da PUCRS por 12 semanas. Para o treinamento, foram utilizadas sobrecoxas de frango resfriadas Ave Serra Granja Pinheiros LTDA (Figura 1) adquiridas em um mercado tradicional da cidade de Porto Alegre. As sobrecoxas estavam embaladas em bandejas com aproximadamente 700 g e 4 pedaços, ou seja, os acadêmicos não tiveram nenhum contato com o animal vivo.



Figura 1. Sobrecoxas de frango resfriadas

Os alunos foram supervisionados e auxiliados por um monitor durante todo o treinamento. O treinamento consistiu na exploração de técnicas de incisão medialmente ao fêmur, dissecação das estruturas adjacentes e exposição do nervo ciático, secção do nervo ciático, tubulização através de sutura do epineuro de cada coto neural (proximal e distal) nas extremidades do tubo de silicone com dois pontos simples em lados opostos do tubo finalizando com a introdução de 2,5 mm de cada coto neural no interior do tubo. Para a realização do treinamento, foram utilizadas pinças para microcirurgia (com dente e reta); tesoura curva e reta para microcirurgia; porta-agulhas para microcirurgia; fio de sutura de náilon monofilamentar 7,0 (Prolene®, BV 1, Ethicon®); microscópio de dissecação microcirúrgica (D.F.Vasconcellos, São Paulo, Brasil); tubo de silicone comercial de 15 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro obtidos a partir de um segmento de uma sonda de aspiração traqueal nº8 da Mark Med®; e luvas de procedimento (Figuras 2 e 3).



Figura 2. Instrumental empregado no treinamento.



Figura 3. Microscópio de dissecação microcirúrgica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Verificou-se, com o passar das sessões, uma evolução na destreza das técnicas treinadas assim como ao tempo necessário para a realização das técnicas. Nas duas primeiras semanas, onde foi treinada a dissecação das coxas (incisão medialmente ao fêmur e dissecação das estruturas), houve grande dificuldade na dissecação das estruturas e esse procedimento teve duração aproximada de 1 h. Após quatro semanas de treinamento, esse procedimento passou a ser realizado em 30 minutos sem qualquer dano às estruturas subjacentes. Já na quinta e sexta semanas, onde foi realizado o treinamento de exposição e dissecação do nervo, as dificuldades encontradas relacionavam-se à dissecação das estruturas sem dividir os fascículos, secção indevida do nervo ciático e introdução e sutura do nervo em tubo de silicone. Foi necessário pouco mais de 1 h para o término desse procedimento que, nas duas semanas subsequentes, foi realizado em 45 min. Após adquirir as primeiras habilidades, deflagrou-se o treinamento de secção do nervo e introdução em tubo de silicone, suturando-se o epineuro de cada coto neural nas extremidades do tubo. O processo completo inicialmente durava cerca de 1h30min e, frequentemente, a sutura não ficava boa o suficiente para manter os

segmentos do nervo firmemente dentro do tubo de silicone; após 4 semanas de treinamento, passou a ser realizado em 30 minutos em com excelente técnica de sutura mantendo os cotos proximal e distal do nervo firmemente suturados ao tubo. A cada treinamento, as técnicas foram aperfeiçoadas, aprimorando os resultados quanto a melhor dissecação, introdução dos cotos neurais, sutura e menor lesão neural (Figura 4 e Tabela 1).

Tabela 1. Evolução da técnica microcirúrgica.

ALUNO 1		
Data	Tempo	Introdução Cotos Neurais
01/04/2016	70 min	Não realizado
08/04/2016	50 min	Não realizado
15/04/2016	75 min	1 mm e 1 mm
22/04/2016	65 min	1 mm e 1 mm
29/04/2016	70 min	2 mm e 2 mm
09/05/2016	50 min	2,5 mm e 2 mm
13/05/2016	45 min	2 mm e 2 mm
20/05/2016	55 min	3,5 mm e 2,5 mm
27/05/2016	55 min	3 mm e 2,5 mm
03/06/2016	45 min	2,5 mm e 2,5 mm
10/06/2016	40 min	2,5 mm e 2,5 mm

ALUNO 2		
Data	Tempo	Introdução Cotos Neurais
01/04/2016	75 min	Não realizado
08/04/2016	60 min	Não realizado
15/04/2016	70 min	1 mm e 1 mm
22/04/2016	70 min	1 mm e 1 mm
29/04/2016	70 min	2 mm e 1,5 mm
09/05/2016	55 min	3 mm e 3 mm
13/05/2016	45 min	3 mm e 2,5 mm
20/05/2016	50 min	2 mm e 2 mm
27/05/2016	45 min	3 mm e 3 mm
03/06/2016	45 min	2 mm e 2,5 mm
10/06/2016	40 min	2,5 mm e 2,5 mm

CONCLUSÕES:

Com o objetivo de contribuir com a aquisição de habilidades cirúrgicas pelos alunos de graduação do Curso Medicina e, por

consequência, beneficiar as pesquisas em cirurgia experimental, este trabalho traz à tona técnicas para auxiliar nos treinamentos em microcirurgia, além de aspectos éticos e educacionais referentes à cirurgia experimental. Por questões éticas, todo procedimento realizado em animais deve ser feito por profissionais habilitados⁴. Logo, a fim de evitar sacrifício dos animais de experimentação, é indispensável uma prévia formação teórico-prática em modelos experimentais comerciais de baixo custo para adquirir experiências fundamentais para a posterior realização de técnicas cirúrgicas nesses animais *in vivo*. A utilização de pedaços de frango adquiridos comercialmente é um excelente modelo para o treinamento microcirúrgico, pois, além de simular um modelo real, poupa o sacrifício de modelos animais para a fase inicial de aprendizado acadêmico em microcirurgia. Baseando-se em uma rotina preestabelecida e bem definida, na supervisão qualificada e na utilização de materiais de baixo custo, o treinamento microcirúrgico realizado mostrou-se satisfatório para o aprendizado acadêmico. Além disso, em 12 semanas, a prática com a instrumentação e os resultados microcirúrgicos apontaram uma evolução notável entre os participantes. Desse modo, o treinamento de técnicas de microcirurgia com este modelo experimental proporciona ao acadêmico a aquisição de conhecimento prático e de habilidades satisfatórios para realização de procedimentos iniciais que facilitarão na futura prática cirúrgica profissional.

AGRADECIMENTOS: À Faculdade de Medicina da PUCRS pela infraestrutura, materiais e equipamentos disponibilizados.

REFERÊNCIAS:

1. Gomes, A.P., Rego, S. Transformação da Educação Médica: É Possível Formar um Novo Médico a partir de Mudanças no Método de Ensino-Aprendizagem? Revista brasileira de educação médica, **2011**, 35(4):557-566.

2. Damy, S. B., Camargo, R. S., Chammas, R., Figueiredo, L. F. P. de. Aspectos fundamentais da experimentação animal - aplicações em cirurgia experimental. Rev Assoc Med Bras, **2010**; 56(1):103-11.
3. Junior, V. M., Silva, A. B. D. da., Groth, A. K., Lopes, M. A. C., Kurogi, A. S., Freitas, R. S., Tomasich, F. D. S. Modelo experimental alternativo para treinamento em microcirurgia. Rev. Col. Bras. Cir. **2014**; 41(1):072-074.
4. Kinshoku, M. R., Rodriguez, C. A. L., Fidalgo, R. S., Duran, C. C. G., Leme, P. L. S., Duarte, I. S. Rational use of animal models for research and microsurgery training. Rev. Col. Bras. Cir., Rio de Janeiro, v. 39, n. 5, p. 414-417, Oct. 2012.
5. DIAS, Iana Silva *et al* . Treinamento inicial em microcirurgia. Rev. Bras. Cir. Plást. (Impr.), São Paulo, v. 25, n. 4, p. 595-599, Dec. 2010.
6. PURIM, Kátia Sheylla Malta *et al* . Avaliação de treinamento cirúrgico na graduação de medicina. Rev. Col. Bras. Cir., Rio de Janeiro, v. 40, n. 2, p. 152-156, Apr. 2013.
7. Oliveira, A. L. R., Pierucci, A., Pereira, K. B. Peripheral Nerve Regeneration Through The Nerve Tubulization Technique. Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, Braz. J. morphol. Sci. (2004) 21(4), 225-231.
8. Brenner, M. J., Moradzadeh, A., Myckatyn, T. M., Tung, T. H. H., Mendez, A. B., Hunter, D. A. and Mackinnon, S. E. (2008), Role of timing in assessment of nerve regeneration. Microsurgery, 28: 265–272. doi:10.1002/micr.20483.
9. PURIM, Kátia Sheylla Malta; SKINOVSKY, James; FERNANDES, Júlio Wilson. Basic skills for outpatient surgery in medical graduation. Rev. Col. Bras. Cir., Rio de Janeiro, v. 42, n. 5, p. 341-344, Oct. 2015.

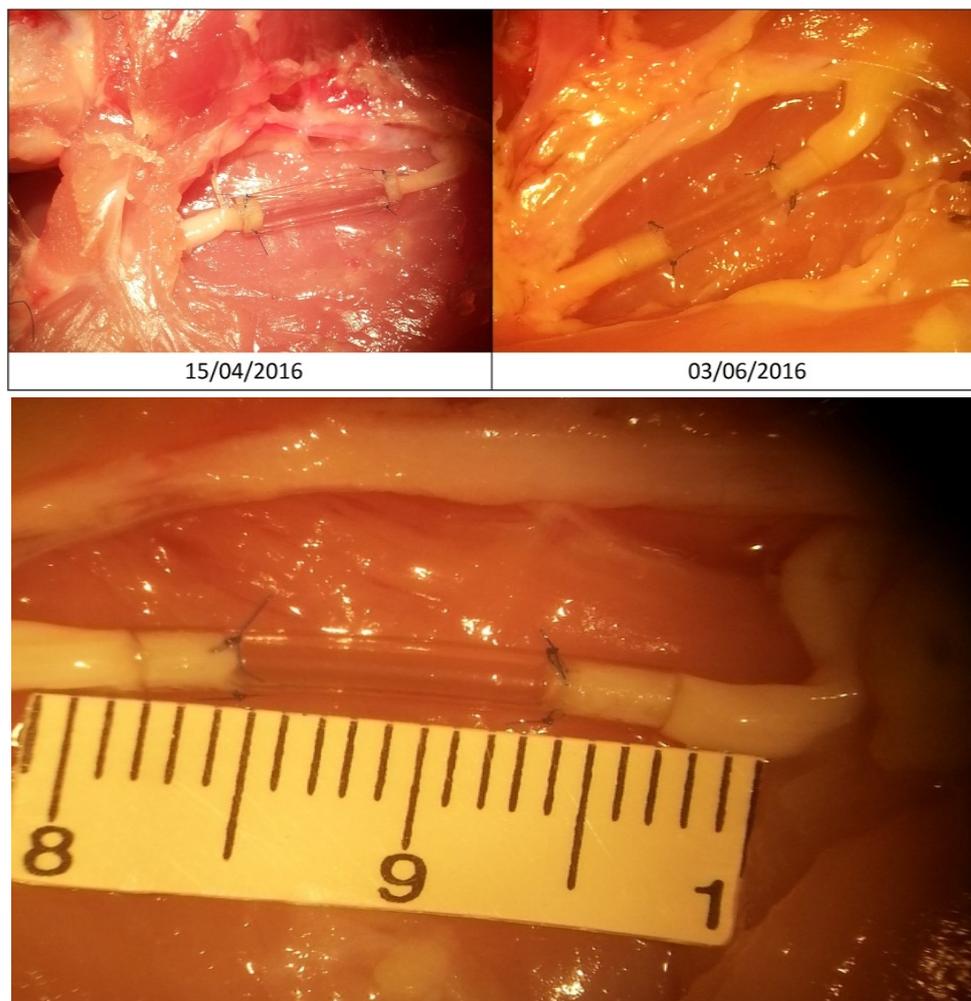


Figura 4. Evolução da técnica microcirúrgica de tubulização em nervos empregando modelos experimentais alternativos.



COMPORTAMENTO E NATUREZA DA DESINTEGRAÇÃO DE SOLUÇÕES SÓLIDAS BASEADAS EM SULFATOS DE SÓDIO E CÁLCIO EM SISTEMAS DE SULFATO TERNÁRIO



BEHAVIOUR AND NATURE OF DISINTEGRATION OF SLID SOLUTIONS BASED ON SODIUM AND CALCIUM SULPHATES IN TERNARY SULPHATE SYSTEMS

ПОВЕДЕНИЕ И ХАРАКТЕР РАСПАДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТОВ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ В ТРОЙНЫХ СУЛЬФАТНЫХ СИСТЕМАХ

GASANALIEV A.M.¹; GAMATAEVA B.Yu.²; GASANALIEVA P.N.²; GAMATAEV G.S.²; TRUNIN A.S.^{3*}

¹ Dagestan State Pedagogical University, Research Institute of General and inorganic chemistry, Republic of Dagestan, 367003, Tsadasy str., 70a, apt.17, tel.: +7-903-469-33-34, e-mail: abdulla.gasanaliev@mail.ru,

² Dagestan State Pedagogical University, Research Institute of General and inorganic chemistry, Republic of Dagestan, 367003, Yaragsky str., 57, tel.: +7-906-446-73-69, e-mail: gamataeva.bariyat@mail.ru, P_Gasanalieva@mail.ru

³ Samara State Technical University (SamGTU), Samara, 443100, Molodogvardeiskaya str., 244, tel.: +7-937-985-8095 e-mail: trunin.as@samgtu.ru

* Autor correspondente
e-mail: abdulla.gasanaliev@mail.ru

Received 04 October 2016; received in revised form 15 December 2016; accepted 19 December 2016

RESUMO

Informação sobre a formação de fases em sistemas físico-químicos complexos é a base para a síntese de novas fases e, portanto, de base lógico-informacional para o desenvolvimento de novos materiais polifuncionais. Foi estudado pela primeira vez um conjunto de sistemas ternários contendo sulfato utilizando um sistema de métodos para análise física e química, tais como análise térmica diferencial (DTA), análise visual-politérmica (VPA). Identificou-se a natureza de soluções sólidas à base de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$; Os valores dos campos de força foram calculados pela fórmula de Goldschmidt. Determinou-se a influência do terceiro componente (M_2SO_4 (M-Li, K, Rb, Cs, Tl(I))) sobre o comportamento e desintegração dessas soluções sólidas.

Palavras-chave: Sistema, diagrama, equilíbrio de fase, solução sólida, desintegração de soluções sólidas, sulfatos, campos de força, raio iônico..

ABSTRACT

Information on phase formation in complex physical-chemical systems is the basis for the synthesis of new phases and thus informational-logical basis for the developing of new polyfunctional materials. For the first time set of sulfate-containing ternary systems was studied using a complex of methods for physical and chemical analysis, such as differential thermal analysis (DTA), visual-polythermal analysis (VPA). The nature of solid solutions based on $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ was identified; the values of force fields were calculated by Goldschmidt's formula. The influence of the third component (M_2SO_4 (M-Li, K, Rb, Cs, Tl(I))) on the behavior and disintegration of these solid solutions was determined.

Keywords: System, diagram, phase equilibrium, solid solution, disintegration of solid solutions, sulphates, force fields, ionic radius.

Аннотация

Впервые с применением комплекса методов физико-химического анализа, в частности дифференциального термического (ДТА), визуально-поли термического (ВПА) анализов изучен ряд сульфатсодержащих тройных систем. Выявлен характер твердых растворов на основе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$, вычислены значения силовых полей по формуле Гольдшмидта. Определено влияние третьего компонента ($(\text{M}_2\text{SO}_4 (\text{M-Li,K,Rb,Cs,Tl(I)}))$) на поведение и распад этих твердых растворов.

Ключевые слова: система, схема, фаза равновесия, твердый раствор, распад твердых растворов, сульфатов, силовых полей, ионный радиус.

INTRODUCTION

The tendency to complex formation, more precisely, to the formation of double salt type compounds when crystallizing from the melts in dual systems with a common anion, increases, as a rule, with the increase in charge and decrease in the radius of a single cation, and thus, with the decrease in charge and increase in the radius of the other cation (Reshetnikov 1964).

As a rule, the interaction in the ternary and more complex systems depends largely on the nature of interaction in their limiting elements (dual systems) (Bazarov *et al.*, 2006; Bergman *et al.*, 2013). One might list a large number of multicomponent systems, which double sides are eutectic, and, as a consequence, the emergence of eutectic inside multicomponent systems is a normal event (Gasanaliev *et al.*, 2016; Akhmedova & Gamataeva 2012). However, a series of works performed by A.G. Bergman's school of physical-chemical analysis showed that multicomponent sulphate systems were often far more complex than one might expect based on the nature of interaction of dual system phase diagrams (Gasanaliev *et al.*, 2015; Gasanaliev *et al.*, 2016; Gasanaliev 1970).

In particular, when analyzing $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{PO}_3$ ternary reciprocal system, the crystallization fields of new phases, which were the products of disintegration of solid solutions based on sodium and calcium sulfates under the influence of a third component, in this case, sodium metaphosphate, were detected on the state diagram.

The stability analysis of solid solutions was performed on the basis of calculating the ratio of sodium and calcium cation force fields (E), which

is equal to 0.53 that was calculated by Goldschmidt's formula (Smith 1961):

$$(E_{\text{eq}} = mE_{\text{M}_1} + (1 - m) E_{\text{M}_2},$$

where: m – fraction of one of the components, M_i – cation.

This circumstance implies the presence of solid solutions in the system that corresponds to reality, but the proximity of this value to the boundary one (i.e., to the value of 0.5) suggests possible inversion of properties in the system. This may occur both in the solidus range in case of temperature decrease and on the liquidus curve in the ternary system under the influence of a third component when the influence of two factors such as lowering of temperature, as well as the ratio of the force fields of the third component ions, potassium sulfates, rubidium, cesium and univalent thallium occur simultaneously. All of this necessitated systematic study of the influence of the third component properties on the interaction nature in the ternary sulfate systems.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The study of $\text{Na,Ca,M//SO}_4 (\text{M-Li,K,Rb,Cs})$ ternary system phase diagrams was carried out using the methods of visual-polythermal analysis (VPA), differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA) and derivatography.

Pt-Pt/Rh-thermocouple served as a temperature sensor on VPA plant, its thermal electromotive force was measured by a millivoltmeter with M1109 mirror reflector. The cold junctions of thermocouples were *thermostated* at 0°C in Dewar's vessel with a melting ice.

DTA curves were recorded at the plant assembled on the basis of KСП-4 electronic automatic potentiometer with an amplifier of the thermal electromotive force of differential thermocouple using Φ -116/7 optoelectronic amplifier. The samples were placed in the platinum microbowls of 1ml capacity, Pt-Pt/Rh-thermocouples served as a temperature gauge, and freshly incinerated Al_2O_3 of "analytical-reagent grade" qualification was used as an inert substance. All measurements were performed in the argon atmosphere.

Thermogravimetric analysis was performed by STA 409 PC derivatography (NETZSCH company, Germany).

RESULTS AND DISCUSSION

Ternary sulphate systems were studied in order to clarify the stability behavior of solid solutions based on Na_2SO_4 - CaSO_4 . Alkali-metal sulfates were used as a third component.

Li,Na,Ca// SO_4 ternary system

The system liquidus surface was studied by the above-mentioned methods of physical-chemical analysis. 18 internal cuts that made it possible to outline the system liquids surface were studied to outline the surface. The liquidus surface consisted of 5 crystallization fields belonging to three primary components and two binary compounds (Fig. 1). Characteristics of nonvariant points are presented in Table 1. The experimental data showed that solid solutions based on sodium and calcium sulphates do not disintegrate within the ternary system with the addition of lithium sulphate.

Na,K,Ca// SO_4 ternary system

To outline the liquidus surface, 15 internal cuts were experimentally studied. The above-mentioned cuts allowed to outline the liquidus surface of the ternary system, which consists of two congruently melting compounds of $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ and $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{CaSO}_4$ as well as the field of primary components. X-ray phase analysis of the resulting compounds showed that the compounds had a particular nature for each compound. The solid solutions maintain their stability in this system and they do not decompose while adding a third component.

System meltability diagram is shown in Fig. 2. The characteristics of nonvariant points are presented in Table 1.

Na_2SO_4 - Rb_2SO_4 - CaSO_4 ternary system

Due to the complexes of physical-chemical analysis methods it was possible to study this system. The system is characterized by formation of new compounds. The system liquidus surface consists of seven crystallization fields of primary components and binary compounds (Fig.3). The emergence of new compounds is of special interest. On the one hand, this can be explained by the formation of limited solid solutions based on disintegration of solid sodium and calcium solutions under the influence of a third component, in particular, rubidium calcium sulfate compound. On the other hand, this can be explained by $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ polymorphic differences.

The results of X-ray phase analysis showed the individuality of the identified compounds. The characteristics of the system nonvariant points are presented in Table 1.

Na_2SO_4 - Cs_2SO_4 - CaSO_4 ternary system

This ternary system was studied via 13 internal cuts that made it possible to outline the liquidus surface of the system itself. Two new incongruently melting compounds were revealed inside the system. These compounds are adjacent to the double side of sodium and cesium sulfates. Double solid solutions of a dual system of sodium and calcium sulfates disintegrate when a third component, i.e., cesium sulfate, is added. The decay curve is wedging out at the point R - 588°C. These results of the experimental data are confirmed by calculations regarding ionic radii that limited solid solutions disintegrate in this system.

It seemed interesting to study the influence of specific properties of each of these cations (Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) on the nature of solid solutions based on sodium and calcium sulfates. Moreover, the force field values of all of these cations was possible to calculate in order to determine at least a qualitative relationship between the ratio of the third component (M_2SO_4 (M-Li,K,Rb,Cs) force field and the force field ratio value of the original dual system of sodium and

calcium sulphates based on which the limited solid solutions are formed. There should be a dynamic equilibrium between like-charged cations, which are oriented and spaced apart at well-defined distances inversely proportional to the values of interaction fields of all three cations in the ternary systems with a common anion in terms of electrostatic representations. It is easy to imagine that the orientation and relative positioning will vary depending on the cation mutual concentration. For the case of ternary system, the interaction of force fields can be represented as an interaction of two charges, one of which is the component and the other one is replaced with the equivalent field of the compound under consideration. Under these circumstances, it is possible to extend the known relationship between the force field ratios of two cations and complex formation nature in the dual systems with a common anion to the ternary systems. For example, intersecting the ternary system in the usual manner, as is taken during carrying-out epy thermal analysis, the equivalent of the analyzed compound force field is calculated. The value of the ratio of cations calculated force field of an intermediate compound to the third component force field value is then determined. It is possible to propose the interaction nature of substances in the area of this section based on the value of this ratio. Na,Ca,M//SO₄ (M-Li,K,Rb,Cs) ternary sulfate systems were studied as real-life objects for verification of this hypothesis.

The force field total value for 20CaSO₄ – 80Na₂SO₄ compound, which corresponds to the maximum on the curve of solid solutions in Na,Ca//SO₄ binary system, is calculated according to Goldschmidt's formula.

$E_{\text{eqv}} = (20E_{\text{Ca}} + 80E_{\text{Na}}) = 0.2 \times 0.447 + 0.8 \times 1.04 = 0.923$ of the cation force field value ($E_{\text{Li}} = 1.64$; $E_{\text{Na}} = 1.04$; $E_{\text{K}} = 0.565$; $E_{\text{Rb}} = 0.448$; $E_{\text{Cs}} = 0.366$; $E_{\text{Tl}} = 0.45$); we shall calculate the ratio of the equivalent value of the cation force field (E_{eqv}) of the chosen compound in Na,Ca//SO₄ system to the force field values of (E_{Mi}) cations (M-Li,K,Rb,Cs) of the third components ($M_2\text{SO}_4$) in Na,Ca,M//SO₄ ternary systems according to the following equation (Table 2):

$$W = E_{\text{eqv}} / E_{\text{mi}}$$

It is difficult now to judge the versatility of this methodology, the analysis of experimental data on phase equilibria and the calculations based on ionic radii is indicative of the qualitative convergence of calculations with the experimental results.

The presented set of ternary systems obviously demonstrates the influence of a third component (different cations) on the behavior and nature of disintegration of solid solutions based on sodium and calcium sulfates.

CONCLUSIONS

When studying complex multicomponent systems, the major role is played by diagrams of double system meltability. When studying double systems from sulfates of alkaline and alkali-earth metals on the double side of Na₂SO₄-CaSO₄ limited solid solutions were found. These solid solutions maintain their stability and do not disintegrate in all triple.

Due to experimental data and calculations with the use of ionic reduce values and Goldschmidt's formulas, the character of solid solutions and their disintegration under the influence of the third component was proved for the first time. All this allows to reduce significantly the time for the study of multicomponent systems at preliminary planning of an experiment.

REFERENCES

1. Akhmedova P.A.; Gatamaeva B.Yu. Methods for determining hidden secants in reciprocal polycomponent systems (PCS) and physical-chemical interactions in the system LiF- K₂WO₄-CaF₂- BaF₂. J. Inorg Chem. 2016, 56, 2, 274-283
2. Bazarov B.G.; Namsaraeva T.V.; Basarova Zh.G.; Fillipova N.I. Phase relations in ternary salt system Cs₂MoO₄-Al₂(MoO₄)₃-Zr(MoO₄)₂. Principles and processes of inorganic material development (III Samsonov readings): Proceedings of the International Symposium; Khabarovsk: RIOTIP. 2006, 258.

- Bergman A.G.; Gasanaliyev A.M.; Gatamaeva B.Yu.; Gasanaliyeva P.N. Topology of polycomponent systems; Makhachkala: DSPU: Business world. 2013.
- Gasanaliyev A.M. Physical-chemical analysis of systems involving sulfates, borates, phosphates, alkali-metal chlorides, calcium and thallium: the dissertation of the candidate of chemical sciences; Rostov-on-Don: Rostov-on-Don Civil Engineering Institute, 1970.
- Gasanaliyev A.M.; Gamataeva B.Yu.; Gasanaliyeva P.N.; Gamataev S.G. Proceedings of the Dagestan State Pedagogical University. Natural and exact sciences. 2015, 1, 22-25.
- Gasanaliyev A.M.; Gamataeva B.Yu.; Gasanaliyeva P.P.; Gamataev T.S. Proceedings of the Dagestan State Pedagogical University. Natural and exact sciences. 2016, 1, 3-10.
- Gasanaliyev A.M.; Gatamaeva B.Yu.; Gasanaliyeva P.N. Physical-chemical analysis. Makhachkala: ALEF, 2016.
- Gasanaliyev A.M.; Maltsev V.T. J Inorg Chem. 1970, 15, 9, 1688-1690.
- Reshetnikov N.A. J Inorg Chem. 1964, 9, 9, 2209-2218.
- Smith F.D.; Rummond G.J.; Khorana H.G. J. Am Chem Soc. 1961, 83, 698.

Table 1. Characteristics of system nonvariant points

System	Nature of nonvariant points	$t_{\text{melt}}, ^\circ\text{C}$	Equivalent compound %						Equilibrium solid phases
			Li_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4	CaSO_4	
Li,Na,Ca//SO ₄	E	554	60	33	-	-	-	7	$\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4$
	P	565	53,5	38,5	-	-	-	8	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4, \text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$
	R	604	51	44	-	-	-	5	$\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Li}_2\text{Na}_4(\text{SO}_4)_3, \text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$
K,Na,Ca//SO ₄	P ₁	814	-	9	50	-	-	41	$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{K}_4\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_5, \text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$
	P ₂	772	-	21	39	-	-	40	$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3, \text{CaSO}_4$
	E	750	-	34,5	26,5	-	-	39	$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4$
Rb,Na,Ca//SO ₄	P ₁	724	-	37,5	-	43	-	19,5	$\text{Rb}_2\text{SO}_4, \text{S}_1, \text{S}_3$
	P ₂	690	-	46	-	29	-	25	$\text{S}_1, \text{S}_3, \text{S}_4$
	P ₃	860	-	25	-	34	-	41	$\text{S}_1, \text{S}_2, \text{S}_4$
	P ₄	860	-	29	-	23	-	48	$\text{CaSO}_4, \text{S}_2, \text{S}_4$
	P ₅	738	-	50	-	15	-	35	$\text{CaSO}_4, \text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2, \text{S}_4$
E	670	-	55	-	27	-	18	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2, \text{S}_3, \text{S}_4$	
Cs,Na,Ca//SO ₄	P ₁	626	-	27	-	-	50	23	$\text{Cs}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4, \text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$
	P ₂	630	-	45	-	-	49	6	$\text{Cs}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{Cs}_2(\text{SO}_4)_2, \text{Na}_2\text{Cs}_4(\text{SO}_4)_3$
	E	562	-	40	-	-	43	17	$\text{CaSO}_4, \text{Na}_2\text{Cs}_2(\text{SO}_4)_2, \text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$
	R	588	-	50	-	-	31	19	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{Cs}_2(\text{SO}_4)_2, \text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$

Designations: S₁ – $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$, S₂ – $\alpha\text{-Rb}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$, S₃ – $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, S₄ – $\gamma\text{-Rb}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$.

Table 2. The ratio of cation force field equivalent to the value of the third component force fields

Ternary system	E_{M_i}	W (E_{eqv}/E_{M_i})	Stability analysis of limited substitution solid solutions in the section $Ca_{0.2}Na_{0.8}SO_4 \rightarrow M_i$
Li,Na,Ca//SO ₄	$E_{Li} = 1.64$	0.56	Solid solutions do not disintegrate
K,Na,Ca//SO ₄	$E_K = 0.565$	1.62	The section under consideration has the nature of quasi-binary system with non-disintegrating solid solutions
Rb,Na,Ca//SO ₄	$E_{Rb} = 0.448$	2.05	There is a crystallization branch of incongruently melting compounds of rubidium and sodium sulphates in the system.
Cs,Na,Ca//SO ₄	$E_{Cs} = 0.366$	2.5	Makes it possible to assume the existence of crystallization fields of new compounds.
		2.01	Additional calculations for the section of the compound 80% Na ₂ SO ₄ +20% Cs ₂ SO ₄ per calcium sulfate. This value is indicative of disintegration that corresponds to the truth

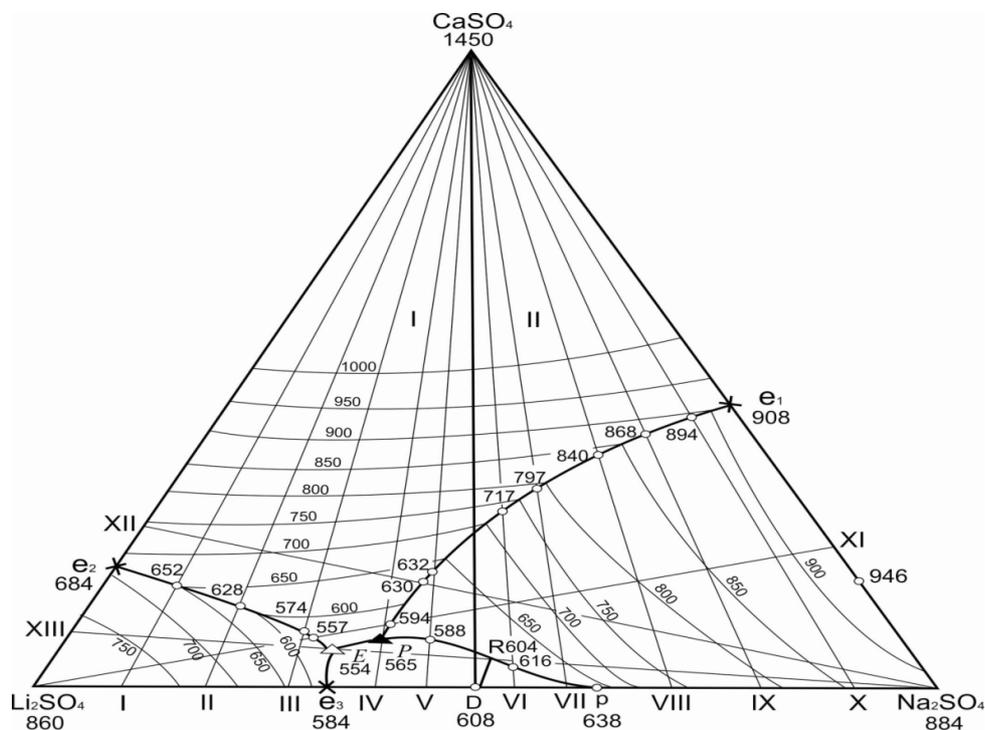


Figure 1. Li,Na,Ca//SO₄ system meltability diagram

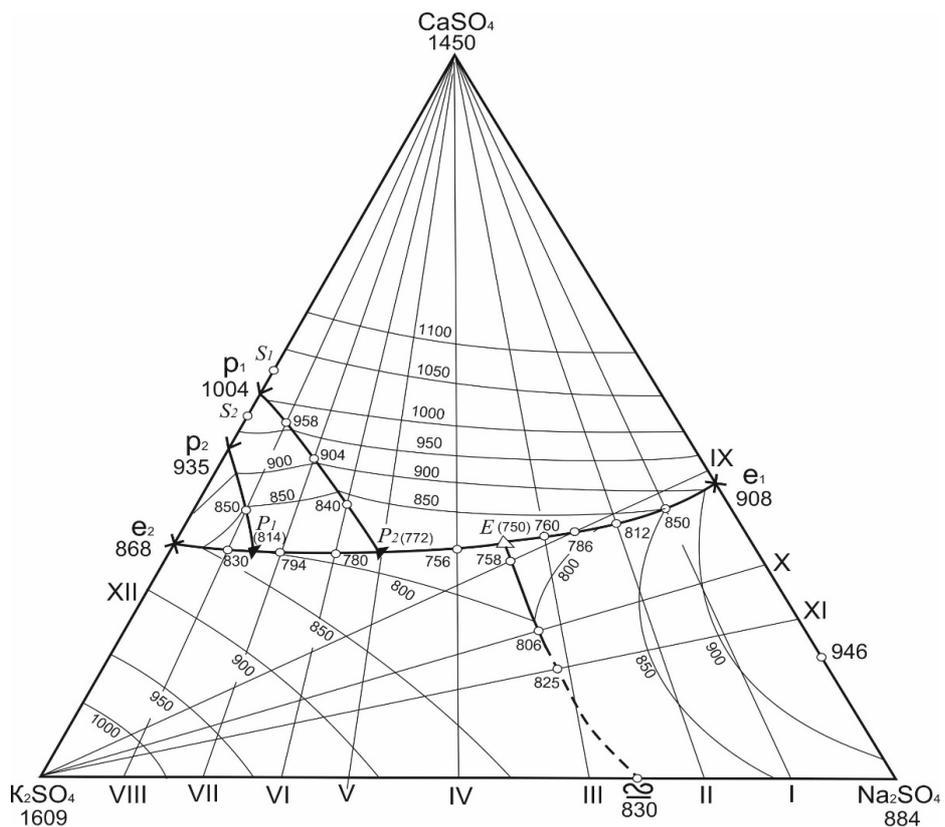


Figure 2. K,Na,Ca//SO₄ system meltability diagram

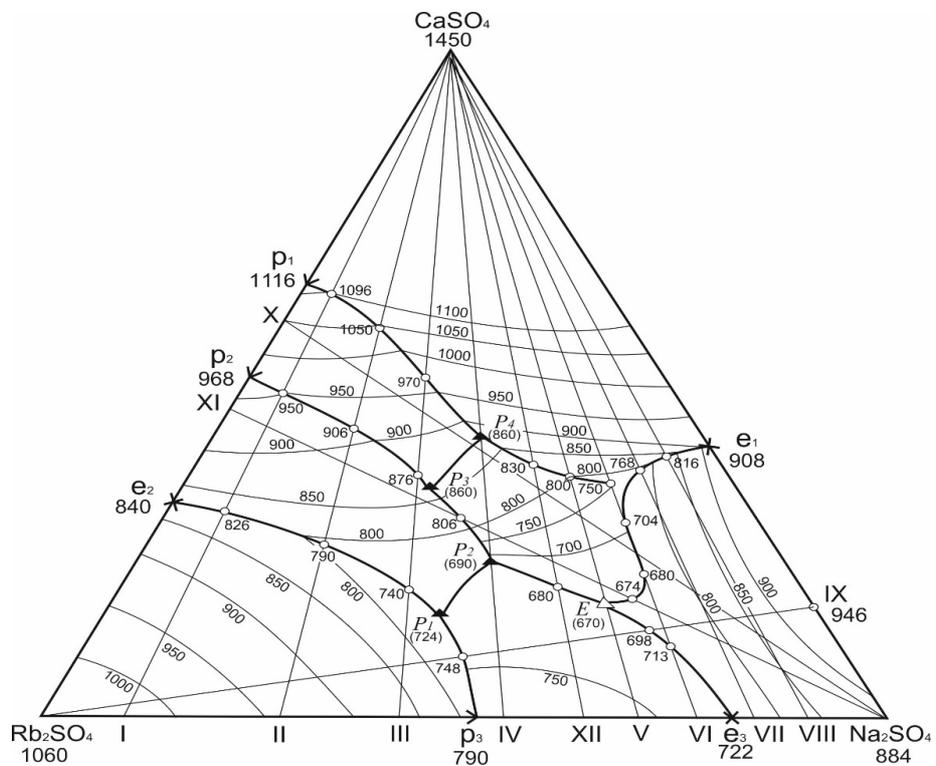


Figure 3. Rb,Na,Ca//SO₄ system meltability diagram

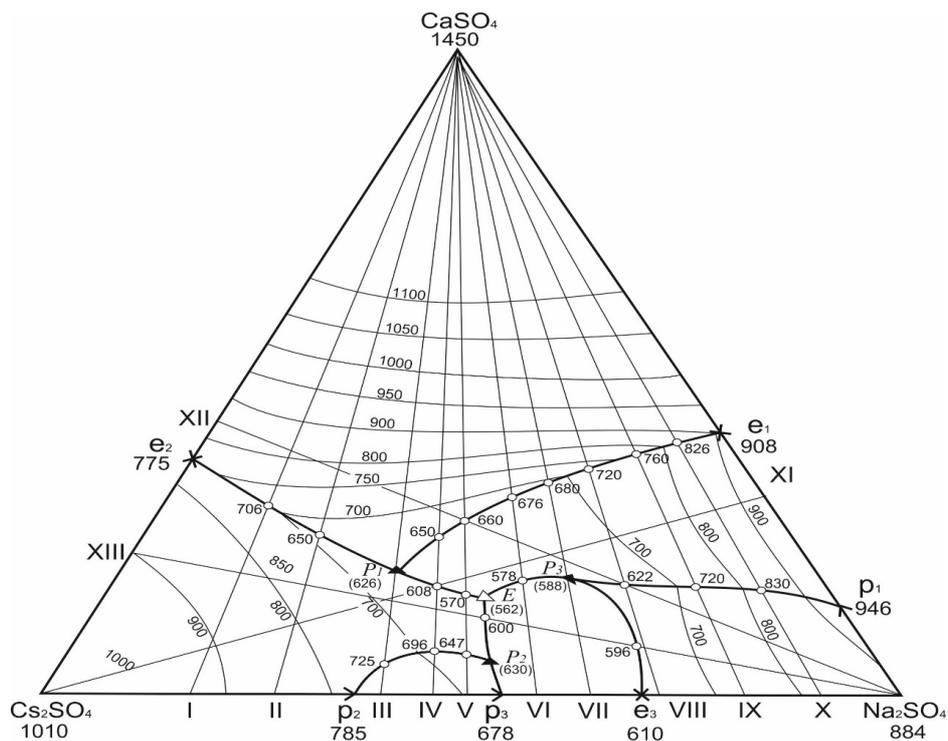


Figure 4. Na,Cs,Ca//SO₄ system meltability diagram



XANTAÇÃO DE RESÍDUOS DE SAWDUST PARA ADSORÇÃO DE ÍONS DE CHUMBO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS

XANTHATION OF SAWDUST WASTE FOR ADSORPTION OF LEAD IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS



NUÑEZ-HERNANDEZ, Jaidier Enrique; COLPAS-CASTILLO, Fredy; FERNANDEZ-MAESTRE, Roberto*

Universidad de Cartagena; Campus de San Pablo, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Programa de Química, Cartagena, Colombia (tel. +575-6469578 fax +575-6698180)

* *Corresponding author*

e-mail: rfernandez@unicartagena.edu.co

Received 12 August 2016; received in revised form 28 September 2016; accepted 07 December 2016

RESUMO

Metais pesados em efluentes industriais tenham contaminado águas naturais comprometendo a saúde dos seres humanos e animais. Os métodos tradicionais eliminam estes metais de águas residuais, mas eles são dispendiosos ou ineficaz em baixas concentrações de metais para os quais são necessários métodos alternativos. Nós investigamos a absorção de chumbo na serragem xanthated (tratamento CS₂). testes de cinética e de pH, isotérmicas de adsorção e espectroscopia de infravermelho foram realizadas. Estudos cinéticos indicaram que a adsorção equilibrada a 120 minutos a seguir uma cinética de pseudo-segunda ordem. A capacidade de adsorção foi de 72 mg Pb²⁺ g⁻¹ (máxima em pH 5, Freundlich tipo isotérmica, 98% de adsorção). Este produto obtido de matérias-primas sem valor comercial, pode ser usado para recuperação ambiental como alternativa ao dumping sua caros em aterros sanitários.

Palavras-chave: *Estudos cinéticos; metais pesados; trocador catiônico; curva isotérmica*

ABSTRACT

Heavy metals in industrial effluents have contaminated natural waters compromising the health of humans and animals. Traditional methods eliminate these metals from wastewater but they are costly or ineffective at low metal concentrations for which alternative methods are required. We investigated the adsorption of lead on xanthated sawdust (CS₂ treatment). Kinetic and pH tests, adsorption isotherms and infrared spectroscopy were performed. Kinetic studies indicated that adsorption equilibrated at 120 min following a kinetic model of pseudo-second order. The adsorption capacity was 72 mg Pb²⁺ g⁻¹ (maximum at pH 5, Freundlich type isotherm, 98% adsorption). This product obtained from raw materials without commercial value, can be used for environmental remediation as an alternative to its expensive dumping into landfills.

Keywords: *Kinetic studies; contamination; heavy metals; cation exchanger; isotherm*

1. INTRODUCTION

The disposal of heavy metals through industrial effluents has led to contamination of natural water bodies. This has endangered the health of humans and animals because, as metals are not biodegradable, they can accumulate in living tissues causing various diseases and disorders by their toxic and carcinogenic effects (Ngah and Hanafiah, 2008). To remove heavy metals from wastewater, various conventional methods have been used; however, these methods are not economical or effective when metal concentration is in the 1-100 mg L⁻¹ range (Torres-Blancas *et al.*, 2013). Different biomass residues, such as orange peels (Liang *et al.*, 2009), de-oiled allspice husk (Torres-Blancas *et al.*, 2013), and other biomass types (Patriota *et al.* 2016) have been used as bioadsorbents for the removal of heavy metals in wastewater. Carboxylic and phenolic groups are the main active sites for metal removal onto native agricultural waste (Pagnanelli *et al.*, 2003).

Adsorbents are chemically modified by addition of different chelating groups to increase their adsorption capacity. Sulfur groups as sulfides, thiols, dithiocarbamates, dithiophosphates and xanthates have also been used to increase the adsorption capacity of agricultural waste (Torres-Blancas *et al.*, 2013; Liang *et al.*, 2009; Chakraborty and Tare, 2006; Kumar *et al.*, 2000; Pillai *et al.*, 2013). These groups are characterized by a high affinity for heavy metals but a low affinity for the light ones. Xanthates are formed by reacting an organic substrate containing hydroxyl groups, with carbon disulfide under basic conditions according to equation 1 (Liang *et al.*, 2009):

Sawdust is mainly composed of cellulose, hemicellulose and lignin, and is an ideal substrate for the synthesis of xanthates due to its high content of hydroxyl functional groups. In this study, we prepared an adsorbent by incorporation of xanthate groups to the sawdust surface and evaluated its capacity to adsorb Pb²⁺ from aqueous solutions through adsorption, kinetic and optimum adsorption pH studies.

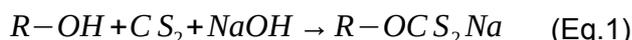
2. METHODOLOGY

2.1 Instrumental

Metal concentrations were determined by flame atomic absorption spectrometry (ICE 3000, Thermo Scientific, Zeeman correction). Other parameters were measuring time: 4.0 s and number of replicate analyses, 3. Solutions were prepared with a sodium acetate/acetic acid buffer and the ionic strength was adjusted with NaCl. Infrared spectra of the adsorbents were obtained by mixing one mg of sample with 100 mg of KBr, compressing to obtain a pellet that was analyzed on a FTIR (SHIMADZU-8400) in the 4000-400 cm⁻¹ range, to identify the functional groups involved in the adsorption of heavy metals.

2.2 Xanthation of Sawdust

Carito wood sawdust (*Enterolobium cyclocarpum*) was obtained from a local sawmill (Cartagena, Colombia), washed with distilled water and dried at 70° C for 24 h. Subsequently, it was milled in a ball mill, sieved to a 0.225 mm particle size, washed with 0.1 N HCl and distilled water to neutral pH; then, it was dried at 70° C for 24 h to remove colored substances and contaminants. The product obtained was named S. Later, xanthation was performed according to equation 1: twenty five grams of sawdust were put in a polyethylene vial mechanically stirred, 500 ml of a 4 M NaOH solution were added using a 0.33 sawdust/NaOH w/w ratio stirring for 3 hours and, finally, 30 ml of CS₂ with a 1.12 CS₂/sawdust w/w ratio stirring for 4 hours. The mixture was allowed to stand for 16 hours, filtered, washed several times with deionized water and dried at 70°C (Chakraborty and Tare, 2006). This product was named XS.



2.3 Effect of pH

The effect of pH on Pb²⁺ adsorption was examined by mixing 50 mg of XS or S with 10 ml of 100 ppm of Pb²⁺ at 25°C at pH values of 3 to 5 adjusted by adding 0.1 M HNO₃ and 0.1 M NaOH solution. After 3 h stirring, the solutions were filtered and Pb²⁺ was determined in the filtrate.

2.4 Kinetic Study and Adsorption Experiments

500 mg of adsorbent were mixed with 100 ml of 100 ppm of Pb²⁺ at pH 5 for 2.2 h and 25° C. Samples were extracted at different time inter-

vals, and filtered to determine their concentrations. In the adsorption experiments, 50 mg of adsorbent were mixed with 10 ml of 25, 50, 100, 200 or 400 ppm of Pb^{2+} at pH 5 for 2 h and 25° C. The amount of adsorbed metal, q_e , was determined using:

$$q_e = \frac{C_0 V_0 - C_e V_0}{m} \quad (Eq.2)$$

Where C_0 is the initial concentration of Pb^{2+} in $mg\ L^{-1}$, V_0 the initial volume in liters, C_e the equilibrium concentration of Pb^{2+} in $mg\ L^{-1}$ and m the mass of adsorbent in grams.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 pH Effect

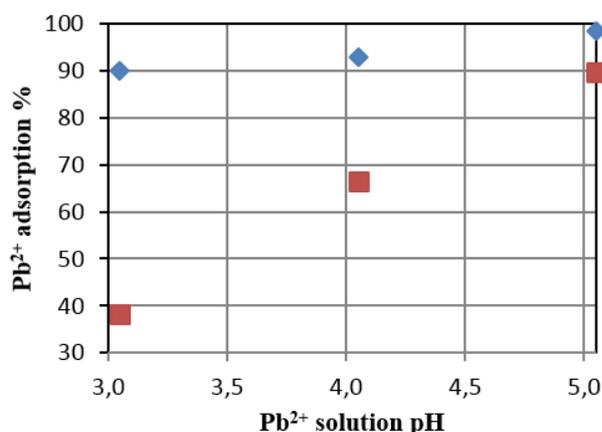


Figure 1. Effect of the exchange solution pH on Pb^{2+} adsorption on S (■) and XS (◆). Adsorbent dose: 50 mg/10 ml, concentration: 100 ppm of Pb^{2+} , contact time: 3 h. The optimum adsorption pH was 5.

pH affects Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions on S and XS (Figure 1). A poor Pb^{2+} adsorption was observed at acid pH because of strong electrostatic repulsion between H^+ and metal ions on the sawdust surface, preventing metal ions from interacting with the adsorbent (Jiang *et al.*, 2009). This type of competition has been described with metal biosorption onto olive pomace waste (Pagnanelli *et al.*, 2003). The greater adsorption at lower pH for XS than for S was due to the higher nucleophilicity of xanthate groups than that of the original oxygen groups in S; therefore, even at low pH, XS showed a high

adsorption of Pb^{2+} . By increasing pH, the repulsion force becomes weak favoring Pb^{2+} diffusion to the adsorbent surface, increasing adsorption (Acar and Eren, 2006). Figure 1 shows that the maximum adsorption on S and XS was obtained at pH 5 with adsorptions of 89% and 98% of Pb^{2+} from 100 ppm solutions and 50 mg/10 ml doses of adsorbent, respectively. The main advantage of XS over S was that Pb^{2+} adsorption was higher for XS at all pH values, especially at low pH. This is consistent with Torres-Blancas *et al.* (2013) who evaluated the adsorption of lead on pepper peel and xanthated pepper peel. They observed that at acid pH, adsorption on pepper peel was poor as a result of the strong electrostatic repulsion, while the adsorption of lead was high at all pH for XS; similar results were obtained by Liang *et al.* (2009) and Taty-Costodes *et al.* (2003)

3.2 Adsorption Kinetics

One important property of adsorbents is the speed with which the adsorbate is adsorbed and reaches equilibrium. The mathematical model that describes the amount of Pb^{2+} adsorbed at a zero time and at a specific time, is given by:

$$\left(\frac{mg\ Pb^{2+}}{g}\right)_n = \frac{[(CV)_{n-1} - (CV)_n]}{g} + \left(\frac{mg\ Pb^{2+}}{g}\right)_{n-1}$$

Where C is the remaining concentration of Pb^{2+} at time t in $mg\ L^{-1}$ (calculated with Equation 2), V the volume of the remaining solution at time t in liters, and n the number of data taken in time t . Using the graph of Pb^{2+} adsorbed as a function of time, we identified the time the equilibrium was reached and the corresponding adsorption capacity, q_e (Silgado *et al.*, 2014). To assess the rate of Pb^{2+} adsorption on S and XS, two kinetic models were considered. The model of pseudo-first order was proposed by Lagergren (Tseng *et al.*, 2010; Lagergren, 1898):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Where q_e and q_t are the adsorption capacities ($mg\ g^{-1}$) at equilibrium and time t , respectively, and k_1 is the rate constant model (min^{-1}). k_1 values were obtained from the intercept and

slope of the graph of $\log (q_e - q_t)$ vs. t . The kinetic model of pseudo-second order is given by:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Where q_e and q_t were defined in the model of pseudo-first order, and k_2 is the rate constant model of pseudo-second order ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) (Torres-Blancas *et al.*, 2013). k_2 and q_e values were obtained from the intercept and slope of the graph of t/q_t vs. t (Silgado *et al.*, 2014). The fact that S and XS fit a pseudo-second-order kinetics shows that the limiting-speed step can be caused by chemical sorption or chemisorption involving valence forces through the exchange of electrons between sorbent and sorbate (Ho and McKay, 1999; Ho, 2006). Xanthate groups allow SX to adsorb metal ions by ion exchange or complexation, or a combination of both

processes. By ion exchange, two sulfur atoms, negatively charged, capture Pb^{2+} , while complex formation occurs between the sulfur atoms and Pb^{2+} , which is characterized by empty orbitals that can be occupied by the xanthate free electrons to form a complex (Torres 2013). This model also assumes that the initial rate of adsorption, h_0 , ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) is proportional to the square of the number of remaining free surface sites, and is defined by:

$$h_0 = k_2 q_e^2$$

Where q_e and k_2 are the adsorption capacity (mg g^{-1}) and the pseudo-second order model rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), respectively. The results obtained for each model are described in Table 1.

Table 1. Kinetic parameters for S and XS. Pb^{2+} concentration: 100 ppm, adsorbent dose: 500 mg/100 ml, pH: 5, contact time: 140 min. Adsorbents S and XS followed a pseudo second-order kinetics.

Adsorbent	q_e (exp)	Kinetic Model						
		Pseudo first order			Pseudo second order			
		q_e model (mg g^{-1})	k_1 min^{-1}	R^2	q_e model (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	h_0 (mg g^{-1})
S	17.8	17.0	0.045	0.972	17.6	0.047	0.999	14.8
XS	19.3	16.6	0.027	0.967	19.2	0.095	0.999	35.6

q_e (exp): experimental q_e

From the data, it follows that, for the pseudo-first order kinetic model, the theoretical values of q_e for S and XS differ from the experimental q_e , as evidenced by the regression coefficients of 0.972 and 0.967 for S and XS, respectively, but they agree on the model of pseudo-second order with a regression coefficient of 0.999 for both S and XS. Therefore, the mechanism of adsorption of lead ions on S and XS is represented by the pseudo-second order kinetic model, and this agrees with the (Liang *et al.*, 2011; Liang *et al.*, 2009; Torres-Blancas *et al.*, 2013). This indicates that chemical adsorption was the mechanism of speed control. As for the initial velocity h_0 , this was faster for XS than for S, confirming that xanthation increases the adsorbent affinity towards metals.

3.3 Adsorption Isotherms

Adsorption isotherms are mathematical models used to estimate the maximum amount of contaminant that an adsorbent can remove from an aqueous solution. The adsorption isotherms were evaluated using the Langmuir and Freundlich models. The Langmuir isotherm is given by:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}$$

Where q_e is the amount of material retained by a specific amount of adsorbent (mg g^{-1}), C_e the equilibrium concentration (mg L^{-1}), q_m the amount of metal or contaminant necessary to form a monolayer on the adsorbent surface (mg g^{-1}) and expresses its maximum adsorption capacity, and b the Langmuir constant (L mg^{-1}) (Silgado *et al.*, 2014; Sciban *et al.*, 2006). The es-

sential characteristics of the Langmuir isotherm can be expressed in terms of a constant dimension known as the separation factor RL given by:

$$RL = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Where, b is the Langmuir constant and C_0 the initial concentration of adsorbate in the solution. We used RL to obtain the shape of the isotherm and the favorability of adsorption, according to the following criteria: if $RL > 1$ adsorption is unfavorable, $RL = 1$ linear, $0 < RL < 1$ favorable, and $RL = 0$ the adsorption is irreversible (Memon *et al.*, 2007).

Unlike the Langmuir isotherm, that assumes a homogeneous surface, the Freundlich isotherm considers a heterogeneous surface and is used at low pressures:

$$\log q_e = \log KF + \frac{1}{n} \log C_0$$

Where q_e is the amount of material adsorbed by a specific amount of adsorbent (mg g^{-1}), C_e the equilibrium concentration (mg L^{-1}) in the liquid phase, KF the Freundlich constant ($\text{mg}^{1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) and n the heterogeneity factor which depends on the substance (Liang *et al.*, 2009). Figure 2 shows the Langmuir and Freundlich isotherms for Pb^{2+} adsorption and Figure 3 the separation factors for S and XS.

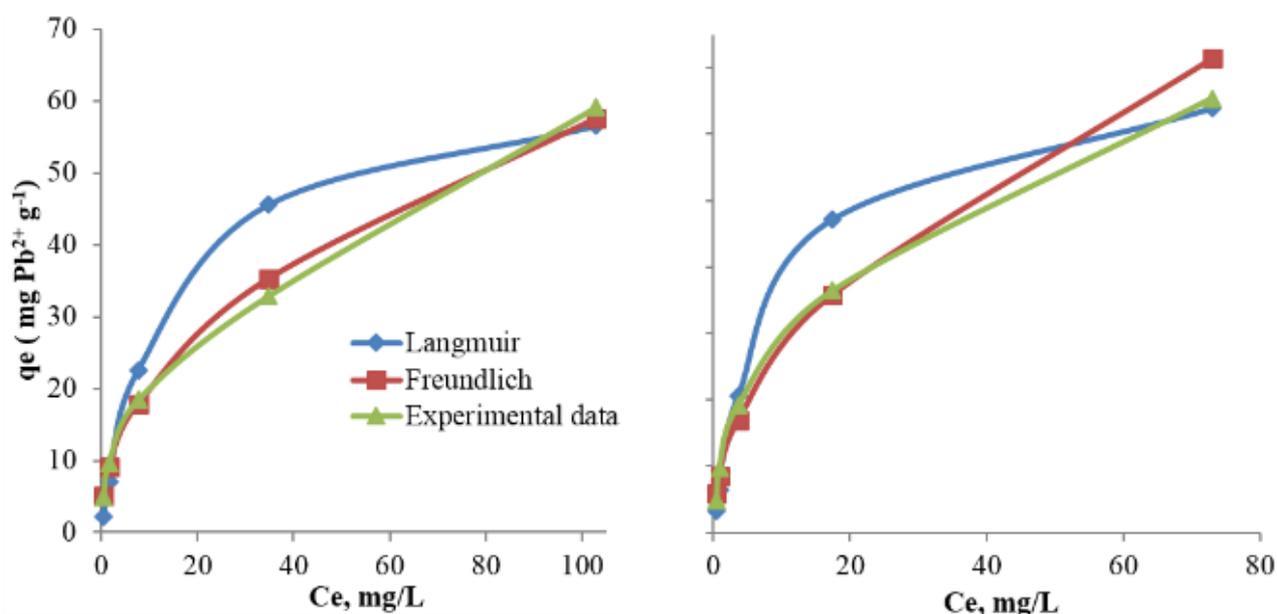


Figure 2. Langmuir and Freundlich isotherms for Pb^{2+} adsorption on S (left) and XS (right). Adsorbent dose: 50 mg/10 ml, metal concentration: 100 ppm of Pb^{2+} , contact time: 120 min. pH: 5. Sand XS fit the Freundlich isotherm; q_e is the sawdust adsorption capacity of Pb^{2+} and C_e the equilibrium concentration of Pb^{2+} .

The isotherms in Figure 2 show that the adsorption capacity in the equilibrium, C_e , increases as a function of concentration in solution, q_e , while Figure 3 confirms that the adsorption of Pb^{2+} on S and XS was favorable because the RL values for all metal concentrations were in the range 0 -1. According to Kumar *et al.* (2000) this means that adsorption is more favorable at high concentrations. Table 2 shows the values of the isotherm parameters for S and XS, determined by least squares.

Table 2. Langmuir and Freundlich isotherm parameters for Pb^{2+} adsorption on S and XS.

Adsorbent	Kinetic Model						
	Pseudo first order				Pseudo second order		
	q_m $mg\ g^{-1}$	b $L\ mg^{-1}$	R^2	RL	K_f $L\ g^{-1}$	n	R^2
S	64.5	0.069	0.938	0.062	7.04	2.20	0.997
XS	72.0	0.109	0.977	0.115	9.02	2.07	0.981

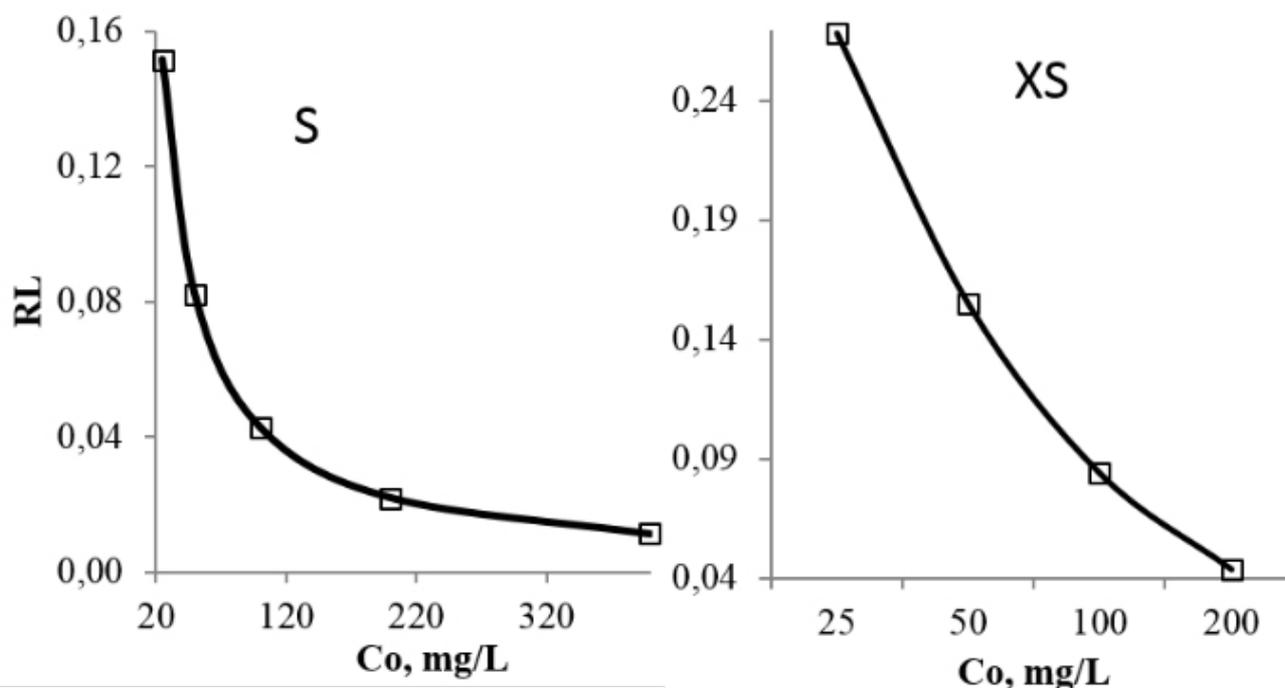


Figure 3. Separation Factors (RL) in the adsorption of Pb^{2+} on S (left) and XS (right). Adsorption was favorable because $0 < RL < 1$. C_0 is the initial concentration of Pb^{2+} .

To determine which of the two isotherm models was best suited to Pb^{2+} adsorption, we evaluated correlation coefficients that measure how well the experimental values were adjusted to theoretical ones (Panda *et al.*, 2008). Table 2 shows that the correlation coefficients with respect to lead adsorption on S were 0.938 and 0.977, and for XS, 0.997 and 0.981, for the Langmuir and Freundlich models, respectively. This means that, for both adsorbents, the Freundlich model gave the best fit; that is, lead adsorption occurred due to the energy distribution of the active sites for adsorption and the absence of monolayers. These results agree with those reported by Torres-Blancas *et al.* (2013) who established that the adsorption of lead on xanthated and untreated pepper peel follows a Freundlich isotherm type. Our results also partially agree with Liang *et al.* (2009) who studied the adsorption of lead on untreated orange

peel, and concluded that it follows a Freundlich isotherm type, but once xanthated follows a Langmuir type. This means that the type of adsorption isotherm depends on the nature of adsorbent used.

3.4 Infrared Spectroscopy Analysis

The FTIR spectra of S and XS are shown in Figure 4. In the spectrum of S, broad, intense absorption peaks around $3442\ cm^{-1}$ correspond to OH stretching vibrations due to inter and intra macromolecular hydrogen bonds of molecular associations such as alcohols and phenols (Torres-Blancas *et al.*, 2013), and at $2923\ cm^{-1}$ due to CH groups stretching vibration produced by alkanes and $-OCH_3$ $-CH_2OH$ groups, in cellulose and lignin (Liang *et al.*, 2011). The peak at $1739\ cm^{-1}$ was the result of stretching vibrations of carbonyl groups in lignin. The peaks at 1645, 1514, 1503,

1463 and 1425 cm^{-1} are due to stretching vibrations of C = C bonds of aromatic groups in lignin. The peaks at 1040, 1050, 1160, 1242 and 1368 cm^{-1} were assigned to torsion or deformation and O-H stretching vibrations of C-O of primary and secondary alcohols, and phenolic groups, and that at 667 cm^{-1} to balancing of C-H groups. Some changes were observed in the spectrum of XS with respect to S. For example, the peaks due to stretching vibrations of OH, CH_2 and CH_3 groups were weaker and more elongated than in S because hydroxyl groups reacted with CS_2 . Xanthate groups in XS were identified by the appearance of new peaks at 612, 899 and 1237 cm^{-1} that correspond to $\gamma\text{C-S}$, $\gamma\text{C=S}$ and $\gamma\text{S-C-S}$ vibrations. This is consistent with reports by Panda *et al.* (2008) who identified xanthate groups in *Lathyrus Sativus* peel, a legume from Asia and East Africa, by peaks appearing at 661 and between 1200 -1250 cm^{-1} ; Pillai *et al.* (2011) who associated sulfur groups to peaks at 538, 1020 and 1151.5 cm^{-1} corresponding to $\gamma\text{C-S}$, $\gamma\text{C=S}$ y $\gamma\text{S-C-S}$ vibrations; and Mustafa *et al.* (2004) who indicated that xanthate groups are found at 800-1200 cm^{-1} .

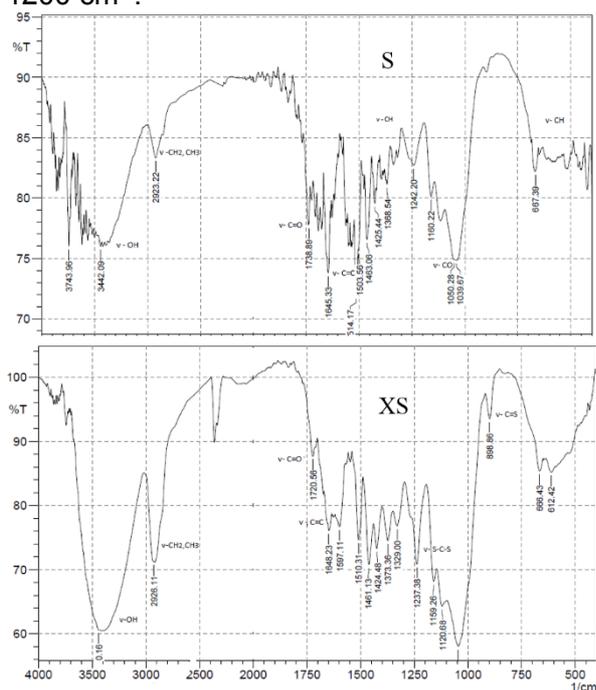


Figure 4. FTIR spectra of S and XS

4. CONCLUSION

Xanthated sawdust has a great potential as an efficient adsorbent for heavy metals. Its adsorption capacity was 72 $\text{mg Pb}^{2+} \text{g}^{-1}$, following the Freundlich isotherm. The optimal pH for adsorption was ≥ 5 with 90% adsorption and equilibrium was reached in about 120 minutes following a pseudo-second order kinetics.

5. REFERENCES

1. Acar, F.N.; Eren, Z. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 909.
2. Chakraborty, S.; Tare, V. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 2407.
3. Jiang, Y.; Pang, H.; Liao, B. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1.
4. Kumar, A.; Rao, N.N.; Kaul, S.N. *Bioresour. Technol.* **2000**, *71*, 133.
5. Ho, Y.S. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 681–689.
6. Lagergren, S. K. *Sven. Vetenskapsakad. Handl.* **1898**, *24*, 1.
7. Liang, S.; Guo, X.; Tian, Q. *Desalination.* **2011**, *275*, 212.
8. Liang, S.; Guo, X.; Feng, N.; Tian, Q. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170*, 425.
9. Ho, Y.S; McKay, G. *Proc. Biochem.* **1999**, *34*, 451–465.
10. Memon, S.Q.; Memon, N.; Shah, S.W.; Khuhawar, M.Y.; Bhangar, M.I. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *139*, 116.
11. Mustafa, S.; Hamid, A.; Naeem, A. *Int. J. Miner. Process.* **2004**, *74*, 317.
12. Ngah, W.W.; Hanafiah, M.A.K.M. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 3935.
13. Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Veglio, F.; Toro, L. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 20, 4709.
14. Panda, G.C.; Das, S.K.; Guha, A.K. *Colloid Surf. B* **2008**, *62*, 173.
15. Patriota, S.N.; Cerutti, M.N.; Mulholland, D.S.; Marques, M.A.; Scheidt, G.N. *J. Tche Chim.* **2016**, *13*, 25, 37-42.
16. Pillai, S.S.; Deepa, B.; Abraham, E.; Girija, N.; Geetha, P.; Jacob, L.; Koshy, M. *Ecotox. Environ. Safe.* **2013**, *98*, 352.
17. Sciban, M.; Klasnja, M.; Skrbic, B. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 266.

18. Silgado, K.J.; Marrugo, G.D.; Puello, J. *Chem. Eng. Trans.* **2014**, *37*, 721.
19. Taty-Costodes, V.C.; Fauduet, H.; Porte, C.; Delacroix, A. *J. Hazard. Mater.* **2003**, *105*, 121.
20. Torres-Blancas, T.; Roa-Morales, G.; Fall, C.; Barrera-Díaz, C.; Ureña-Nuñez, F.; Pavón-Silva, T.B. *Fuel.* **2013**, *110*, 4.
21. Tseng, R.L.; Wu, F.C.; Juang, R.S. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2010**, *41*, 6, 661.



REDE DE SANEAMENTO E ABASTECIMENTO DE ÁGUA – CRIAÇÃO E ATIVIDADES



WATER SUPPLY AND SANITATION NETWORK – CREATION AND ACTIVITIES

PONÇANO, Vera Maria Lopes^{1*},

¹ Consultora Independente, Rede Metrológica do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil.

* Corresponding author:
e-mail: vera.poncano@remesp.org.br

Received 17 August 2016; received in revised form 28 September 2016; accepted 07 December 2016

RESUMO

A Rede de Saneamento e Abastecimento de Água – RESAG foi criada no âmbito do Sistema Brasileiro de Tecnologia SIBRATEC - Serviços Tecnológicos e, nesta primeira fase, a sua operacionalização se dá com o apoio do projeto “Melhoria da Capacitação Laboratorial na área de Qualidade, Saneamento e Abastecimento de Água”, aprovado pela FINEP em 13 de abril de 2011. Neste projeto, os objetivos estão direcionados ao desenvolvimento de um conjunto de ações, estruturadas em subprojetos, destinadas a melhorar a prestação de serviços tecnológicos oferecidos pelos 37 laboratórios integrantes da Rede, oriundos de dez estados do país, para atender às demandas de mercado das micro, pequenas e médias empresas em temas como: programas interlaboratoriais, materiais de referência, treinamento, acreditação, competência técnica, calibração e materiais para saneamento e distribuição de água.

Palavras-chave: *Qualidade, saneamento, abastecimento de água.*

ABSTRACT

RESAG, the Water Supply and Sanitation Network - RESAG has been created under the scope of the Brazilian Technology System SIBRATEC – Technological Services. In this first stage, its operation has the support of the project "Improvement of the Laboratory Capability in the area of Quality, Sanitation and Water Supply", as approved by FINEP on April 13, 2011. In this project, the objectives are directed towards the development of a set of actions structured in subprojects intended to improve the provision of technological services offered by the 37 laboratories integrating the network, derived from ten (10) Brazilian States of the country, aiming to meet market demands of micro-, small- and medium-companies in themes such as: interlaboratory programs, reference materials, training, accreditation, technical competence, calibration and materials for sanitation and water distribution .

Keywords: *Quality, sanitation, water supply.*

INTRODUÇÃO

A Rede de Saneamento e Abastecimento de Água – RESAG foi criada por representar uma das áreas estratégicas do país, a qual está vinculada ao Sistema Brasileiro de Tecnologia SIBRATEC, no eixo dos Serviços Tecnológicos, (RESAG).

A importância estratégica e a influência do saneamento e abastecimento de água são visíveis em várias áreas, tais como: habitação, agricultura, indústria, saúde, ambiente e outras, que evidenciam a necessidade de condições adequadas no abastecimento de água à moradia, coleta e tratamento de esgoto, destinação de resíduos sólidos, rios, entre outras.

Para atender a todos os aspectos são necessários diferentes recursos e, principalmente, políticas de planejamento, execução e monitoramento. Nesse contexto, deve ser dada especial atenção em ações aos aspectos educativos à população, fundamentada numa ação integrada em todo o território nacional.

1.1 Aspectos Sobre a Distribuição da Água

De acordo com dados da Organização das Nações Unidas (ONU), o volume total de água na Terra é de, aproximadamente, 1,4 bilhões de km³.

Ao olharmos o planeta Terra (ou Planeta Água?) observamos a grande superfície coberta de água, o que corresponde a cerca de 2/3 da superfície terrestre. Desse volume total, 97,5% é água salgada de mares e oceanos e apenas 2,5% (~35 milhões de km³) é de água doce, sendo que o maior volume está, principalmente, em águas subterrâneas e em geleiras. Com isso, somente cerca de 0,007% corresponde à água doce disponível para consumo, que pode ser encontrada em rios, lagos e na atmosfera.

Em comparação com outros países, o Brasil está em posição privilegiada no acesso a esse insumo e possui 12% de todas as reservas de água doce do mundo, segundo a Agência Nacional de Águas (ANA).

Esse percentual representa uma concentração significativa no Brasil do total de água doce disponível no mundo, o que traz ao Brasil, rico em recursos hídricos, uma responsabilidade ainda maior na gestão destes recursos.

1.2 Criação da Rede de Saneamento e Abastecimento de Água – RESAG

A seguir, algumas informações referentes ao estabelecimento da RESAG, suas linhas de atuação e o contexto de controle de qualidade e competência interlaboratorial em que está inserida.

1.2.1 Primeira Fase

Esta primeira fase da RESAG visa o estabelecimento e consolidação da estrutura de gestão e operativa da Rede, com o apoio do projeto “Melhoria da Capacitação Laboratorial na área de Qualidade, Saneamento e Abastecimento de Água”, aprovado pela FINEP em 13 de abril de 2011, conforme publicação do Diário Oficial. O período de execução de 36 meses foi prorrogado para 01 de abril de 2016.

1.2.2 Linhas de Atuação

As atividades definidas pelo edital visam apoiar o desenvolvimento da infraestrutura de serviços tecnológicos oferecidos à sociedade e a melhoria da capacidade de avaliar e certificar produtos, processos e serviços e são realizadas por meio da avaliação da conformidade, certificação, ensaios, treinamento, realização de ensaios de proficiência, produção de materiais de referência e correlatas.

Em especial, o apoio foi dirigido às micro, pequenas e médias empresas brasileiras (MPMEs), com o objetivo de melhorar a qualidade de produtos, processos e serviços na indústria, comércio interno e exportações.

1.2.3 Impacto do Controle da Qualidade

A falta de água em condições adequadas de qualidade mata em média uma criança a cada 15 segundos no mundo, revela o Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF), decorrente de doenças relacionadas à falta de água potável, de saneamento e de condições de higiene no mundo, (EBC).

Todos os anos, 3,5 milhões de pessoas perdem a vida no mundo por problemas relacionados ao fornecimento inadequado da água, à falta de saneamento e à ausência de políticas de higiene, segundo representantes de

outros 28 organismos das Nações Unidas, que integram a ONU - Água.

O "Relatório sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos", divulgado a cada três anos pela Organização das Nações Unidas (ONU) destaca que quase 10% das doenças registradas ao redor do mundo poderiam ser evitadas se os governos investissem mais em acesso à água, medidas de higiene e saneamento básico.

Doenças geralmente relacionadas com a ingestão de água contaminada matam 1,5 milhões de pessoas anualmente. Doenças diarreicas poderiam ser praticamente eliminadas se houvesse esse esforço, principalmente nos países em desenvolvimento.

A água potável no Brasil pode conter 22 tipos de agrotóxicos, 13 de metais pesados, 13 de solventes e seis de desinfetantes, cujos limites fixados chegam a ser ultrapassados por conveniências econômicas e controles inadequados, (JORNAL DO BRASIL).

Há problemas relacionados à falta de padronização e de informações sobre a realização das coletas e análises laboratoriais, o que torna os resultados existentes, muitas vezes, pouco confiáveis e de difícil comparação entre regiões distintas.

Soma-se a essa realidade uma insuficiente divulgação de informações para a população e para os tomadores de decisão na maioria das Unidades da Federação, fato que gera dificuldades para a análise efetiva da evolução da qualidade das águas e elaboração de um diagnóstico nacional.

1.2.4. Importância da Competência Laboratorial

É fundamental para o país ter a adequada competência laboratorial nas diversas regiões, para avaliar a qualidade da água em seus diferentes parâmetros físicos, químicos e biológicos. Esta análise fornece insumos fundamentais à tomada de decisão quanto às possibilidades de sua utilização em seus diferentes destinos: consumo humano, uso industrial, agrícola, energético ou manutenção do equilíbrio ambiental. Também, com base nos parâmetros de qualidade identificados, são definidos os processos de tratamento adequados ao seu aproveitamento e aplicação.

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), o monitoramento e a avaliação da qualidade das águas superficiais e subterrâneas são fatores primordiais para a adequada gestão

dos recursos hídricos, permitindo a caracterização e a análise de tendências em bacias hidrográficas, sendo essenciais para várias atividades de gestão, tais como: planejamento, outorga, cobrança e enquadramento dos cursos de água, (ANA).

Os ensaios realizados em água para fins de uso humano adotam como referência a Portaria 2.914, que dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, dado que toda água destinada a este consumo, distribuída coletivamente por meio de sistema ou solução, proveniente de solução alternativa individual e de alternativa coletiva de abastecimento de água, deve ser objeto de controle e vigilância quanto à sua qualidade, (BVSMS)

Conforme a ANA, a avaliação da qualidade das águas superficiais em um país de dimensões continentais como o Brasil é dificultada pela ausência de redes estaduais de monitoramento em algumas Unidades da Federação e pela heterogeneidade das redes de monitoramento existentes no País, no tocante ao número de parâmetros analisados e à frequência de coleta.

Observa-se a existência de lacunas geográficas e temporais no monitoramento de qualidade da água no Brasil em razão, principalmente, de limitações de recursos o que evidencia de forma irrefutável a necessidade de se dispor da adequada infraestrutura laboratorial nas diversas regiões do País, como proposto na criação da RESAG, (ANA).

REDE DE SANEAMENTO E ABASTECIMENTO DE ÁGUA

A seguir são apresentados o objetivo e a composição da Rede de Saneamento e Abastecimento de Água.

2.1. Objetivo

A RESAG tem por objetivo o desenvolvimento de um conjunto de ações direcionado a melhorar a prestação de serviços tecnológicos oferecidos pelas organizações integrantes da Rede que, nesta primeira fase, atuam em dez estados do país para atender às demandas de mercado das micro, pequenas e médias empresas na área de qualidade, saneamento e abastecimento de água.

2.2. Composição

A RESAG compreende 37 laboratórios de 19 institutos de pesquisa tecnológica, centros universitários federais, estaduais e organizações não-governamentais, em apoio ao desenvolvimento de empresas industriais e de serviços lucrativos localizados em 10 estados do país, nas regiões Nordeste, Centro-Oeste, Sul e Sudeste do país que atuam por meio da realização de atividades de prestação de serviços tecnológicos especializados, visando ao aumento da competitividade nacional. A figura 1, a seguir, apresenta a composição da RESAG:

Figura 1. Composição da RESAG

A estruturação na forma de redes objetiva o desenvolvimento de recursos metrológicos de forma articulada, potencializando as capacitações regionais existentes no país no atendimento às demandas do sistema produtivo, saúde e meio ambiente em firme contribuição ao desenvolvimento e proteção do país.

Neste primeiro projeto de apoio à consolidação da RESAG, a sua organização se dá por meio de subprojetos nos temas: gestão, calibração, capacitação, programas de comparação interlaboratorial, materiais de referência certificados, acreditação, competência analítica, e caracterização de materiais para distribuição, conforme ilustra a Figura 2:

Figura 2 – Organização RESAG em Subprojetos

Os subprojetos apresentados são de caráter cooperativo e seus participantes estão distribuídos em dez estados do país, o que permite o uso e apoio às potencialidades laboratoriais regionais com vistas a fortalecer os polos tecnológicos nas áreas contempladas, de acordo com leis de incentivo nacional. Ao todo, entre pesquisadores e técnicos dos laboratórios, estão cadastrados 305 membros na RESAG.

ATIVIDADES EM ANDAMENTO

Os subprojetos da RESAG estão em andamento, conforme descritos a seguir.

3.1. Gestão-Rede

A gestão da RESAG via Rede Metrológica do Estado de São Paulo (REMESP) se dá conforme regulamento contendo procedimentos, regras, direitos e responsabilidades e outras diretrizes que garantam a sua operacionalidade adequada. Os benefícios de atuação em Rede são bem evidentes, bem como a relevância de sua gestão, que sob a formatação de rede ocorre de maneira diferente das estruturas convencionais.

Atuar em rede significa mais do que a simples somatória das capacitações individuais, pela otimização dos recursos, interação e sinergia entre seus membros. A troca de conhecimento e de experiências é estimulada por meio de reuniões, visitas técnicas, cursos, eventos técnicos, site interativo e desenvolvimento de diversas atividades conjuntas [6].

3.2. Programas de comparação interlaboratorial

Subprojeto sob coordenação do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial/Centro de Tecnologia Industrial (SENAI/CETIND) do qual participam todos os laboratórios da RESAG.

A demanda por participação em Programas de Ensaio de Proficiência vem sendo uma exponencial crescente pelos laboratórios que visam demonstrar não apenas a credibilidade dos ensaios, mas também a competência técnica dos profissionais do laboratório que o executam, criando dentre outros fatores as evidências objetivas necessárias à exportação de bens e serviços e acreditação externa baseada na ABNT NBR ISO/IEC 17025.

Neste subprojeto são oferecidas pelo SENAI/CETIND, quatro (04) rodadas de PIs realizadas em matriz água para elementos como: Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ag, Zn, Ca, Ni, Na, Mg, As, Se, Sr, Sn, Sb, Ba, Be, V, Li, K, V, B e Al. São oferecidas pela REMESP quatro (04) rodadas de PIs na grandeza massa (peso-padrão), três (3) de pH, três (03) de condutividade eletrolítica e (01) de Medidores de Pressão. Se possível, outros que não estão nas metas do projeto também poderão ser realizados nas áreas de microbiologia e de massa – pesagem. Também, o Instituto Adolfo Lutz (IAL) ofereceu o PI de ânions em água para os elementos fluoreto e nitrato.

Esses programas interlaboratoriais contaram com a participação de 172 laboratórios, provenientes de pequenas e médias empresas, e

institutos de tecnologia de todo o território nacional, nas quais se incluem os laboratórios da RESAG.

3.3. Produção de materiais de referência certificados

Este subprojeto está coordenado pelo Instituto Adolfo Lutz. Até o momento, materiais de referência nacionais para metais em água não estão disponíveis comercialmente e, com isso, há uma dependência técnica externa ao País, devido à carência de infraestrutura e capacitação de laboratórios à produção de materiais de referência, de acordo com os requisitos gerenciais e técnicos das Normas e Guias pertinentes.

Esses materiais são ferramentas importantes para a garantia da qualidade e demonstração de competência técnica, o que demanda o seu uso regular. Sua utilização é fundamental para o controle da qualidade laboratorial, constituindo-se em mecanismo para o estabelecimento da rastreabilidade metrológica, validação de metodologia (exatidão e repetitividade dos resultados) no controle da qualidade dos ensaios, produtos e serviços. Com o apoio deste projeto, em três anos serão obtidos dois Materiais de Referência Certificados (MRCs) nacionais:

- Cátions em água para consumo (As; Cd; Pb; Cu; Cr; Fé; Mn; Zn e V);
- Ânions em água para o consumo (NO₃- e F-)

3.4. Caracterização de Materiais para Saneamento

Este subprojeto é de responsabilidade da Universidade Federal do Estado do Rio Grande do Sul. Por meio dele foi adquirido o equipamento: "Reômetro de torque com câmara de mistura", que tem por objetivo a prestação de serviços de avaliação de tubulações plásticas para transporte de água segundo as especificações de tubos para distribuição de água: subprojeto em implementação.

3.5. Capacitação

Este subprojeto está sob responsabilidade da REMESP e participam da atividade todos os laboratórios da RESAG.

A demanda mercadológica por profissionais competentes e especializados nas áreas metrológicas e da qualidade requer treinamentos técnicos e gerenciais que propiciem uma atuação dos laboratórios de ensaio e análise e no adequado patamar de qualidade.

A cada dia os novos equipamentos analíticos e técnicas de medições vêm aumentando a sua sofisticação, limites de detecção e sensibilidade. Essa demanda analítica está intimamente ligada às especificações de produtos, considerando, por exemplo, aspectos de contaminantes tão vinculados às questões ambientais e de defesa do consumidor, além de fazerem parte da lista de itens relacionados com barreiras técnicas ao comércio. Tal fato se evidencia quando se trata de exportações.

Até o momento a RESAG realizou 39 cursos, em temas relacionados com técnicas e recursos para a melhoria da capacitação laboratorial e de gestão de projetos e da qualidade, que contaram com 684 participantes no total, compreendendo profissionais da RESAG e de pequenas e médias empresas.

3.6. Melhoria da competência analítica

Este subprojeto está sob responsabilidade da REMESP e participam da atividade todos os laboratórios da RESAG, com a finalidade de apoiar a melhoria da qualidade em medições e calibrações propiciando o desenvolvimento tecnológico dos laboratórios integrantes da RESAG.

Ao final do projeto, os laboratórios deverão dispor de infraestrutura laboratorial adequada para a ampliação de escopo dos parâmetros oferecidos atualmente e melhoria em suas medições, conforme o comprometimento assumido por cada um dos laboratórios. Foi desenvolvido um questionário de acompanhamento das melhorias e ampliação das atividades de ensaio, com indicadores da qualidade e em especial com os relacionados com a competência em medição.

Em paralelo, visando avaliar a qualidade da água de abastecimento distribuída em dez estados brasileiros onde se situam os laboratórios da RESAG e, também, avaliar a competência desses laboratórios em medições na matriz água, será feito um estudo de caso para avaliar a qualidade da água distribuída nas

capitais dos dez estados onde há participantes da RESAG.

3.7 Acreditação de laboratórios

Este subprojeto está sob responsabilidade da REMESP do qual participam a maioria (~60%) dos laboratórios da RESAG que desenvolvem atividades de acreditação em ensaios; a REMESP e SENAI/CETIND na preparação de sua acreditação como provedores de ensaios de proficiência, e o IAL como produtor de materiais de referência em desenvolvimento para a sua acreditação.

CONCLUSÃO

É fundamental contar com mecanismos e capacitação técnica laboratorial, como proposto com o desenvolvimento da RESAG, para viabilizar o adequado controle da qualidade da água à saúde da população, indústria, agricultura e demais áreas, bem como em apoio ao eficiente uso (e reúso) da água e às medidas de saneamento e de distribuição para as diferentes finalidades de uso. Ações direcionadas à melhoria da competência laboratorial, por meio de programas interlaboratoriais, têm sido desenvolvidas de forma extensiva, com bons resultados.

As atividades propostas no projeto original vêm sendo desenvolvidas de maneira satisfatória e algumas ultrapassaram as metas previstas. Atividades de capacitação de recursos humanos têm sido pontos relevantes, apoiados e enfatizados pela RESAG.

A continuidade da RESAG deve ser estruturada com base nas demandas da sociedade identificadas ao longo de seu desenvolvimento, considerando a sua inserção e interação nas diversas regiões do País.

A integração das redes temáticas de serviços tecnológicos como a RESAG com as linhas da chamada tecnologia industrial básica, como normalização, regulamentação técnica, avaliação da conformidade (inspeção, certificação, ensaios), metrologia, informação tecnológica e propriedade industrial propiciaria uma atuação mais completa e robusta no atendimento ao mercado.

RECONHECIMENTOS

Agradecemos ao Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), à Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela iniciativa da criação da RESAG e pelo apoio que tem propiciado ao seu desenvolvimento; aos colegas da RESAG que têm tornado essa atividade produtiva e gratificante e à equipe de apoio – Secretária-executiva e Bolsistas - pela constante colaboração.

REFERÊNCIAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA. Programa Nacional de Avaliação da Qualidade das Águas. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/projetos/QualidadeAgua.aspx>> Acesso em: 01 out. 2014.
2. BIBLIOTECA VIRTUAL EM SAÚDE – BVS MS. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 03 out. 2014.
3. EMPRESA BRASIL DE COMUNICAÇÃO - EBC. Falta de água de qualidade mata uma criança a cada 15 segundos no mundo, revela Unicef. Disponível em: <<http://www.ebc.com.br/noticias/brasil/2013/03/falta-de-agua-de-qualidade-mata-uma-crianca-a-cada-15-segundos-no-mundo>> Acesso em: 01 out. 2014.
4. JORNAL DO BRASIL. Controle-da-qualidade da agua no brasil não acompanha contaminação química. Disponível em: <<http://www.jb.com.br/ciencia-e-ecnologia/noticias/2011/07/25/controle-da-qualidade-da-agua-no-brasil-nao-acompanha-contaminacao-quimica/>> Acesso em: 03 out. 2014.
5. REDE DE SANEAMENTO E ABASTECIMENTO DE ÁGUA - RESAG. Objetivos da criação. Disponível em: <<http://www.resag.org.br/resag>>. Acesso em: 3 out. 2014.
6. SILVA, V. M. L. P. A. Estudo de organização em rede na metrologia em

química. 2007. 329 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo,

São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-16062008-133753/>>. Acesso em: 03 out. 2014.

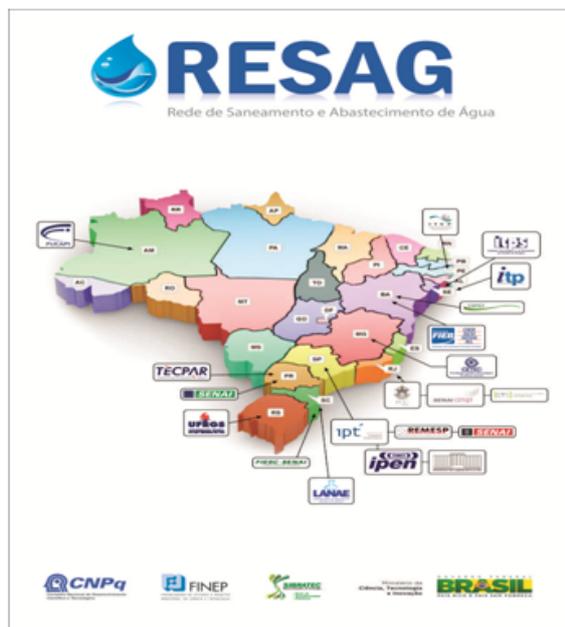


Figura 1. Composição da RESAG



Figura 2 – Organização RESAG em Subprojetos



ESTUDO DE VIABILIDADE SOBRE O DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA DE PESTICIDA NO CHÁ PRETO

FEASIBILITY STUDY ON THE DEVELOPMENT OF REFERENCE MATERIAL OF PESTICIDE IN BLACK TEA



STYARINI, Dyah^{1*}; GUNLAZUARDI, Jarnuzi²

¹Metrology in Chemistry Research Group, Research Center for Chemistry Indonesian Institute of Sciences, Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan, Banten, Indonesia, 15314

²Chemistry Department, Faculty of Mathematic and Natural Science, University of Indonesia, Depok, Indonesia, 16424

**Corresponding author.
e-mail: dyah.styarini@lipi.go.id*

Received 31 March 2015; received in revised form 21 August 2016; accepted 01 September 2016

RESUMO

Neste artigo, é relatado um estudo sobre o desenvolvimento de material de referência (RM) para α -endossulfan e bifentrina no chá preto como matriz. O estudo foi conduzido com base no facto de que tais RMs não estavam actualmente disponíveis na Indonésia. Para obter um bom e adequado RM, um estudo de viabilidade e desenvolvimento de RM é extremamente necessário. O RM foi primeiramente preparado por moagem da folha de chá para ter um tamanho de partícula de cerca de 150-106 μm e um teor de água de cerca de 5,99%. Uma pequena porção da folha de chá triturada foi então cravada com solução de hexano contendo ambos os analitos alvo a certas concentrações, seguida por uma secagem apropriada para obter o candidato inicial de RM (iCRM). O iCRM foi então bem misturado apropriadamente com outra porção de material de chá moído não cravado para obter o candidato do pó de material de referência final (fCRM). Uma cromatografia gasosa equipada com detector de captura de elétrons foi utilizada para a identificação de analitos e a viabilidade do método foi avaliada em termos de técnica de espícula e processo de homogeneização. A avaliação por ANOVA mostrou que o fCRM foi estatisticamente considerado homogêneo e apresentou fração de massa de α -endossulfan e bifentrina $\pm U$ de 380,32 ($\pm 120,32$) ng g⁻¹ e 522,74 ($\pm 148,65$) ng g⁻¹, respectivamente.

Palavras-chave: *Material de referência, α -endossulfan, Bifentrina, Chá, Spiking*

ABSTRACT

In this paper, a study on development of reference material (RM) for α -endosulfan and bifenthrin in black tea as a matrix is reported. The study was conducted on the basis that such RMs was presently not available in Indonesia. To obtain a good and proper RM, a feasibility study of RM development is extremely required. The RM was firstly prepared by grinding the tea leaf to have particle size of about 150-106 μm and water content of about 5.99%. A small portion of the grinded tea leaf was then spiked with hexane solution containing both target analytes at certain concentrations, followed by a proper drying to obtain initial candidate of RM (iCRM). The iCRM was then well-mixed properly with another portion of non-spiked grinded tea material to get final candidate reference material (fCRM) powder. A gas chromatography equipped with electron capture detector was used for analyte identification and the feasibility of the method was evaluated in term of spiking technique and homogenization process. The evaluation by ANOVA showed that fCRM was statistically considered to be homogeneous and having α -endosulfan and bifenthrin mass fraction $\pm U$ of 380.32 (± 120.32) ng g⁻¹ and 522.74 (± 148.65) ng g⁻¹ in dry weight basis, respectively.

Keywords: *Reference material, α -Endosulfan, Bifenthrin, Tea, Spiking*

INTRODUCTION

Pesticide is widely applied in tea plantation area to protect the plant from the pests. Nonetheless, the pesticide residues in tea products then become an important issue in world tea trade. Various quality standards or regulations concerning the quality of tea products have been set and applied in both national and international level to keep the quality and safety of the tea product, as well as to set the selling price. The maximum residue limit (MRL) value of pesticide in tea is one of the parameters which is defined in quality standards. It is intended to protect the tea's consumers from the harm of any pesticide residues. In Indonesia, the MRL values for some pesticides residues in tea has been regulated as described in the National Standard of Indonesia (SNI) (SNI, 2008).

In the area of pesticide residues testing, the accuracy of a measurement is an important parameter. The accurate results could keep the quality of the tea products, which further protect human from exposure to harmful pesticide residues. Practically, however, some difficulties related to the pesticide residues analysis in tea products have been found because some residues may present up to sub-ppm levels while matrix being analyzed was very complex. In this regards, it was experimentally evident from an international proficiency testing program organized by Asia Pacific Metrology Programme (APMP), by which our lab has taken a part. From the result of PT evaluation, it was found that the consensus value of the participant's data was not good enough (Dayarathna *et al.*, 2013), implying that the complexity of the sample matrix could be the most possible reason for the unexpected results.

High accuracy and comparability of chemical measurement results are of very important for a fair and society protection action and those can be achieved when aspects of quality control or quality assurance (QC/QA) system for testing laboratory are fulfilled (Robert, 2007; Franz, 2006). Certified reference material (CRM) is one of QC/QA aspect that contribute to the reliability and comparability measurement result between testing laboratories.

Reference material (RM) is defined as "material or substance one or more of whose property values are sufficiently homogenous and

well established to be used for the calibration of an apparatus, the assessment of a measurement method, or for assigning values to materials". While CRM is defined as "Reference materials, accompanied by a certificate, which has one or more properties whose value is certified by a procedure that establishes traceability to the accurate realisation of the unit in which the values of the properties are expressed, and for which each certified value is accompanied by a stated uncertainty with a given level of confidence" (ISO Guide 30, 1992; ISO, 1993). Traceability itself as currently defined according to VIM is a "property of the result of a measurement or the value of a standard whereby it can be related to stated references, usually national or international standards, through an unbroken chain of comparisons all having stated uncertainties". Traceable measurement results, accompanied with their associated measurement uncertainty, form the most solid basis for comparability of results at national or international level. Realize the importance of reference material (RM) for testing laboratories and the lack of matrix RM containing pesticide in Indonesia, the feasibility study for the development of reference material for pesticide in black tea matrix has been conducted to address the needs.

Based on ISO Guide 35, there are several steps have to be carefully carried out on the preparation of the CRM. The major steps are selection of raw material, feasibility studies, short and long term stability study, characterization of the candidate RM with respect to the targeted properties, assignment of the certified values and their uncertainty, drafting a certificate and certification report and reviewing of the project results and approval of the certification documents (ISO Guide 35, 2006; Hendrik *et al.*, 2006). In this regards, several studies have been previously reported for the preparation of pesticide reference materials in food matrix such as cucumber and cabbage (Susana *et al.*, 2015; Seonghee *et al.*, 2011). Taking into account the important such feasibility study, in this works, the evaluation were focused on the spiking techniques and homogeneity for the preparation of reference materials for pesticides (α -endosulfan and bifenthrin) in black tea matrix. Practically, to obtain a sufficient homogenous solid material containing target analytes by using

a spiking technique is quite difficult. In this regards, the way how to spike the target analyte into solid material and the technique of the homogenization process need to be optimized. Once the optimized procedure for spiking and homogenization technique obtained, then it can be applied for the preparation of the reference material.

MATERIAL AND METHODS

2.1 Materials

The pesticide standards used were α -endosulfan (NMIA, Australia, >99% purity) and bifenthrin (Chem. Service West Chester, USA, > 99.1% purity). The organic solvents used in preparation of standard solutions and sample preparation were obtained from Merck, Germany including acetone (Suprasolve), diethyl ether (p.a grade), and n-hexane (EMSURE for analysis). Florisil (Merck, Germany) with particle size of 0.150-0.250 mm and pH 9-10 was used as sorbent in clean up procedure. Florisil was firstly activated in an oven at 130°C for 18 hours before used. Sodium sulfate anhydrous was used as drying agent. The black tea used as sample matrix was obtained from traditional market in Indonesia. Helium (Ultra High Purity) and Nitrogen (High Purity) were used as carrier gas and make up gas in GC- μ ECD system, respectively.

2.2 Instrumentation

Gas chromatography equipped with electron capture detector (GC-ECD, Hewlett Packard 6890) was used for pesticides measurement. The separation of pesticides component was conducted on a DB-5 capillary column (30 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 μ m). The helium gas carrier gas was used with flow rate of 1 mL/min. The injector port and detector temperature were kept at 250 and 300°C, respectively. The oven temperature was programmed from 120°C for 1 min and was then followed by 25°C/min ramping to 250°C and held for 5 min before ramped up to 300°C (5°C/min) and held at this level for 2 min. Splitless injection mode with splitless time 0.75 min was applied. Nitrogen gas (high purity grade) at 60 mL/min of flow rate was used as make up gas.

2.3 Procedure of processing material

2.3.1 Matrix preparation

The black tea used as matrix in this feasibility study was bought from traditional market. A series of powdered black tea with different in particle size were obtained by grinding the black tea sample followed by sieving with different size of siever including 250, 150, 106, and 45 μ m.

2.3.2 Preparation of pesticide standard solution

Approximately 65 ml of a n-hexane solution containing both 0.375 mg α -endosulfan and 0.597 mg bifenthrin was prepared and then was used for spiking 1 kg of black tea. The high precision balances were calibrated before use by using international traceable standards.

2.3.3 Spiking, homogenization, and storage

A certain amount (50 g) of powdered black tea was taken from 1 kg stock followed by soaking in 65 ml of pesticide standard solution. The solvent was then evaporated until initial dry spiked black tea was obtained (denoted as iCRM). The iCRM was mixed with another 50 g of unspiked powdered black tea, giving 100 g of spiked black tea. After that, the 100 g of spiked black was then mixed with another 100 g of unspiked black tea to get 200 g of homogenous spiked black tea. A similar procedure was continuously applied so that 1 Kg of final candidate spiked black tea was obtained (denoted as fCRM). Furthermore, the fCRM was manually homogenized. The total homogenization process took about 10 h. This fCRM was then divided into 50 portion with 20 ± 1 g for each and all were packed to get 50 amber bottles. All these amber bottles were labeled and sequentially numbered. The packed fCRM were then stored in the freezer at temperature of -15°C, before used for analysis.

2.4 Analytical method for Characterization

A validated pesticide residue test method was used for analysis and homogeneity testing. The analytical method used in this study was adapted from Styarini, et.al., 2014 with slightly modification in the extraction procedure. Typically, a certain amount (2 g) of spiked black tea sample containing target pesticide residues

was transferred into an Erlenmeyer and then extracted using 60 ml of acetone/n-hexane (by mixing 20 ml of acetone with 40 ml of n-hexane). After overnight maseration at room temperature, the mixture was centrifuged to separate the filtrate and tea sample. The filtrate obtained was evaporated using evaporation flask until near to dryness. The residue obtained was subjected to a clean-up procedure by dissolving such residue into n-hexane and the solution was then pour into activated florisil column. The pesticide residues in the florisil column were eluted by 100 ml of mixture of n-hexane/diethyl ether (85/15) (v/v) and the eluate was collected into a conical evaporating flask and then concentrated under vacuum condition untill near to dryness. The residue was then re-dissolved in approximately 1 ml of n-hexane as final solution. A quantitative analysis of both α -endosulfan and bifenthrin residues was done by injecting 2 μ l of final solution to the GC- μ ECD. An external calibration method was applied for the quantitation.

2.5 Homogeneity study

In this study, 8 bottles were randomly picked and used in the homogeneity study. The analysis of those 8 samples was done in triplicate. The sample homogeneity was statistically evaluated using ANOVA technique.

RESULT AND DISCUSSION

3.1 Preparation of black tea as a matrix

Figure 1 shows five groups of particle size distribution of the black tea used as matrices in this study. It can be seen from Fig. 1, the most abundant particle size obtained was between 45 – 106 μ m.

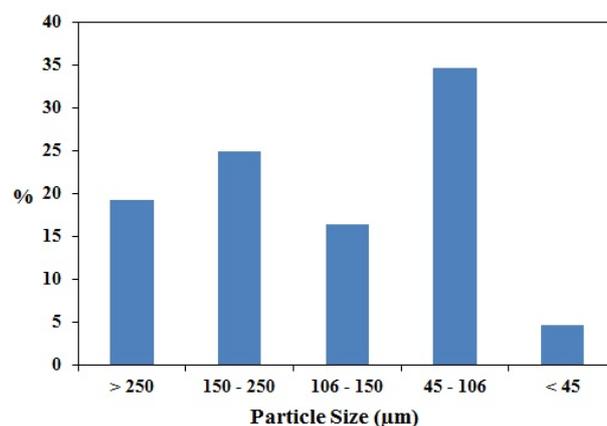


Figure 1. The distribution of particle size of black tea as matrix (for interpretation of the references to color in the figure, the reader is referred to the web version of the articles).

The sieving process was conducted to obtain the homogenous particle size of the tea material after grinded. It would be expected that the preparation of material from a homogenous particle size could be easier than other no homogenous materials. In this study, the tea powder having particle size between 106 and 150 μ m was chosen as material for preparing candidate of RM.

The water content of the tea matrix is an important factor to be characterized. High water content of tea matrix may increase the risk of inhomogeneity due to the matrix can be coagulated easily. The water content of the tea material was determined by gravimetric method (a common drying method) using oven at 105°C. The value of CRM is normally certified in dry mass fraction basis, showing that the moisture content (in dry mass fraction) of a candidate RM is critically important to be used in the calculation of the value of the target analytes (Siegfrid, K. *et al.*, 2000). For water content determination, the quantitative analysis were performed in 7 replicate. It was found that the average of water content of the black tea material was 5.99 %, indicating that the black tea material was dry enough. Generally speaking, characteristic of the tea material used in this study with uniform in particle size and low water content indicated that a high level of homogeneity of candidate RM has been achieved.

3.2 Method of Quantification and validation

It has been well recognized that the tea matrix is very complex material containing pigments such as chlorophyll and carotenoid, as well as flavor compounds, polyphenol and caffeine. All these substances may become interference during GC quantitation. It has been previously reported that the black tea matrix is more complex than the green tea due to its higher content of volatile compounds (Juniaty, 2013; Sussane, 2014). Nonetheless, the selective extraction method and clean up procedure can minimize such possible interferences. Besides, the operational condition of the GC system is also important for achieving an accurate result of analysis. In respect to α -endosulfan and bifenthrin, the validation results indicated that the analytical method using GC- μ ECD can separate those two target analytes very well. As shown in Figure 2, the retention time of α -endosulfan and bifenthrin were found to be 8.66 and 11.71 min, respectively.

Moreover, the method used was also found to be good in term of its recovery and precision. The recovery values for α -endosulfan and bifenthrin were found to be 77.34 and 96.18 %, while the precision values (% RSD) were found to be 17.60 and 16.09 %, for the α -endosulfan and bifenthrin, respectively.

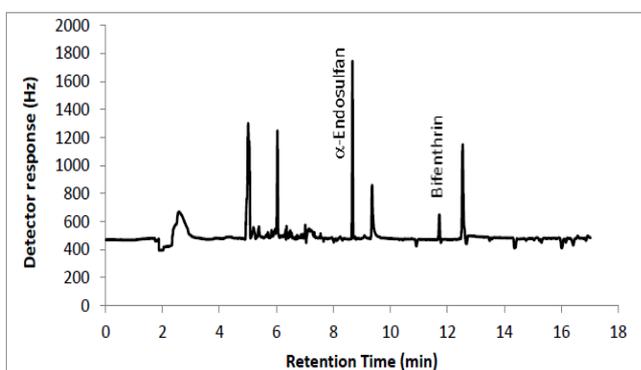


Figure 2. Chromatogram of α -endosulfan and bifenthrin in tea matrix

For quantitation of the mass fraction of α -endosulfan and bifenthrin the Equation 1 was used,

$$X = \frac{C_x \cdot W_1 \cdot W_2}{W_3 \cdot W_2 \cdot W_s} \times \frac{1}{1-M} \times \frac{1}{Rec} \quad (\text{Eq.1})$$

where X is the mass fraction of analyte, C_x was the concentration of the analyte in the extract injected to the GC system derived from calibration curve. The W_1 , W_2 , W_3 and W_s are the mass of solution after addition of 10 ml of n-hexane, the mass of solution taken for clean-up procedure, the mass of final solution in 1 ml of 1 ml of n-hexane, and the mass of tea sample used in the analysis, respectively. M and Rec are the water content and the recovery, respectively, and both were used as the correction factor.

3.3 Spiking

In this feasibility study, the spiking technique was used in preparing the candidate RM. According to ISO Guide 35, a major problem with spiking is the achievement of sufficient homogeneity and stability of the candidate RM. In a word, a sufficient homogeneity and stability of a candidate RM can be achieved by applying a proper spiking method (ISO Guide 35, 2006). Based on ISO Guide 35, the most suitable spiking method for a solid material is an incipient wetness' technique. In this regards, the component to be spiked is dissolved in a suitable amount of solvent where the volume of solvent used is only sufficient to completely wet the surface of the solid. In this study, two kinds of solvents, n-hexane and acetone were used for soaking the tea material in the pesticide standards solution. These two solvents were chosen because the target analytes can be well-dissolved in both solvents and the results were then compared. In this study, optimization of the solvent volume (ml) was firstly conducted. An optimum of solvent volume is the volume needed to soak about 50 g of tea material perfectly. Two portions of 50 g of tea materials were soaked in acetone and n-hexane, respectively. After a few time idle, the solvent was then evaporated. From Fig. 3, it can be seen that the wall of the evaporating flask for soaking the tea material with acetone was covered by strong green crust color which is characteristic for the matrix of tea, while weak green crust was observed in the wall of the evaporating flask used for soaking the tea material with n-hexane. From this finding, the non polar solvent, n-hexane was used for further for dissolving the standards of α -endosulfan and bifenthrin. The n-hexane solution containing the pesticide standards was used to soak the black tea material.



Figure 3. The evaporation results after tea material soaking with A) acetone and B) n-hexane (for interpretation of the references to color in the figure, the reader is referred to the web version of the articles).

In this study, at about 65 ml of pesticide standard solution in n-hexane was needed to wet all surface of about 50 g of the black tea material. Theoretically, 50 g of spiked black tea will contain approximately 7890 ng g^{-1} and 12704 ng g^{-1} of α -endosulfan and bifenthrin respectively. After evaporation of the n-hexane at 600 mbar and 40°C , a dry spiked tea sample, so called as initial Candidate Reference Material (iCRM), was achieved. The iCRM was analyzed using the GC- μ ECD in duplicate to check the concentration of the target analytes in iCRM. The result showed that the average concentration for α -endosulfan and bifenthrin were considered to close to the theoretical value as shown in Table 1. Hence, it can be concluded that the value obtained from GC-ECD analysis was comparable to that of theoretical value.

Table 1. Analysis result of iCRM

Compound	Mass fraction in iCRM ^a (ng g^{-1})	Theoretical value in iCRM (ng g^{-1})
α -endosulfan	6080.81	7890
Bifenthrin	10564.24	12704

Moreover, to increase the homogeneity, the iCRM was poured into evaporation flask followed by rotating at rotary evaporator for 6 hours at room temperature and room pressure. Afterwards, 950 g unspiked black tea was

gradually transferred into evaporation flask containing iCRM. The rotating process was continued until the unspike black tea was totally mixed with the iCRM. and then the final Candidate Reference Material (fCRM) was obtained. After homogenization for 10 hours, the fCRM was analyzed in triplicate to check its homogeneity property.

The analysis results showed that the average value for both target analytes in the fCRM (Table 2) were close to the theoretical values. The theoretical values for α -endosulfan and bifenthrin were found to be about 375 ng g^{-1} and 597 ng g^{-1} , respectively. However, high values of measurement repeatability for both target analyte (Table 2) were still observed. The analysis result implies that the homogenization process was found to be good enough. However, an additional homogenization process was still required needed to increase the homogeneity of the fCRM. Therefore, the additional homogenization was carried out for about 1 hour. Finally, the homogenized fCRM was packed by transferring a certain amount ($20 \pm 1 \text{ g}$) into a capped amber bottle. For study purpose, a fifty capped amber bottles containing the homogenized fCRM were prepared for this study.

Table 2. Analysis result of fCRM before packed in to the bottles

Compound	Mass fraction in fCRM ^a (ng g^{-1})			Theoretical value in fCRM (ng g^{-1})
	sd	%RSD		
α -endosulfan	494.36	95.87	19.39	375
Bifenthrin	602.52	100.9	16.75	597

a: Number of replicate was 3

3.4 Homogeneity study

As mentioned above, homogeneity and stability are crucial factor in CRM preparation. For the homogeneity study of fCRM, 8 amber bottles containing fCRM prepared above were randomly taken and analysed in triplicate. The results of GC- μ ECD analysis were statistically evaluated using Analysis of variance (ANOVA). It was

statistically found that the F_{crit} value at 95% confidence level for α -endosulfan and bifenthrin were 2.66 for both, while the $F_{calculated}$ value were found to be 0.32 and 1.75 for α -endosulfan and bifenthrin respectively. By comparison, the $F_{calculated}$ value for both target analyte were smaller than that of the F_{crit} value ($F_{calculated} < F_{crit}$), indicating that there was no significant difference among these 8 the different bottles. Hence, the materials is considered as sufficiently homogenous at confidence level of 95%. The analysis result of the homogeneity test both for α -endosulfan and bifenthrin are presented in Fig. 4. In addition, the average of mass fraction values obtained from the triplicates analysis of 8 different units of bottle for α -endosulfan and bifenthrin were found to be 380.32 and 522.74 ng g⁻¹, respectively.

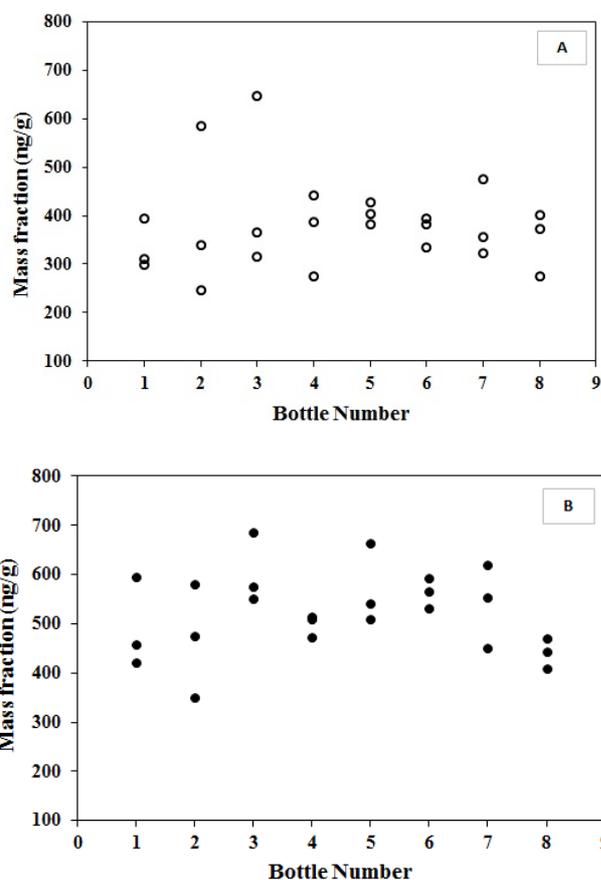


Figure 4. The analysis result of homogeneity test for A) α -endosulfan and B) Bifenthrin

3.5 Estimation of Uncertainty

The uncertainty value of the measurement ($U_{measure}$) was calculated by using bottom-up approach as described in Eurachem

(Eurachem/Citac Guide, 2012). The uncertainty sources of the measurement result (Table 3) were derived from the components in the calculation equation (Eq. 1). Figure 5 presents the average values obtained from triplicate analysis of each bottles and their uncertainty for both α -endosulfan and bifenthrin. Moreover, standard uncertainty for the characterisation process (u_{char}) for α -endosulfan and bifenthrin were found to be 48.72 ng g⁻¹ and 64.63 ng g⁻¹, respectively.

Table 3. The sources of uncertainty of the measurement result for calculating u_{char}

Symbol	Source of uncertainty	Unit
X	Concentration of analyte	ng/g
C_x	in the sample (dry base)	
	Concentration of analyte	ng/g
C_{middle}	in the final solution	
	injected to GC (from calibration curve)	
W_1	Middle standard solution	ng/g
W_2	in the calibration curve	
	The mass of solution	g
W_3	after addition of 10 mL of n-hexane	
	The mass of solution	g
W_s	taken for clean up procedure(3 mL)	
	The mass of final	g
Rec	solution in 1 mL of n-hexane	
	The mass of tea sample	g
M	used in the analysis	
	Recovery of the method	%
Repx	Water content of the sample	%
	Precision of the method	-

ISO Guide 34 requires that in assigning the uncertainties for the property values of interest, any uncertainties resulting from between unit variations and/or from possible instabilities (both during storage and during transportation) shall be included (ISO Guide 34, 2000). It means that the uncertainty of the CRM not only from the

batch characterisation (u_{char}), but also from possible between bottle variation (u_{bb}), instability upon long term storage (u_{lts}) and instability during transport to the customer (u_{sts}) (Thomas, P.J.L., *et al.*, 2001). For the u_{char} , the source of uncertainty is originated from the components in the measurement. The calculation results showed that the average concentration and the u_{char} of both α -endosulfan and bifenthrin for each unit bottle analyzed were overlap one to another, as shown in Figure 5.

Moreover, the standard uncertainty originated from between bottle variation (u_{bb}) was calculated by using equation 2 and 3.

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{between} - MS_{within}}{n_{replicatesperunit}}} \quad (\text{Eq. 2})$$

From the calculation, it was found that the value of u_{bb} for bifenthrin was 36.67 ng g⁻¹. For α -endosulfan, the value of $MS_{between}$ was smaller than MS_{within} , when $MS_{between}$ is equal or smaller than MS_{within} , then for the alternative, u_{bb} can be estimated by using Eq. 3, where n is number of replicate and df is degrees of freedom of MS_{within} .

$$u_{bb}' = \sqrt{\frac{MS_{within}}{n}} \sqrt{\frac{2}{df}} \quad (\text{Eq. 3})$$

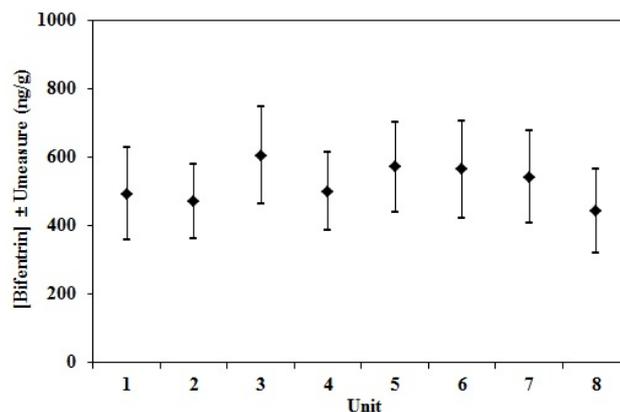
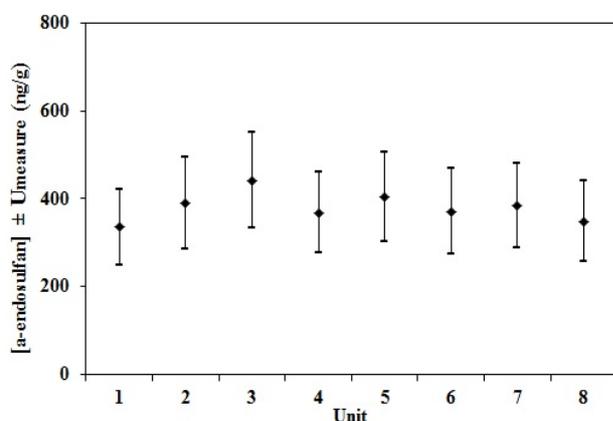


Figure 5. The average concentration of α -endosulfan and bifenthrin accompanied with the U_{char} values for both analytes in each unit bottles analyzed in the homogeneity test

The u_{bb} value for α -endosulfan obtained from the calculation by using Eq. 3 was found to be 35.3 ng g⁻¹. The expanded uncertainty (U) value generated from the characterization and the homogeneity at coverage factor (k) of 2 was then calculated using the following equation:

$$U = 2 \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2} \quad (\text{Eq. 4})$$

The u_{char} and u_{bb} for α -endosulfan and bifenthrin were about 12%, while the relative expanded uncertainty (U) for both target analytes were found to be about 30%. These results are summarized in Table 4.

Table 4. Summarize of mass fraction, expanded uncertainty of the fCRM, and relative uncertainty of characterization (u_{char}) and homogeneity (u_{bb}).

	α -Endosulfan	Bifenthrin
Mass fraction	380.32	522.74
(ng g ⁻¹)		
Expanded uncertainty	120.32	148.65
(U) (ng g ⁻¹)		
Relative U (%)	31.64	28.44
u_{char} (%)	12.81	12.36
u_{bb} (%)	9.28	7.02

CONCLUSION

The feasibility study for the development of reference material for organochlorine pesticide (α -endosulfan) and pyrethroid (bifenthrin) in black tea by employing spiking technique has been conducted. The spiking of α -endosulfan (0.375 mg) and bifenthrin (0.597 mg) were performed in the 1 Kg of black tea. The result of the characterization showed that the spiked black tea (fCRM) have mass fraction \pm U; 380.32 ± 120.32 ng g⁻¹ and 522.74 ± 148.65 ng g⁻¹ (in dry base) for α -endosulfan dan bifenthrin, respectively. Based on the ANOVA result from the homogeneity study, there were no statistically significant difference between 8 bottles; thus, the fCRM were considered to be sufficiently homogenous. The spiking technique was good and successful applied in this study. One can be noticed from this study is that the successful spiking technique applied is promising to be utilized in the future work for the preparation of CRM for pesticide residue in black tea at a larger scale. Besides the pesticide in tea RM could be used as quality assurance tool in the method validation for testing laboratories in Indonesia.

Acknowledgement

The authors would like to express gratitude to Research Center for Chemistry, Indonesian Institute of Sciences (RCChem-LIPI) for funding and supporting of facilities in performing this research. We would like also to express our gratitude and appreciate to Dr. Julia Kantasubrata, for her valuable advices and for the fruitful discussion. We also thank to Mrs. Sajekti Eka, Mrs. Nurhani Aryana, M.Si., Mr. Yosi Aristiawan, S.Si. and Mr. Sujarwo, S.Si., for the support in this research project. The authors very grateful to Dr. Oman Zuas, RCChem-LIPI, for critically manuscript reading and for his valuable comments.

REFERENCES

1. Dayarathna, D.; Thirimanna C.; Mubarak, A.; Mackay, L.; Rogerson, J.; tang, H.; Feng, J.; Sin, D.W.M.; and Wong, Y-C., *Food Res. Int.*, 2013, 53 (2), 931-937.
2. EURACHEM/CITAC Guide, 2012, Quantifying Uncertainty in Analytica Measurement, third edition. <http://www.citac.cc/QUAM2012_P1.pdf>
3. Franz, U., *Anal Bioanal Chem.*, 2006, 386:1121-1136.
4. Hendrik, E., Andrea, H., and Franz, U., *Pure Appl. Chem.*, 2006, vol. 78, No.1, pp. 135-143.
5. International Organization for Standardization, 1992, ISO Guide 30:1992, ISO, Geneva, Switzerland.
6. International Organization for Standardization, 1993, International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM), 2nd edition, Geneva, Switzerland.
7. ISO Guide 35, 2006, Reference materials – General and statistical principles for certification, third edition.
8. ISO Guide 34, 2000, General requirements for the competence of the reference material producers, second edition.
9. Juniaty, T.; and Balitri, *Warta Penelitian dan Pengembangan Tanaman Industri*, 2013, Volume 19 No.3, pp. 12-16.
10. Robert, K., *Accred Qual Assure*, 2007, 12:435-437.
11. Seonghee, A.; Byungjoo K.; Eujin, H., *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011, Vol.32, No.4, pp.1365-1367.
12. Siegrid, K.; Heinz-Dieter, I.; Nils, L.; Erika, D.; Bernd, M.; Herbert, M.; Rolf, H.; and Philippe, Q., *Fresenius J Anal Chem*, 2000, 368, 664-668.
13. SNI: 7313:2008, Maximum residue limit of pesticides in agricultural products (in Indonesian "Batas maksimum residu pestisida pada hasil pertanian") <<https://www.scribd.com/doc/170144994/SNI-Batas-Maksimum-Pestisida>>
14. Susana, G.; Stefan, H.; Penka, S.; John, S.; Berit, S.; Hakan, E.; Marta, D., *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, 407: 3083-3091.
15. Sussane, B.; Ziyin, Y.; Tsuyoshi K.; Vo, A. T.; Nobuyuki, M.; Yoriyuki, N.; and Naoharu, W., *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 5, 620-632.
16. Styarini, D.; Andreas; Ridwan, Y.S.; and Yusiasih, R., *Indo. J. Chem.*, 2014, 14 (1), 12-21.
17. Thomas, P.J.L; Jean, P.; Adriaan, M.H. van deer Veen; Heinz, S.; and Andree, L., *Accred Qual Assur*, 2001, 6:20-25.



DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM AZUL DE METILENO EM SÍLICA/NÍOBIUM PARA A ANÁLISE DE SULFITOS



DEVELOPMENT OF CHEMICALLY MODIFIED ELECTRODE WITH METHYLENE BLUE ANCHORED ONTO SILICA/NIOBIUM FOR SULFIDE ANALYSIS

MACEDO, I.Y.L.¹; LOBÓN, G.S.^{2*}; MATIAS, A.L.B.¹; LIÃO, L.M.¹; SCALIZE, P. S.; GIL, E.S.¹.

¹ Universidade Federal de Goiás, Faculdade de Farmácia Rua 240, S/n - Setor Leste Universitário, Goiânia – CEO 74605-170 – Goiânia - GO, Brasil

² Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, Avenida Esperança, s/n, Campus Samambaia CEP 74690-970 - Goiânia - GO., Brasil
(fone: +55 (62) 98435-4645; fax: +55 62 3521-1167)

* Autor correspondente
e-mail: manger84@gmail.com

Received 07 December 2016; received in revised form 15 December 2016; accepted 19 December 2016

RESUMO

O sulfureto é um composto de alta toxicidade, mesmo em baixas concentrações. É liberado para o ambiente por muitas fontes, o que pode levar a impactos ambientais e à saúde. Assim, a detecção de esses compostos requer métodos de alta sensibilidade, praticidade e baixo custo. Algumas metodologias analíticas para a detecção são baseadas na reação com o azul de metileno (MB) que tem sido utilizado no desenvolvimento de eletrodos modificados (MEs). Os MB-MEs podem ser ferramentas promissoras para detectar este ânion eletroativo. Desta forma, foram desenvolvidos e caracterizados os MEs de sílica-niobio-azul de metileno (SNMB). Estes métodos foram avaliados por cronoamperometria e técnicas voltamétricas, em diferentes condições experimentais. Nas condições ótimas, as SNMB-ME apresentaram uma resposta linear contra sulfureto de 7,6 a 63,4 x μM , ($r = 0,9979$), enquanto o limite de detecção e quantificação foi de 2,03 mM e 6,77 mM, respectivamente. Tais resultados confirmam a potencial aplicabilidade do SNMB-ME para análise e monitoramento de sulfeto em amostras.

Palavras-chave: monitorização eletroquímica, compostos de enxofre, técnicas cronoamperométricas, técnicas voltamétricas.

ABSTRACT

Sulfide released in the environment, due to high toxicity, even at low concentrations, may lead to serious environmental and health impacts. Therefore, is mandatory to develop highly sensitive, practical and inexpensive methods for detecting sulfide. Some of these analytical approaches are based on the methylene blue (MB) reaction, which has been successfully used in modified electrodes (MEs) development. MB-MEs hold promise as tools for detecting this electroactive anion. This study developed and characterized silica-niobium-methylene blue (SNMB) MEs, and evaluated their performance in sulfide determination through chronoamperometric and voltammetric techniques, under different experimental conditions. Within optimum conditions, the SNMB-MEs exhibited a linear response to sulfide anions from 7.6 to 63.4 μM , ($r = 0.9979$), whereas the detection and quantification limits were 2.03 mM and 6.77 mM, respectively. These results confirm the potential applicability of SNMB-ME for sulfide analysis and monitoring.

Keywords: electrochemical monitoring, sulfur compounds, chronoamperometric techniques and voltammetric techniques.

1. INTRODUCTION

Sulfide is a toxic corrosive compound that is released into the environment from natural and anthropogenic activities, such as volcanic eruptions, petrochemical transformation processes or motor vehicle combustion. Sulfur is highly soluble in water, and so is highly mobile. Its natural cycling allows atmospheric forms to settle and accumulate in soil and aquatic environments, where it causes unpleasant odors and can lead to the formation of hydrogen sulfide, a weak acid that has corrosive properties and is very harmful to most aquatic life (FEITOSA and MANOEL, 1997; ESTEVES, 1998).

The effects of sulfide on human health vary with concentration and exposure (acute or chronic) time. Cardiac and respiratory symptoms (e.g. tachycardia, palpitations and cardiac arrhythmias, bronchitis, pulmonary edema, respiratory depression and respiratory paralysis, usually accompanied by nausea, vomiting and diarrhea) are related to acute exposure, whereas chronic exposure can lead to neurological problems, which include dizziness, irritability, headache, seizures and even coma (LILIAMTIS and MANCUSO, 2003).

Therefore, due to the high toxicity of sulfide ions, even at low concentrations, their monitoring and control has great relevance. Several analytical methods have been described for sulfide analysis, including iodometric titration, flow injection analysis, spectrophotometry, chromatography and electrochemical methods (Patnaik, 199; AGA, 2015; PAWLAK and PAWLAK, 1999). Nevertheless, the official method, USEPA-Methylene Blue, first described by Fischer in 1883 is still widely used (Fischer 1883). Despite, having good selectivity and sensitivity, colorimetric methods are not very accurate and have slow reaction times and somewhat erratic when conditions are not optimal (Cline 1969).

In this sense, electroanalytical methods based on modified electrodes are promising alternatives that combine the required sensitivity and selectivity with low cost and speed. Different electrochemical technic and electrodes have been testes in the last years, amperometric approach (LAWRENCE *et al*, 2000), mercury-film electrode (KOVALEVA, CHEREMUKHINA and GLADYSHEV 2003), carbon nanotube

immobilized onto the glassy carbon electrode (LAWRENCE *et al*, 2004) or nanocopper-oxide screen-printed (THAKUR *et al*, 2016). In fact, taking into account the affinity of sulfide, an electroactive anion, to MB, an electron mediator, a MBME had been proposed yet (SCOTTI *et al*. 2006). Moreover, more recently, amperometric and voltametric analyses with boron-doped diamond electrodes have been combined (BACIU, *et al*, 2015). In this work, the MB was previously immobilized on a silica/niobium surface, and different amounts of the resulting SNMB were used to develop modified carbon-paste electrodes. The SNMB-MEs were evaluated by voltammetry in different experimental conditions. Within optimal conditions, the developed SNMB-ME was used to determine sulphide ions in water samples.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Chemicals

Potassium chloride, hydrochloric acid and sodium hydroxide were purchased from Sigma-Aldrich Co. (St Louis, USA); acetic acid, sodium chloride, potassium hydroxide, sodium phosphate, sodium sulfate and sodium sulfide were purchased from Merck (Darmstadt, DE). All reagents were standard and all electrolytic solutions were prepared in ultrapure water (Millipore-Q).

2.2. SiO₂/Nb₂O₅ synthesis

The sol-gel process was used to produce the SiO₂/Nb₂O₅ material. First, TEOS (tetraethylorthosilicate) was pre-hydrolyzed and subsequently dissolved in ethanol in the molar proportion of 1:3 (MILLER and LANKSHMI 1998). Then, 0.86 mL of concentrated HCl was added to 50 mL of this solution (solution A), and further, it was refluxed at 353 K for 2.5 h. Another solution, named solution B, was prepared with 0.08 mol of NbCl₅ and dissolved in 100 mL of ethanol under a N₂ atmosphere. A 50 mL portion of solution B was added to solution A, and the mixture was stirred at room temperature for 3 h, after which. Next, 140 mL of H₂O was slowly added, followed by stirring at room temperature for 2 h. Finally, the mixture was allowed to sit at 333 K until complete gelation. The solid was washed first with water numerous times in a Buchner funnel and then

with ethanol. The residual solvent was evaporated from xerogel by heating at 383 K for 24 h, and the remaining dried compound was heated to 1,473 K in order to form silica/niobium oxide (SN).

2.3. Immobilization of methylene blue on SN surface

The adsorption of MB was carried out by suspending 200 mg of SN in 5 mL aqueous solution containing 0.5 mg of MB. This suspension was magnetically stirred for 1 h at 298 K. The material was filtered and washed until the filtered solution became colorless. The resultant material was named SNMB.

2.4. Characterization of SNMB

The SNMB material was characterized by FTIR spectroscopy, in a JASCO 4100 spectrophotometer with a resolution of 4 cm^{-1} , with the accumulation 250 scans.

The amount of Nb_2O_5 present in the SNMB material was determined by X-Ray Fluorescence spectrometry in a Shimadzu EDX 720 operated with $\text{ZnK}\alpha = 8.62$ keV. The sample elements under investigation were utilized in combination with a 35 mm mask and a 5 mm fine collimator.

Surface area of the SNMB material was calculated by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method from the nitrogen adsorption–desorption data, which was measured on a Quantachrome Nova 2200 analyzer.

The amount of methylene blue adsorbed on the SNMB material was determined by elemental analysis with a PE-2400 elemental analyzer.

2.5. Preparation of SNMB modified electrodes

The modified carbon paste electrodes were prepared by mixing rigorously (i.e. 10 min) 60 mg of graphite powder with 0, 5, 10, 15 or 20 mg of the SNMB. The homogeneous powder was mixed rigorously with 20 mg of mineral oil (nujol®) by 10 minutes in order to get the final carbon paste.

2.6. Electrochemical methods

Electrochemical measurements were carried out using a three-electrode system: the working electrode, SNMB-M (area of 1 mm^2); the

reference electrode, saturated calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl_{sat}); and the counter electrode, platinum wire. The electrochemical cell was attached to $\mu\text{Autolab III}$ potentiostat/galvanostat (The Netherlands) coupled to GPES 4.9 software. Cyclic voltammetry was performed from -0.3 V to 1.3 V at a scan rate of 100 mVs^{-1} , whereas differential pulse (DP) voltammograms were performed with a pulse amplitude of 50 mV, a pulse width of 4 s and a scan rate of 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

The chronoamperometric method was used for quantification of sulfide ions in a broad range of concentrations (0 to 1 mM). The best pH range (2 to 9) and interference by electrolyte solutions were also investigated. The chosen applied oxidation potential for sulfide was fixed at 250 mV.

3. RESULTS AND DISCUSSION:

3.1. SNMB Characterization

X-Ray Fluorescence showed that the SNMB possessed 260 μmol of Nb_2O_5 per gram of material, while the elemental analysis showed the presence of 41 μmol of methylene blue per gram of material.

The specific surface area of SN and SNMB (Figure 1) was determined from the adsorption/desorption isotherm of nitrogen by applying the BET equation, and were 375 and 310 m^2g^{-1} , respectively. The immobilization of methylene blue caused the decrease in surface area because methylene blue occupies part of the SN surface, which is reduced with the incorporation of organic groups. This easily explained by the fact that these groups partially block the adsorption of nitrogen molecules to the surface, resulting in a decrease of surface area.

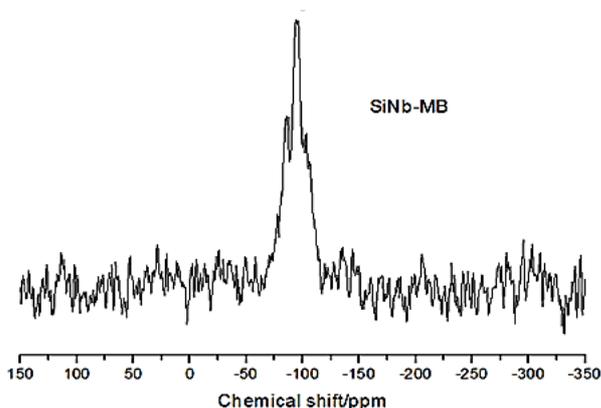


Figure 1. The Si-29 NMR spectrum of the SNMB material.

The Si-29 NMR spectrum of the SNMB material presented three characteristic peaks. One peak at 89 ppm was related to the chemical environment Q^2 of silicon, assigned to bonds $Si(OSi)_2(OH)_2$, $Si(OSi)_2(ONb)_2$, or $Si(OSi)_2(ONb)(OH)$. The second peak was observed at 95 ppm, which is attributed to the Q^3 environment, and was related to bonds $Si(OSi)_3(OH)$ or $Si(OSi)_3(ONb)$. The third peak was observed at 108 ppm, which is related to the Q^4 silicon environment $Si(OSi)_4$ (GUO, *et al.*, 2002).

3.2. Effect of SNMB-ME composition on sulfide response

The carbon paste was modified in different SNMB proportions. Their sensibility to $10 \mu M$ sulfide solution was evaluated using DPV and linear voltammetry in a pH 8.0, 0.1 M KCl electrolyte solution.

The results are presented in Table 1, in which data for blank and unmodified carbon paste (CP) electrodes are also provided for further comparisons.

Table 1. Anodic peak current, I_{pa} obtained for different SNMB-ME proportions in response to $10 \mu M$ Sulfide solution (pH~ 8.0) at $E_{pa} = 170 mV$.

	SNMB:CP	I_{pa} μA	Relative response %
CP	0:70	0.9	8
SNMB-ME	5:70	11	100
SNMB-ME1	10:70	10	91
SNMB-ME2	15:70	7	63
SNMB-ME3	20:70	6	55

The response of SNMB-ME was 7 to 13 fold greater than that observed for the conventional carbon paste electrode. This result may be related to the electron mediating properties of MB improving the electrochemical oxidation of sulfide ions. Moreover, the chemical affinity between the MB and the analyte may exert pre-concentration effect, leading to a higher amount of sulfide on the electrode surface (MILLER and LAKSHMI, 1998; SOUZA, FERTONAN and PASTRE, 2003)

3.3. Effect of experimental conditions

The influence of pH on SNMB-ME performance was investigated with both the stability of the electrode and the efficiency of electrochemical oxidation being taken into account (Figure 2).

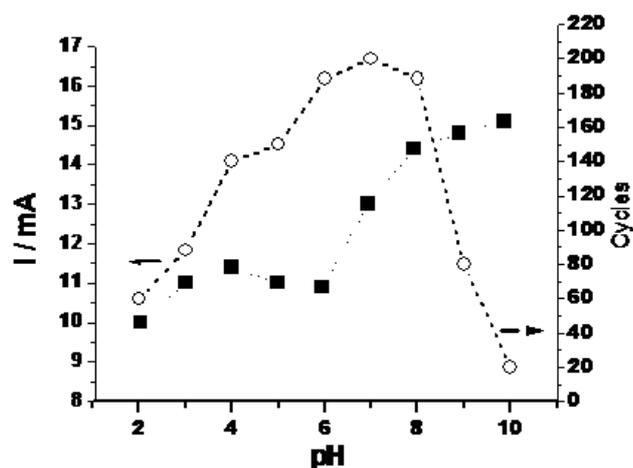


Figure 2. Effect of pH on the SNMB-ME response to 1 mM Sulfide solution. Left side: peak current (■). Right side: stability of signal after successive cycles (○).

Though the anodic oxidation of sulfide to sulfate is favored in alkaline medium, the stability of the electrode system diminishes in extreme pH conditions. Moreover, the property of MB to act as a redox mediator involves the participation of protons, whereas the amino functional group can undergo protonation or deprotonation with the processes of oxidation and reduction (SCOTTI, *et al.*, 2006.). The highest maintenance of peak current levels was achieved in the pH range of 6.0 to 8.0, in which at least 90% of the signal was obtained even after 200 cycles. These results also indicate that in this pH range the

hydrosoluble MB is not leached from the SN surface. Therefore, the pH chosen for subsequent evaluations was 8.0.

It was also found that inorganic salts (e.g. acetate, phosphate, chloride and sulfate salts of sodium and potassium) that are commonly used as supporting electrolytes did not have a great influence on the electrocatalytic response of sulfide. Nevertheless, capacitive current level was slightly lower for chloride and higher for sulphate anions.

3.4. Calibration curve

The response of SNMB-ME was evaluated against successive additions of sulfide by means of cyclic voltammetry (Figure 3).

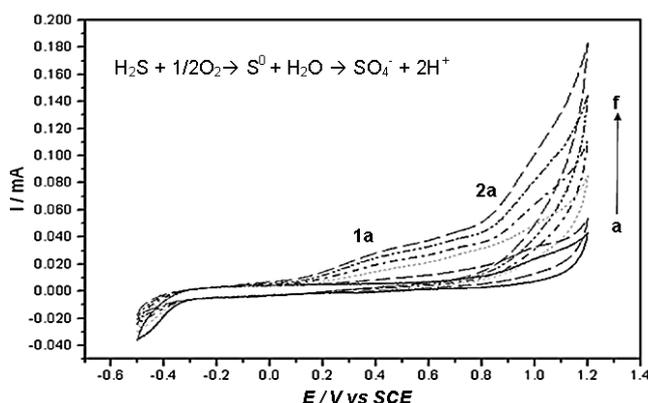


Figure 3. Cyclic voltammograms obtained for different concentration of sulfide: a) 5.0, b) 10.0, c) 20.0, d) 30.0, e) 40.0 and f) 50.0 μM at SNMB-ME in KCl 0.1 mol L⁻¹, pH ~ 7.0. Scan range from -0.5 to 1.2 V, scan rate of 100 mVs⁻¹.

The broad anodic peaks, 1a and 2a, at Epa ~ 0.3 V and 0.7 V are in agreement with data from the literature and are related to the electrochemical oxidation of sulfide to elemental sulfur, which then oxidizes to sulphate (LOVRIC, LOVRIC and SCHOLZ, 1997; LIMA and VELA, 2009; SANTOS e REZENDE, 2002; TEIXEIRA, RAMIREZ and GUASTALDI 2002.). Therefore, peak 1a is associated with the direct electrooxidation of the sulfide anion to sulfur how was related by LAWRENCE *et al*, 2004; and the anodic peak 2a could be related with indirect oxidation.

Calibration studies were performed by chronoamperometry in a pH 8.0 buffer solution using a constant potential of 0.25 V vs. SCE. The electrochemical sensor was allowed to reach

steady state in the buffer solution, and then aliquots of 0.1 M Na₂S standard solution were added successively at regular intervals (Figure 4).

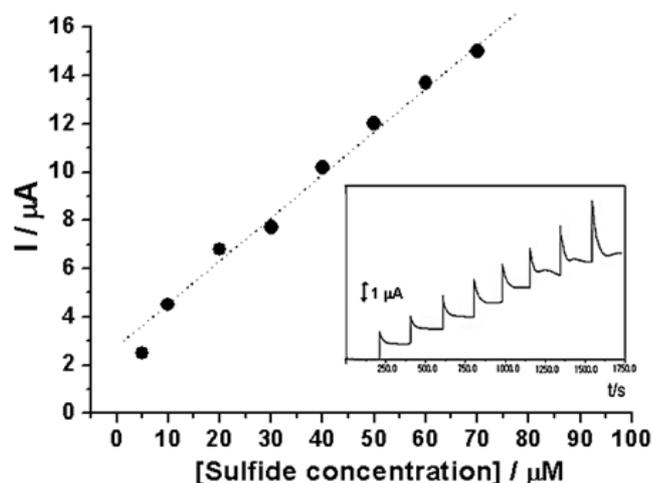


Figure 4. Calibration curve, SNMB-ME against incremental concentration of sulfide, in pH 8.0, 0.1 M phosphate buffer. Inset: the related chronoamperograma. Applied potential: 250 mV.

Figure 4 shows that peak current varies linearly with concentration from 7.59 to 63.4 μM , with a correlation coefficient (r) of 0.9979. The corresponding linear equation was $I_{pa} = 2.03 + 0.18 [S^2]$, in which the peak currents are expressed in μA and the sulfide concentration in μM .

The detection limit of 2.03 μM and quantification limit of 6.77 μM are below the security levels established by environmental legislation, above which sulfide can diminish water quality and cause damage to human health (LIMA and Vela 2009). Brazilian legislation, CONAMA Resolution 357, establishes limits for total sulfide and H₂S not dissociated, in compounds of different classes, present in surface waters. For river class 1, which includes most of the surface waters used for domestic and industrial use, the threshold for these compounds is 250 mg L⁻¹ and 0.1 mg L⁻¹ respectively (BRASIL, 2005). For drinking water, the Ordinance 2914 provides the limits and regulations of the above compounds, for which different threshold values apply, 250 mg L⁻¹ to total sulfide and 0.002 mg L⁻¹ to H₂S not dissociated (BRASIL, 2011).

CONCLUSION

The anodic reaction of sulfide anions on the surface of SNMB-ME was much higher than those observed for conventional carbon-paste electrodes. The SNMB-ME electrode exhibited higher sensitivity in an alkaline medium, whereas higher stability was observed in the pH range of 6.0 to 8.0. The good stability, broad linear range and low limit of detection makes SNMB-ME a promising tool for sulfide analysis.

REFERENCES:

1. AGA S/A. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico**. Available: <[http://www.lindegas.com.br/International/Web/Lg/br/likegbr.nsf/repositorybyalias/pdf_msds_h/\\$file/Hydrogen%20Sulfide.pdf](http://www.lindegas.com.br/International/Web/Lg/br/likegbr.nsf/repositorybyalias/pdf_msds_h/$file/Hydrogen%20Sulfide.pdf)> Accessed: 20/03/2015.
2. Baciú, A.; Ardelean, M.; Pop, A.; Pode, R.; Manea, F. *Electrode. Sensors*. **2015**. 15, pp. 14526-14538.
3. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução n. 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília. 17 mar. **2005**. Available: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Accessed: 03/20/2015
4. BRASIL. Ministério de Estado da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial [da] União, Brasília, 14 dez. **2011**. Available: <<http://www.saude.mg.gov.br/images/documentos/PORTARIA%20No-%202.914,%20DE%2012%20DE%20DEZEMBRO%20DE%202011.pdf>> Accessed: 03/20/2015.
5. Cline, J. D. *Limnol. Oceanogr.* **1969**. 14, pp. 454-458.
6. Esteves, F. A. *Fundamentos da Limnologia*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 1998.
7. Feitosa, C. F. A.; Manoel Filho, J. *Hidrogeologia: conceitos e Aplicações*, LABHID-UFPE, Fortaleza. CE, Editora CPRM, 1997.
8. Guo, F., Esser, L., Singh, S.K., Maurizi, M.R., Xia, D. (2002) *J Biol Chem.* **2002**. 277 (48), pp. 46753-46762. Doi: 10.1074/jbc.M208104200
9. Kovaleva, S.V., Cheremukhina, N.M., Gladyshev, V.P. *J. Anal. Chem.* **2003**. 59 (8), pp. 749 - 752.
10. Lawrence, N.S., Davis, J., Jiang, L., Jones, T.G.J., Davies, S.N. *Electroanalysis*. **2000**. 12 (18), pp. 1453-1460. Doi: 10.1002/1521-4109(200012)12:18<1453::AID-ELAN1453>3.0.CO;2-Z
11. Lawrence, N.S., Deo, R.P., Wang, J. *Anal. Chim. Acta.* **2004**., 517 (1-2), pp. 131-137. Doi: 10.1016/j.aca.2004.03.101
12. Liliamtis, T. B.; Mancuso, P. C. S. *Saude Soc.* **2003**. São Paulo, 12 (2).
13. Lima, R. B.; Vela J. A. A. Estudo eletroquímicos voltados para a eletroxidação de sulfetos. Available: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Renata.pdf>. Accessed: 20/03/2015. CETEM (2009) 195.
14. Lovric, S. K. ; Lovric, M.; Scholz, A. F. *Mikrochim. Acta.* **1997**. 127, pp. 95-99.
15. Miller, J. M.; Lakshmi, L. J. *The J. Phys. Chem. B.* **1998**. 102 (34) pp. 6465-6470.
16. Patnaik, P.A. *Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances*. 2th edition. Wiley, New York. 1999.
17. Pawlak, Z. and Pawlak, A.S. *Talanta.* **1999**. 48 (2), pp. 347-353. Doi: 10.1016/S0039-9140(98)00253-7
18. Santos, F. F.; Rezende, M.O.O. *Quím. Nova.* **2002** 25 (1) pp. 53-58.
19. Scotti, R., Lima, E. C., Benvenuto, E. V., Piatnicki, C., Dias, S. L., Gushikem, Y., & Kubota, L. T. *Química nova.* **2006**. 29 (2) pp. 208-212.
20. Souza, G. R.; Fertonan, I. F. L.; Pastre, I. A. *Ecl. Quím.* **2003**. 28 (1) pp. 77-83.
21. Thakur, B., Bernalte, E., Smith, J. P., Foster, C. W., Linton, P. E., Sawant, S. N., & Banks, C. E. *Analyst.* **2016**. 141 (4) pp. 1233-1238.

22. Teixeira, C. M.; Ramirez, I.; Júnior, O. G.;
Guastaldi, A.C. *Quim. Nova.* **2002.** 25 (1)

pp. 20-26.



ENSINO DE QUÍMICA COM RECURSOS DIDÁTICOS NO ENSINO MÉDIO – UM ESTUDO DE CASO



CHEMISTRY TEACHING WITH TEACHING RESOURCES IN MIDDLE SCHOOL - A CASE STUDY

ASSIS, Amanda Fagundes de Souza^{1*}; SILVA², Maria Dulcimar de Brito; RIBEIRO³, Nathaliany do Socorro Silva

^{1,3} Graduadas em Licenciatura Plena em Ciências Naturais com Habilitação em Química. Universidade do Estado do Pará, Rua do Una, CEP: 66.050-540, nº 156 Telégrafo, Belém, PA – Brasil.
(fone: +55 91 3299 2216; fax: +55 91 3244 4009)

² Mestra em Química. Universidade do Estado do Pará, Campus Centro de Ciências Sociais e Educação, Departamento de Ciências Naturais, Rua do Una, CEP: 66.050-540, nº 156 Telégrafo, Belém, PA - Brasil.
(fone: +55 91 3299 2216; fax: +55 91 3244 4009)

* Autor correspondente

e-mail: amadafdsa@gmail.com

Received 31 March 2015; received in revised form 21 August 2016; accepted 01 September 2016

RESUMO

Ensinar e aprender ciência são grandes desafios que requerem meios como facilitadores para a sua compreensão e visão de mundo, dentro desse âmbito, encontra-se a química. O presente trabalho objetivou verificar como ocorre a utilização dos recursos didáticos para o desempenho no ensino de ciências utilizando uma relação dinâmica dos conteúdos. A metodologia constou de uma pesquisa de campo qualitativa, dividida em quatro etapas, sendo empregadas aulas expositivas para explorar o tema relacionando a prática e a teoria, utilizando ferramentas didáticas (experimentação, jogo eletrônico alternativo) como fontes para as análises dos dados. Diante da aplicação, observou-se que após a experimentação a maioria dos alunos sentiu dificuldade em unir a teoria com a prática, em função dessa dificuldade notou-se que 50% consideram a experimentação uma forma incentivadora para a compreensão do assunto, além de proporcionar debates e diálogos (25%), e demonstrar as reações químicas (25%). A aplicação do jogo didático alternativo possibilitou aos alunos o sentido do conhecimento químico na vida promovendo o desenvolvimento de uma visão crítica do mundo. Concluiu-se que, para obter uma relação professor-aluno-disciplina é necessário realizar diversas etapas, desde os conhecimentos prévios, as argumentações, as indagações, as análises das respostas, para então realizar a explanação do assunto juntamente com a utilização dos recursos didáticos.

Palavras-chave: Ferramenta didática, Metodologia dinâmica, Ensino, Química.

ABSTRACT

Teaching and learning science are major challenges that require media as facilitators for their understanding and view of the world, within this framework, it is the chemistry. The present study aimed to verify as the use of didactic resources for the performance in science teaching using a dynamic relationship of content. The methodology consisted of a field research, the qualitative divided into four stages, being employed lectures to explore the theme linking the practice and theory, using educational tools (experimentation, electronic game alternate) as sources for data analysis. Before the application, it was observed that after the trial the majority of students felt difficulty in combining theory with practice, on the basis of this difficulty it was noted that 50% consider experimenting a way supportive for the understanding of the subject, as well as provide discussions and dialogs (25%), and demonstrate chemical reactions (25%). The application of the game alternative teaching allowed students with a sense of knowledge in chemical life by promoting the development of a critical vision of the world. It was concluded that, for a student-teacher relationship-discipline is necessary to perform various steps, since the prior knowledge, the arguments, the inquiries, analysis of responses, to then carry out the explanation of the subject together with the use of didactic resources.

Keywords: Teaching tool, Dynamic methodology, Education, Chemistry.

INTRODUÇÃO

A Química está inserida na área de conhecimento: Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias. Esta área tem como objetivo principal a aprendizagem de concepções científicas, físicas e naturais atualizadas bem como o desenvolvimento de metodologias que utilizam estratégias para diminuir a distância entre a ciência e o senso comum. (TONINDADEL, 2007).

Um dos ramos da química é a química orgânica. A Química Orgânica está presente em qualquer atividade de nossas vidas. Nesse momento, por exemplo, ao ler esse texto, tudo está sendo mediado por compostos orgânicos. Para conseguir enxergar, seus olhos estão utilizando um composto orgânico (o cis-retinal) para converter a luz em um impulso nervoso. Quando você mexe no “mouse”, no teclado, enfim, faz qualquer movimento (até dormir) o seu organismo está fazendo uma reação química para transformar a glicose em energia. Para que você possa raciocinar e entender esse texto ou perceber o mundo, os impulsos nervosos são transmitidos entre os neurônios através da intermediação de moléculas orgânicas (neurotransmissores, como, por exemplo, a serotonina) (FARIAS, 2011).

Para facilitar a compreensão da química orgânica os professores utilizam a experimentação. Através da experimentação pode-se obter um resultado bastante satisfatório para a aprendizagem dos alunos. Muitos alunos nos diversos níveis de ensino demonstram dificuldades em aprender química por não entenderem o sentido que faz estudá-la. Estudos e pesquisas vêm mostrando que o Ensino de Química é, portanto, na maioria das vezes, aplicado de forma tradicional, seja na simples memorização e reprodução de nomes, fórmulas e cálculos, que são completamente desvinculados do cotidiano e da realidade dos alunos (SILVA; SANTOS, 2013).

A Química, nessa situação, torna-se uma disciplina monótona, fazendo com que os alunos não gostem e não compreendam o significado do que estudam, pois é considerada pela maioria dos alunos como uma disciplina “chata”, pois é lecionada a forma tradicional. Por outro lado, quando nessas aulas são utilizadas metodologias que diferem do tradicional como, por exemplo, a

aplicação da experimentação e de atividades lúdicas, as aulas tornam-se mais dinâmicas e atrativas despertando assim o interesse do aluno e tornando a aprendizagem mais dinâmica (MACEDO; OLIVEIRA; SOUSA, *et. al.*, 2012).

Uma abordagem de ensino construtivista acredita que o aluno exerce um papel ativo no processo de aprendizagem, por apresentar condições de relacionar o novo conteúdo a seus conhecimentos prévios. Na pedagogia baseada no pensamento de Vygotsky (1987, 1991) o professor se torna o responsável por criar zonas de desenvolvimento proximal para que ocorra a mediação e o aluno transforme e desenvolva em sua mente um processo cognitivo mais significativo.

Segundo Kishimoto (1994), o jogo, considerado um tipo de atividade lúdica, possui duas funções: a lúdica e a educativa. Elas devem estar em equilíbrio, pois se a função lúdica prevalecer, não passará de um jogo e se a função educativa for predominante será apenas um material didático. Os jogos se caracterizam por dois elementos que apresentam: o prazer e o esforço espontâneo, além de integrarem as várias dimensões do aluno, como a afetividade e o trabalho em grupo. Assim sendo eles devem ser inseridos como impulsores nos trabalhos escolares.

Os jogos são indicados como um tipo de recurso didático educativo que podem ser utilizados em momentos distintos, como na apresentação de um conteúdo, ilustração de aspectos relevantes ao conteúdo, como revisão ou síntese de conceitos importantes e avaliação de conteúdos já desenvolvidos (CUNHA, 2004).

Na metodologia dinâmica, interação é a palavra-chave: interação entre conhecimentos novos e conhecimentos prévios (MOREIRA, 2008).

A educação é expressa de uma forma geral por um sistema aberto de ensino e aprendizagem, sistema esse que possibilita “a troca das visões e dos demais jeitos do sentir e do agir nas relações de aprendizagem. Mesmo como um sistema aberto, isto caracteriza uma teoria de conhecimento referenciada na realidade, cobrando metodologias incentivadoras à participação e ao empoderamento das pessoas. O trabalho continua mantido como centro das atividades educativas, definindo uma

pedagogia que potencializa as condições de participação, por meio de conteúdos e técnicas de avaliação processuais” (NETO, p. 4, 2014).

Com isso, o proposto tema foi levado como um desafio relacionando o cotidiano, os recursos didáticos, o entretenimento, buscando aguçar a curiosidade para os processos e transformações que acontecem no mundo, inter-relacionando com a química orgânica. A essencial aprendizagem dos alunos no contexto escolar, não apenas dos alunos, mas também dos professores que aprendem com os alunos em dias de hoje, e principalmente o Exame Nacional do Ensino Médio (ENEM) que aos poucos ganha um espaço enorme no nosso país e, nas faculdades e universidades brasileiras.

A problemática abordada foi escolhida a fim de estudar como está ocorrendo o conhecimento dos alunos para o mundo da química na sociedade, assim como averiguar o interesse pela ciência, estimular a aprendizagem crítica, reflexiva, ativa como cidadão.

Os objetivos da presente pesquisa abordada foi de verificar como ocorre a utilização dos recursos didáticos, como a experimentação, e recurso tecnológico, para o desempenho no ensino de ciências no desenvolvimento dos alunos no processo de aprendizagem, utilizando uma relação dinâmica dos conteúdos, relacionando a teoria e prática, desenvolvendo principalmente os debates e questionamentos para melhor desempenho na aprendizagem, instigando reflexões a respeito de suas ações cotidianas.

A aplicação de uma aula teórica e prática, posteriormente aplicada por intermédio de exercícios escolhidos de exames nacionais e do ENEM, por jogos tecnológicos alternativos, e também o incentivo da aplicação científica pela experimentação como forma de demonstração da química orgânica com a produção de gás acetileno e hidróxido de sódio, onde se pode discutir criticamente como ocorre essa reação, quais os cuidados que devem ser tomados em ocasiões de emergência com fogo.

Com isso, consegue-se identificar a importância da temática relacionada a química, o acompanhamento necessário de acordo com as mudanças no exames nacionais, o desenvolvimento da aprendizagem científica, recursos didáticos e metodologias dinâmicas

como meios facilitadores do processo cognitivo e do incentivo na relação professor-disciplina-aluno.

DESENVOLVIMENTO

A pesquisa foi desenvolvida no Centro de Ciências e Planetário do Pará (CCPP), no município de Belém no estado do Pará, através da participação de duas turmas, contendo cada uma 25 alunos do 3º ano (convênio) do ensino médio do município de Tailândia do estado do Pará.

A metodologia realizada para a aplicação do artigo constou-se de uma pesquisa de campo qualitativa, na qual foi dividida em 4 (quatro) etapas, sendo empregadas aulas expositivas para explorar o tema em questão relacionando a prática e a teoria, utilizando ferramentas didáticas que no caso foi a experimentação, jogos eletrônicos alternativos e didáticos, esses recursos didáticos foram utilizados como fontes para as análises nas obtenções dos dados, posteriormente como importância no uso dessas ferramentas para o ensino de ciências, além de proporcionar também uma melhor relação entre professor-disciplina-aluno.

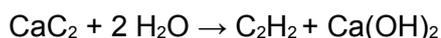
Ministrou-se inicialmente uma intervenção didática através de um auxílio de um projetor multimídia e quadro negro abordando temas relacionados a Química Orgânica, focando em partes essenciais como as funções orgânicas, nomenclatura, características e propriedades dos compostos, com essa intervenção também explanamos uma breve explicação sobre como a Química Orgânica é estudada, ou seja, como esse pedaço, que diante da área da química, é trabalhada com os alunos desse município tendo a participação dos alunos interagindo nas respostas.

Após a primeira etapa, passou-se a ser realizado o segundo momento que constava na aplicação de determinados exercícios e atividades do ENEM (Exame Nacional do Ensino Médio) e de outras provas de faculdades e universidades, exercícios esses propostos para os alunos observando a iniciativa crítica e ativa de cada participante. Após essa etapa, repassou-se um jogo eletrônico alternativo chamado A Química dos Remédios: Aprendendo as Funções Orgânicas de uma Maneira Diferenciada, construído no Microsoft Office Power Point, na forma de quiz contendo perguntas e respostas

sobre o mesmo conteúdo, para os alunos terem uma abordagem bastante significativa.

O jogo é composto de perguntas objetivas de múltipla escolha que estão elucidadas no **Quadro 1**, cada questão contém cinco alternativas, sendo que as mesmas contêm apenas uma afirmativa correta. O jogador necessita responder perguntas relacionadas as funções orgânicas que estão presentes nos medicamentos indicados na questão, pois apenas acertando a questão determinada o jogador conseguirá chegar ao final e vencer o jogo eletrônico, observando e estudando os erros e acertos.

A partir dessa terceira etapa, foi realizado um experimento denominado “a pedra que pega fogo com água” utilizando o reagente Carbetto de Cálcio ou comumente conhecido como Carbureto, cuja fórmula molecular é CaC_2 , sendo adicionado o outro reagente que é simplesmente a água destilada, em que visualiza-se na reação a seguir:



Notou-se a liberação de um gás inflamável, neste gás observa-se a ocorrência de uma reação química exotérmica liberando um gás chamado de acetileno (C_2H_2), na qual produz fogo, e o outro produto dessa reação é um tipo de pó branco chamado de Hidróxido de Cálcio ou Cal Hidratada, nessa experimentação além da explanação didática sobre o experimento também mostrou-se aos alunos a síntese de obtenção do Carbureto, concluindo com a explanação sobre a experimentação e explicação da quarta etapa, em que constituiu o experimento e então finalizou-se com um questionário de questões objetivas e abertas a respeito das opiniões de cada etapa da aplicação da prática que estão elucidadas no **Quadro 2**.

Quadro 2. Questionário aplicado aos alunos.

Questionário – Questões

Por que você considera ou não a química orgânica um assunto chato? Justifique sua resposta.

A metodologia utilizada na aula foi eficiente para aprender o conteúdo? Justifique sua resposta.

Qual o diferencial na aula ministrada? Justifique sua resposta.

Em que sentido você considera a experimentação uma forma de melhorar a aula?

Na sua opinião, o que teve de diferente na aula de química orgânica ministrada no planetário para as aulas que você já assistiu?

Fonte: Autoria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação da primeira sondagem constou de uma breve explanação didática sobre assuntos da química orgânica, como compostos orgânicos, propriedades físicas, isomeria, polímeros, e principalmente reações orgânicas e funções orgânicas, pois com a explanação reforçou-se esse conhecimento para as etapas posteriores, como o da utilização dos recursos didáticos.

Através dessa explanação didática pode-se observar que a partir de indagações realizadas no primeiro momento houve interações dos participantes, ou seja, dos alunos, interagindo nas respostas e também com os dos professores ao aplicá-la.

Observou-se também que a maioria dos alunos sentiram-se à vontade em fazer indagações e, até mesmo em responder e expor suas opiniões. Notou-se que 46% dos alunos não participavam inicialmente, principalmente quando o tema retratado era sobre funções orgânicas.

Esse processo colaborativo em que ocorre no diálogo seja inicial ou não, é uma ação importante para o ensino, pois ocorre uma oportunidade em que permite um processo de grande potencialidade e enriquecimento para todos os envolvidos. De acordo com Mendes (2007, p. 51) no processo colaborativo as pessoas podem se conhecer e se dar a oportunidade de conhecer o outro, formando e estabelecendo laços de confiança e respeito, fundamentais para consolidação do grupo e

educacional, além disso, pôde-se compartilhar saberes, concepções, problemas, situações e soluções entre os alunos e professores a fim de conhecer o mundo que nos cerca.

Nessa perspectiva, a aprendizagem colaborativa aponta a possibilidade também para que professores e pesquisadores de ensino desenvolvamos processos investigativos sobre as práticas docentes e, desenvolvimento pessoal e profissional (MENDES, 2007, p. 53).

Quando se tratou na segunda etapa sobre os exercícios de química impostos durante os anos atuais pelo ENEM, principalmente sobre as funções orgânicas associados a situações do cotidiano colocadas em provas, como por exemplo, as provas do ano de 2012 em que exemplificavam situações sobre a utilização de biopesticidas (piretrina e coronopilina) relacionando também prejuízos ambientais, econômicos, e sociais gerados por esses agrotóxicos enfatizando os impactos ambientais e associando os conteúdos de química.

Obteve-se respostas satisfatórias por 65% dos alunos, notando-se a compreensão sobre os conceitos químicos colocados inicialmente, porém 35% dos alunos continuavam sentindo dificuldades no assunto de química orgânica.

Em relação às argumentações, também notou-se apenas algumas dificuldades em expressá-las, mas mesmo com tais dificuldades por certos alunos, os 46% que antes não expressavam suas idéias, se sentiram a vontade com a ajuda dos outros alunos em suas argumentações.

Como observado de acordo com Bakhtin (1997) “é precisamente essa comunicação dialógica que constitui o verdadeiro campo da vida da linguagem. Toda a vida da linguagem, seja qual for o seu campo de emprego (a linguagem cotidiana, a prática, a científica, etc.) está impregnada em relações dialógicas” (BAKHTIN, 1997, p. 183). Compreender essas relações dialógicas é uma forma de compreensão dos conceitos, significados expressos nas palavras, nos discursos dos alunos.

É significativa toda a abordagem apresentada nessas duas etapas, pois são atividades complementares para as próximas etapas e, também para melhor obtenção de

dados e aprendizagem para os alunos, como observado no procedimento da aplicação do jogo quiz alternativo: A Química dos Remédios: Aprendendo as Funções Orgânicas de uma Maneira Diferenciada, nessa etapa houve uma intensa relação em conjunto pelos alunos para obter apenas uma resposta nas perguntas objetivas de múltipla escolha.

Nesse momento os alunos aprendiam o significado e sentido do conhecimento químico na vida que muitas vezes faz diferença, possibilitando-os ao desenvolvimento de uma visão crítica do mundo que o cerca, para que analisem, compreendam e utilizem esse conhecimento adquirido no cotidiano, possibilitando também condições de interferência em situações que tornam-se vinculadas aos conhecimentos e conceitos do dia-a-dia do alunado.

Quando indagados sobre o diferencial na metodologia utilizada no espaço não formal, no caso o Centro de Ciências e Planetário do Pará (CCPP) nas aulas de química, notou-se que 100% dos alunos aprovaram a metodologia dinâmica, relação professor-aluno e a experimentação, como é observado no **Gráfico 1**.

Gráfico1: Na sua opinião, o que teve de diferente na aula de química orgânica ministrada no planetário para as aulas que você já assistiu?



Fonte: Autoria.

De acordo com Julião (2004, p. 42) a educação não-formal possui “o principal objetivo desses espaços na educação não-formal é potencializar a motivação, interesse e participação do aluno, buscando um diálogo da ciência com a comunidade.”

Nessa perspectiva, a educação científica em espaços não-formais capacita os indivíduos a se tornarem cidadãos do mundo, no mundo, com a finalidade de abrir novas janelas de conhecimento sobre o mundo que circunda a sociedade e suas relações sociais, construindo processos interativos e gerando um processo educativo (GOHN, 2006, p. 30). Nesse contexto, aproximar os centros de ciências com as comunidades é um papel muito importante em que traz um enriquecimento de saberes e culturas para todos, juntamente com vantagens para a sociedade.

Em relação a experimentação utilizada, os alunos observaram reações orgânicas, propriedades e características físicas dos compostos, pois se exemplificou inicialmente a sua síntese, na qual o Calcário (Carbonato de Cálcio) em que é decomposto a mais de 1200 °C em Óxido de Cálcio (cal) e Dióxido de Carbono, em seguinte o Óxido de Cálcio reage a 2200 °C com carvão, gerando assim o Carbetto de Cálcio e Monóxido de Carbono, em que posteriormente como mostrado aos alunos o Carbureto reage com a água.

Após a experimentação, notou-se a dificuldade observada pela maioria dos alunos para unir a teoria e a prática em si, na experimentação assim como nas outras ciências naturais baseia-se em observações dos fatos da natureza, e valorização do caráter experimental são importantes para compreender a função e a importância dessa prática para a ciência.

É a partir dessa preocupação que os alunos foram indagados a respeito da importância e o sentido da experimentação como forma de melhorar o ensino observou-se que 50% colocaram como resposta que desperta o interesse e incentiva os alunos a estudar o assunto, 25 % disseram que proporciona debates e diálogos sobre a compreensão do comportamento dos compostos na natureza, e 25 % explicaram que demonstra as reações e transformações químicas "derrubando" as barreiras entre o aluno e a química, como observado nota-se em todas as respostas

obtidas a satisfação na realização do experimento.

Analisando a aplicação da experimentação foi necessário atividades e estudos construídos pela formação acadêmica para aplicá-la com cuidado para os alunos, tanto sobre experimentação quanto como o conhecimento sobre o mesmo. De acordo com Giani (2010, p. 18) “uma atividade experimental deve ser elaborada levando em consideração o conhecimento prévio dos alunos, aceitando que nenhum conhecimento é assimilado do nada, mas deve ser construído ou reconstruído.”

Quando indagados pela experimentação e o espaço não formal no local onde moram, ou seja, em Tailândia no interior do estado do Pará, notou-se em suas respostas a lamentação pela carência de condições para tal aplicação nos locais de ensino, essas repostas foram bem notadas e argumentadas pelos alunos.

A inadequação física/material, porém a lamentação não consta apenas nesse tópico, mas sim a ausência da experimentação na formação docente, pois como este experimento e também como muitos outros existe os mais variados experimentos que são realizados com materiais alternativos, porém até mesmo essas informações sejam por livros, informações por meio da rede mundial de computadores (a internet), entre outros, é também difícil para os professores do interior do estado do Pará.

É importante salientar que muitas vezes por meio do grande desafio enfrentado pela sociedade e pelos educadores é principalmente o custeio de transporte, a parceria da escola com os espaços, entre outros, que necessitam ser enfatizados, atualmente o conhecimento chega às escolas de todas as maneiras e com as mais diferentes qualidades, tornando evidente outras posturas por parte dos professores, o transmissor de conteúdo já era, é necessário mudar de uma postura de informadores para formadores e esses espaços não formais devem ser aliados às escolas se tornando um marco de construção científica e de reprodução de conhecimento (CHASSOT, 2010, p. 51). O papel do professor é descobrir como trabalhar nesses espaços e poder contar com o apoio pedagógico, na qual é um apoio imprescindível, com o apoio dos pais dos alunos para a construção da cultura científica.

Comparando todos os resultados obtidos desde os conhecimentos prévios, as argumentações, indagações, respostas, soluções e os conhecimentos posteriores adquiridos pelos alunos, notaram-se a importância nos processos de aprendizagem, na utilização da explanação do assunto, das atividades (exercícios), do pensamento crítico em jogos alternativos e finalizando com a experimentação, como demonstrado utilizou-se diversos recursos didáticos e nesse aparato observou-se uma determinada melhora significativa e resultados bem satisfatórios nos objetivos alcançados, desde as sondagens iniciais e notada durante os diálogos, pelo interesse, curiosidade buscando nessa aplicação utilizar os recursos pedagógicos como principais ferramentas metodológicas a fim de que o jovem associe sua aprendizagem científica aos aspectos cotidianos, instigando nos alunos uma visão menos objetiva e neutra da ciência, visões críticas de atitudes ativas com consciência reflexiva sobre as ações do dia a dia.

CONCLUSÕES:

Neste artigo sobre a química por intermédio de recursos didáticos como observado, foram apresentados e descritos cada processo utilizado como forma de obter dados para a análise, juntamente com resultados esperados satisfatórios, sendo então alcançados com a aplicação. Muitos debates ainda devem ser colocados em questão quando se trata sobre o ensino de ciências (química, física, biologia), a utilização da experimentação, dos recursos didáticos, dos espaços não formais, da ausência de união entre os professores, as escolas, entre outros, e um dos objetivos era de utilizá-los e colocá-los em discussão não apenas pelos professores presentes, mas também pelos alunos, promover ou iniciar uma conscientização como um todo para diversos aspectos.

Além desses objetivos também atingimos com eficácia certas metas de utilizar a experimentação como uma das mais diversas ferramentas didáticas para o ensino de ciências do âmbito e espaço pedagógico ferramentas essas que podem ser utilizadas desde o ensino fundamental para obter melhoras na aprendizagem, na cultura científica que é defasada em nosso país. Para isso, fez-se necessário levar em consideração o conhecimento prévio dos alunos para saber suas

características, saberes, informações, para utilizar como instrumento de avaliação, pois a aprendizagem é um processo contínuo.

Abordamos a química cotidiana demonstrando que no decorrer dos anos se torna cada vez mais importante para o aluno, não apenas a fim de demonstrar a sua importância, mas também de aguçar o interesse pelo assunto da química, mostrar que independente da área em que se aborda pode-se estudá-la com vontade de adquirir cada vez mais conhecimento, de forma crítica, ativa de cada cidadão em questões atuais, na qual o conhecimento é uma característica própria de cada ser humano.

O espaço não formal, em que no caso foi o Centro de Ciências e Planetário do Pará, foi de suma importância para a aplicação, no espaço não formal o aluno passa a ter a percepção em relação a um outro ambiente e as inter-relações que pode proporcionar, possibilitando ao professor ampliar suas visões a respeito do conhecimento químico, além de explorar juntamente com os alunos, todo o espaço disponível para a prática e suas riquezas ali presentes.

Ao se utilizar da experimentação em que constou de uma pedra de carbureto e água, promoveu-se como visualizada a forma diferenciada de exemplificar um assunto da área de química que é pouco apreciada pelos alunos do interior do estado, uma forma atrativa de ensino principalmente para compreensão do assunto, evidenciando as mais diversas curiosidades para a busca de conhecimento.

Com base em toda a aplicação do artigo, nos dados analisados, e também discutidos percebe-se o essencial papel pedagógico na sociedade brasileira, que para muitos alunos são de difícil acesso, de uma grande carência nas escolas em que poucos enxergam no ensino de ciências, por isso e outras questões sócio-econômicas faz-se necessário uma mudança na postura de cada professor em seu processo de formação acadêmica, sobre processos de aprendizagem, importante para crescimento profissional da educacional.

AGRADECIMENTOS:

A orientadora Maria Dulcimar de Brito Silva.

Ao Centro de Ciências e Planetário do Pará.

REFERÊNCIAS:

1. BAKHTIN, M. M. Problemas da poética de Dostoiévski. Rio de Janeiro: Forense Universitária, 2 ed. rev., p. 181 - 190, **1997**. (Original de 1963)
2. CHASSOT, A. Alfabetização Científica: questões e desafios para a educação. Ijuí: Unijui, 5 ed. rev., p. 10 - 60, **2010**.
3. CUNHA, M. B. Jogos de Química: Desenvolvendo habilidades e socializando o grupo. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENSINO DE QUÍMICA, 12, Goiânia (Universidade Federal de Goiás; Goiás), 2004. Anais, 028, **2004**.
4. FARIAS, F. M. C. Química Orgânica. In: Projeto CONDIGITAL PUC-Rio, Conteúdos Digitais - Química, Produções Midiáticas da PUC-Rio, fev. de **2011**. Disponível em: < http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_quimica_organica.pdf > Acesso em: julho de 2016.
5. FELTRE, R. Química Orgânica. 5. ed., revis. e ampl. São Paulo: Moderna, **2000**.
6. GIANI, K. A experimentação no Ensino de Ciências: possibilidades e limites na busca de uma Aprendizagem Significativa. (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Ciências Biológicas, Instituto de Física, e Instituto de Química, Universidade de Brasília, p. 14 – 30, maio de **2010**.
7. GOHN, M. G. Educação não-formal, participação da sociedade civil e estruturas colegiadas nas escolas. Ensaio: Aval. Pol. Públ. Educ., Rio de Janeiro, v.14, n.50, p. 27 - 38, jan./mar. de **2006**.
8. JULIÃO, G. S. O Show de Física - Diálogos Científicos. Dissertação de Mestrado em Ensino de Ciências – Modalidade Física) – Instituto de Física da USP, Faculdade de Educação, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 20 – 50, **2004**.
9. KISHIMOTO, T. M. O jogo e a educação infantil. São Paulo: Pioneira, **2002**.
10. MACEDO, M. E. R.; OLIVEIRA, P. S.; SOUSA, I.; *et. al.* Jogo Lúdico como Ferramenta Pedagógica no Ensino de Química. In: VII CONNEPI, **2012**.
11. MENDES, M. R. M. Pesquisa colaborativa e comunidades de aprendizagem: possíveis caminhos para a formação continuada. (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Química e Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, p. 30 – 60, dez. de **2007**.
12. MOREIRA, M. A. A Teoria da Aprendizagem Significativa segundo Ausubel. In: E. F. S. Massini e M. A. Moreira (orgs). Aprendizagem Significativa: condições para ocorrência e lacunas que levam a comprometimentos. 1. ed. 295 p. São Paulo: Vetor, **2008**.
13. NETO, J. F. M. Metodologias Participativas em Educação para os Direitos Humanos. Disponível em: < http://www.dhnet.org.br/dados/cursos/edh/redh/04/4_8_netto_metodologias.pdf > Acesso em: agosto de **2014**.
14. SILVA, A. M.; SANTOS, V. B. A importância de Aulas Experimentais no Estudo de Química para Alunos do 1º ano do Ensino Médio de Escolas Públicas. In: 11º Simpósio Brasileiro de Educação Química. Teresina/PI, jul. de **2013**. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/simpequi/2013/trabalhos/2025-102.html> > Acesso em: julho de 2016.
15. TONINDADEL, C. C. A prática de Ensino de Química em uma Instituição Pública de Ensino Médio: Inovação X Tradição. **2007**, 120 f. (Dissertação de Mestrado em educação), Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte.
16. VYGOTSKY, L. S. A Formação social da mente. São Paulo: Martins Fontes, **1991**.
17. _____. Problems of general psychology. In: RIEBER, R. W.; CARTON, A. S. The Collected works of L. S. Vygotsky. New York: Plenum, **1987**, v.1, p. 39 - 285.
18. _____. Vozes, Pretérito & Devir: revista de História da UESPI / Universidade Estadual do Piauí. Pró-reitoria de Extensão, Assuntos Estudantis e Comunitários -. V.1, n.2, (2013) – Teresina, Setembro de **2013**.

Quadro 1. Perguntas do jogo A Química dos Remédios: Aprendendo as Funções Orgânicas de uma Maneira Diferenciada, aplicado aos alunos.

Perguntas – Questões

A aspirina é feita à base do ácido acetilsalicílico e foi descoberta há mais de 100 anos. Essa substância tem funções analgésicas e antitérmicas, fazendo dela, um dos remédios mais usados em todo o mundo. Observe abaixo sua fórmula estrutural, e indique qual a função orgânica presente na mesma.

O Paracetamol tem o nome científico de acetaminofeno é um medicamento com efeito antitérmico e analgésico que é comercialmente encontrado como Tylenol, Parador, Febralgín, Dorico, Vick Pyrena ou Sonridor, além do genérico. Ele praticamente não tem ação anti-inflamatória. Este medicamento de via oral é indicado apenas para casos de dor e febre. Durante o seu uso, não se deve ingerir bebidas alcoólicas. Sua fórmula estrutural está expressa abaixo. Observe e responda quais as funções orgânicas presentes neste medicamento.

O Energil C apresenta em sua composição o ácido ascórbico, ou vitamina C, como é mais conhecido, ele aumenta a resistência do organismo, prevenindo e reduzindo os sintomas de gripes e resfriados, além disso favorece a absorção do ferro no corpo. Tem uma atuação antioxidante que protege as células da ação dos radicais livres e é essencial para a produção de colágeno que são fibras proteicas que formam os tecidos do nosso corpo. Ele é indicado no tratamento dos estados de carência de vitamina C (pré-escorbuto) e escorbuto (doença de Moeller-Barlow). Observe sua fórmula estrutural abaixo, e indique quais as funções orgânicas presente nesse composto.

O Codaten é um medicamento de via oral que tem como princípio ativo a Codeína. Esse medicamento é um analgésico que age sobre o sistema nervoso central inibindo a chegada dos impulsos dolorosos, diminuindo assim qualquer tipo de dor que o indivíduo esteja sentindo. Sua fórmula estrutural, está expressa abaixo. Observe e indique quais as funções orgânicas presentes no mesmo.

A morfina é uma substância extraída do ópio e recebeu esse nome em memória do deus grego do sono, Morfeu. Pode ser encontrado comercialmente com o nome de Dimorf, MS Long ou MST continus. Ela é um dos analgésicos mais ativos que existem, tem importante aplicação médica no controle de dores muito fortes, em casos de doenças graves, como câncer ou traumas violentos provocados por acidentes. Observe abaixo a fórmula estrutural da morfina, e indique quais as funções orgânicas presentes nesse medicamento.

A Nimesulida é um anti-inflamatório não-esteroidal indicado para uma variedade de condições que requeiram atividade anti-inflamatória, analgésica e antipirética. Observe sua fórmula estrutural expressa abaixo e responda quais as funções orgânicas presente nesse medicamento.

A Novalgina é um medicamento indicado como analgésico e antitérmico, este medicamento é feito à base de dipirona sódica, utilizado no tratamento das manifestações dolorosas e febre. Para todas as formas farmacêuticas, os efeitos analgésico e antitérmico podem ser esperados em 30 a 60 minutos após a administração e geralmente duram cerca de 4 horas. A fórmula estrutural deste medicamento está expressa abaixo. Observe e indique as funções orgânicas presente nesse medicamento.

A Amoxicilina comercialmente conhecida como Amoxil, Amoxifar, Amoxina, Novocilin e Velamox, é um antibiótico utilizado no tratamento contra infecções bacterianas. É um medicamento melhor absorvido através do uso oral, mas também pode ser utilizado na forma injetável, auxiliando no tratamento de amigdalite e infecções respiratórias. A Amoxicilina é indicado pra os tratamentos de: Amigdalite; gonorréia; infecções da pele; infecções na boca; infecções respiratórias; infecção urinária; otite; sinusite; candidíase; gastrite; úlcera. Analise sua fórmula estrutural abaixo e indique quais as funções orgânicas presente nesse medicamento.

Fonte: Autoria.



IMPACTO E PERSPECTIVAS SOBRE A REDE DE SANEAMENTO E ABASTECIMENTO DE ÁGUA



IMPACT AND PERSPECTIVES ON WATER SUPPLY AND SANITATION NETWORK

PONÇANO, Vera Maria Lopes^{1*}, SILVA, Genesis Duarte de Oliveira²

¹ Consultora Independente, Rede Metrológica do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil.

² Bolsista CNPq, Rede Metrológica do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil.

* Corresponding author:

e-mail: vera.poncano@remesp.org.br

Received 15 June 2015; received in revised form 11 November 2016; accepted 14 December 2016

RESUMO

A Rede de Saneamento e Abastecimento de Água (RESAG) está vinculada ao Sistema Brasileiro de Tecnologia (SIBRATEC) - Serviços Tecnológicos e tem por objetivo, melhorar e ampliar, em nível nacional, a prestação de serviços tecnológicos oferecidos pelas organizações integrantes da Rede. Planejamento e ações educativas são fundamentais à solução dos problemas existentes e há ações não necessariamente, dispendiosas que podem resultar em um impacto positivo e significativo, como o advindo da aproximação e união de instituições público-privadas e vários setores tecnológicos, envolvendo muitas disciplinas do conhecimento. A gestão em forma de Rede, como a RESAG, facilita a permeabilidade e a disseminação do conhecimento nessa área nas várias regiões do País.

Palavras-chave: *Saneamento e abastecimento de água, RESAG, Impacto.*

ABSTRACT

The Sanitation and Water Supply Network (RESAG) is under the Brazilian Technology System Network (SIBRATEC) -Technological Services, aiming to improve and extend the technological services offered by the organizations comprised in this network. Planning and education are fundamental for the solution of the existing problems and there are actions not necessarily expensive that can result in a positive and meaningful impact, as the one coming from the approach and linkage of public and private institutions and many technological sectors, involving many discipline of the knowledge. The management in the form of a network, such as RESAG, facilitates permeability and the dissemination of knowledge in this area in the various regions of the country.

Keywords: *network, quality, potability, education, planning.*

REDE DE SANEAMENTO E ABASTECIMENTO DE ÁGUA

A Rede de Saneamento e Abastecimento de Água – RESAG foi criada em 13 de abril de 2011 por representar uma das áreas estratégicas do País e está vinculada ao Sistema Brasileiro de Tecnologia – SIBRATEC - no eixo dos Serviços Tecnológicos (Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação, 2014).

Contexto Geral

Em sua primeira fase de execução, visa à consolidação da estrutura de gestão e funcionamento da Rede, com o apoio do projeto “Melhoria da Capacitação Laboratorial na área de Qualidade, Saneamento e Abastecimento de Água”, aprovado pela FINEP em 13 de abril de 2011, com período de execução de 36 meses, o qual foi prorrogado para 01 de abril de 2016 (Rede de Saneamento e Abastecimento de Água, 2014b).

A RESAG em sua composição conta com a participação de 37 laboratórios de 19 institutos tecnológicos, centros universitários federais, estaduais e organizações não governamentais, localizados em 10 estados do Brasil das regiões Nordeste, Centro-Oeste, Sul e Sudeste, que realizam atividades de prestação de serviços tecnológicos especializados para atender às demandas de mercado do micro, pequenas e médias empresas (MPMEs) na área de qualidade, saneamento e abastecimento de água.

Sua organização se dá por meio de subprojetos nos temas: gestão, calibração, capacitação, programas de comparação interlaboratorial, materiais de referência certificados, acreditação, competência analítica, e caracterização de materiais para distribuição de água.

Funcionamento da Rede

Os mecanismos gerenciais adotados têm propiciado uma gestão integrada, tanto com relação aos pesquisadores e técnicos, como de suas organizações estabelecidas em diferentes regiões do País, promovendo um ambiente propício à troca e atualização do conhecimento.

As coordenações existentes na Rede funcionam de acordo com o conhecimento e responsabilidade assumida em cada função, de

forma participativa, visando à obtenção de resultados de interesse comum (Castells, 1999).

Pela avaliação das atividades desenvolvidas pela RESAG até o momento, consoante com as diretrizes do SIBRATEC, observa-se que houve um desenvolvimento efetivo e o consequente aprimoramento dos serviços tecnológicos realizados pelos laboratórios participantes, bem como uma aproximação com as empresas, meio acadêmico e tecnológico. Com uma empresa foi possível, já nesse período, desenvolver um projeto conjunto na área de programas interlaboratoriais, em parâmetros químicos.

Os produtos e serviços gerados têm por meta a melhoria do desempenho dos laboratórios participantes da Rede, especialmente nos itens relacionados com o atendimento às demandas de mercado, advindas principalmente das MPMEs, que constituem a maioria dos clientes dos laboratórios participantes.

IMPACTOS DECORRENTES DA FALTA DE QUALIDADE DE ÁGUA

A falta de controle da qualidade na água de consumo humano pode acarretar problemas graves e, até mesmo, letais. A insuficiência de um efetivo saneamento básico acarreta poluição dos recursos hídricos, trazendo prejuízo à saúde da população, principalmente o aumento da mortalidade infantil, problema grave nas periferias urbanas do Brasil, além da possibilidade de transmissão de diversas doenças (Empresa Brasil de Comunicação, 2014; Agência Nacional das Águas 2014).

Com controles de qualidade adequados, que permitam o acesso à água potável e a adoção de padrões de higiene, muitas enfermidades podem ser evitadas diminuindo, também, o custo com tratamentos médicos.

O planejamento para o uso da água é, sem dúvida, importante para minimizar os impactos nos mananciais situados ao redor dos centros urbanos e os cursos de água que os atravessam. Quando não realizado, gera consequências à população, por problemas de contaminação da água, de abastecimento e irrigação, inundações frequentes, deslizamentos de encostas, erosão do solo, entre outros.

Deve-se lembrar de que, com a intensificação do grau de urbanização, ocorre um aumento na geração de resíduos, fato que

demanda atenção específica na gestão e provoca grande impacto econômico e ambiental.

Paradoxalmente, a agricultura é considerada uma fonte de poluição das águas brasileiras. Como poderão ser cultivados produtos alimentares se a água é poluída? O uso eficiente e a qualidade da água na agricultura são fatores fundamentais à qualidade dos produtos gerados. Como exemplo, encontram-se os problemas de contaminação causados por agrotóxicos e fertilizantes usados nos próprios plantios, que se adicionam aos demais (Osava, 2011).

A utilização de agrotóxicos, independentemente do modo de aplicação, possui grande potencial de atingir o solo e as águas, principalmente devido aos ventos e à água das chuvas, que promovem a lavagem das folhas tratadas, a lixiviação e a erosão. Quando o terreno não possui cobertura vegetal ou quando o plantio está em sua fase inicial de crescimento, há uma maior probabilidade de contaminação dos sistemas hídricos subterrâneos. Já a plantação mais desenvolvida tem a capacidade de reter parte desta contaminação. Ademais, o deflúvio superficial e o transporte de agrotóxicos pelo ar atmosférico seriam possíveis fontes de contaminação de sistemas hídricos superficiais (Ministério do Meio Ambiente, 2014; Paraíba, 2014).

Por sua vez, na indústria, há a necessidade do uso eficiente de água para os seus processos, já que os recursos naturais são limitados. Devido aos custos elevados, associados às demandas crescentes, as indústrias têm buscado possibilidades de reúso e compra de efluentes tratados, a preços inferiores aos da captação de água potável dos sistemas públicos de abastecimento. É uma ação importante que deve ser incentivada. Os prejuízos do não tratamento e planejamento, assim como o uso ineficiente desse valioso recurso natural trazem uma consequência desastrosa a vários segmentos da própria indústria e da sociedade (Hespanhol, 2002).

A análise de contaminantes químicos não é tarefa trivial e demanda laboratórios competentes que emitam resultados analíticos confiáveis. Neste escopo, os laboratórios componentes da RESAG deverão apoiar o controle de qualidade da água, provendo resultados confiáveis à definição de ações que minimizem o impacto desses contaminantes - tomando por base parâmetros existentes em

normas e regulamentos e sugerindo outros, quando for necessário.

A adoção de medidas de uso racional de água na indústria e a utilização de melhores tecnologias visando ao aumento da eficiência do uso da água nas edificações residenciais são exemplos de cuidados fundamentais, que devem ser observados na gestão do uso da água. Recentemente, a própria Relatora da Organização das Nações Unidas (ONU) para o direito à água recomendou que, no Brasil, seja adotada uma estratégia segmentada que trabalhe a questão do consumo de água pelas pessoas e indústrias de forma diferente, direcionado de acordo com o perfil regional analisado. Ou seja, mesmo adotando diretrizes globais, cada país e região devem fazer o seu planejamento conforme as especificidades existentes, visando o uso mais eficiente da água (Sampaio, 2014).

Especialistas alertam que a escassez de água é uma tendência a se intensificar que poderá trazer consequências alarmantes em diversos setores, fato que se refletirá no desenvolvimento econômico nacional e, de forma mais imediata, na vida das pessoas menos favorecidas economicamente.

Os padrões internacionais existentes sugerem um consumo mínimo de 20 litros diários de água por pessoa, disponível a no máximo um quilômetro de casa. Isso seria o mínimo necessário para beber e fazer a higiene pessoal. Se for considerada a água para banho e para limpeza doméstica, a quantidade mínima sobe para 50 litros por dia. Grande parte da população mundial não tem acesso esse mínimo necessário, o que mostra que a questão da água está diretamente ligada à sua disponibilidade, à necessidade de controles da qualidade e à pobreza (Rede de Saneamento e Abastecimento de Água, 2014a).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A seguir são apresentadas as conclusões e recomendações para as organizações que têm relação e influência nas tomadas de decisão, dentro da temática de saneamento e abastecimento de água, bem como contexto e orientações para a continuidade da RESAG.

Educação e Planejamento

É fundamental a preocupação dos governos com a garantia do bem-estar e da saúde da população, com a tomada de medidas que também eduquem a comunidade para a conservação ambiental. O planejamento e as estratégias devem levar em conta uma ação ampla e efetiva, considerando todas as regiões do Brasil e as suas especificidades regionais.

A interação entre a RESAG e especialistas de organizações atuantes no tema, bem como dados de bibliografia, apontam a Educação e o Planejamento como de muita relevância na solução de problemas na área.

A adoção de medidas de uso racional da água na indústria e a utilização de melhores tecnologias para o aumento da eficiência de seu uso em edificações e residências são exemplos de cuidados a serem observados na gestão do uso da água. Existem ações, não necessariamente dispendiosas, que podem resultar em um impacto significativo ao país, cuja gestão depende, basicamente, de treinamento e capacitação. Como exemplo, as práticas de uso e reúso da água em diversos níveis e situações são ainda muito restritas e poderiam ser alvo de ação em programas multidisciplinares educativos.

O abastecimento de água potável, o saneamento adequado, o tratamento de esgoto, a limpeza urbana, o manejo de resíduos sólidos e drenagem das águas pluviais representam o conjunto de serviços de infraestrutura e instalações operacionais que podem melhorar a vida da população. Porém, para a sua real consecução são necessárias ações de planejamento por parte do governo, em diferentes níveis regionais e nacional e o envolvimento dos diversos segmentos da sociedade vinculados ao tema.

É importante o desenvolvimento de programas para intensificar a conscientização da sociedade sobre o uso adequado da água e sua relação com a saúde e meio ambiente. Como exemplo, as práticas de uso e reúso da água em diversos níveis e situações são ainda muito restritas e poderiam ser alvo de ação multidisciplinar educativa.

Qualidade da água

A contaminação das fontes de água doce naturais está resultando em um passivo ambiental elevado, que colocam em perigo os ecossistemas terrestres. O crescimento da população urbana, a expansão da produção agrícola, o uso industrial não eficiente da água, a carência de ações educativas e a falta de saneamento, entre outros fatores, têm conduzido a uma situação extremamente preocupante. Todos os esforços possíveis devem ser feitos para manter e controlar a qualidade de água doce.

RESAG

A RESAG nesta primeira etapa vem estabelecendo o seu processo de gestão, de forma que este tenha a solidez adequada à sua ampliação, com a incorporação de novos laboratórios de outras instituições e regiões do País, bem como novas linhas de atuação estratégicas principalmente nas áreas discutidas neste trabalho.

As sinergias geradas entre os partícipes da RESAG nesta formatação de rede, bem como os desenvolvimentos já realizados, propiciam a elaboração de projetos coletivos, cujos resultados deverão ser superiores em relação às atuações individuais das instituições membros, gerando um reflexo ampliado no País (Ponçano, 2005; Ponçano *et al.*, 2004).

A consolidação da infraestrutura laboratorial adequada nas diversas regiões do País é um dos principais objetivos da RESAG. O impacto dessa ação será percebido diretamente nas condições de controle da qualidade da água de consumo humano e os demais tipos utilizados para outras finalidades. O controle de qualidade da água nos parâmetros físicos, químicos e físico-químicos também será relevante às medidas de saneamento que sejam executadas.

Existe um entrelaçamento entre a função de serviços tecnológicos e as funções de normalização, regulamentação técnica, avaliação da conformidade (inspeção, certificação, ensaios, etc.), metrologia, informação tecnológica, propriedade industrial e outras relacionadas, que se constituem nos alicerces da Tecnologia Industrial Básica (TIB). Na prática, para um atendimento mais completo e orientativo às MPMEs e outros segmentos da

sociedade, o eixo de serviços tecnológicos deve estar bem articulado com as demais funções da tecnologia industrial básica, em sustentação à infraestrutura da qualidade nacional. Esse fato foi observado em solicitações advindas de pequenas empresas, que precisavam de medições e também de normas, avaliação de conformidade, etc. para poder ter o seu produto comercializado. Existe uma falta de visão de conjunto dos fundamentos dos elementos necessários a esses desenvolvimentos e também dificuldades na obtenção das informações.

A disseminação da cultura e as atividades educativas também devem ser foco de atenção e planejamento nas fases subsequentes da RESAG.

Atuação em Rede

Atuações cooperativas como Redes são especialmente benéficas em função da diversidade de demandas que podem ser atendidas por meio de ações complementares entre seus participantes, com sistemas nos quais as demandas podem ser resolvidas em prazos menores e com menos investimentos, numa conjugação de competências, tanto em recursos humanos como em infraestrutura material e institucional existentes no País.

Redes de cooperação competitivas como a RESAG devem atuar como um instrumento de melhoria e potencialização entre os seus intervenientes e destes com o mercado, por meio do qual se pretende maximizar o retorno advindo da atividade desenvolvida em cooperação.

União de esforços

O atendimento das demandas da sociedade no tema de saneamento e abastecimento de água requer ações articuladas entre vários segmentos tecnológicos, dada a multidisciplinaridade das áreas do conhecimento envolvidas, o que pode ser resolvido utilizando a permeabilidade de redes como a RESAG e outras que existam.

Desenvolvimentos conjuntos e coordenados no País que considerem as múltiplas dimensões da questão da água, como a ambiental, política, técnica, científica, social,

ética, cultural, educativa, econômica e geográfica, com a consolidação de políticas ativas de desenvolvimento sustentável, terão reflexos na qualidade de vida da população e no futuro de nossa sociedade.

Todos e cada um de nós – cidadãos, políticos, industriais, pesquisadores, dentro de sua linha de ação, responsabilidade e possibilidade, pode contribuir para preservar este recurso valioso, que é a água, começando pelo consumo sem desperdício e evitando poluir. É compromisso da RESAG fazer o que estiver ao seu alcance, para contribuir de maneira concreta e efetiva nas temáticas relacionadas com esse recurso vital - Água.

Como disse Madre Teresa de Calcutá: “Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela iniciativa da criação da RESAG e pelo apoio que tem propiciado ao seu desenvolvimento; aos colegas da RESAG que têm tornado essa atividade produtiva e gratificante e à equipe de apoio – secretária-executiva e bolsistas - pela constante colaboração.

REFERÊNCIAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA. Programa Nacional de Avaliação da Qualidade das Águas. <http://www2.ana.gov.br/Paginas/projetos/QualidadeAgua.aspx>. Acesso em: out. 2014.
2. Castells, M.A. Sociedade em rede. 2. ed. Paz e Terra: São Paulo, 1999.
3. EMPRESA BRASIL DE COMUNICAÇÃO - EBC. Falta de água de qualidade mata uma criança a cada 15 segundos no mundo, revela Unicef. <http://www.ebc.com.br/noticias/brasil/2013/03/falta-de-agua-de-qualidade-mata-uma-crianca-a-cada-15-segundos-no-mundo>. Acesso em: out. 2014.

4. Hespanhol, I. Revista Brasileira de Recursos Hídricos. **2002**, v.7, n.75.
5. Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação. Apresentação Sibratec, <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/313014.html>. Acesso em: out. 2014.
6. Ministério do Meio Ambiente; Agrotóxicos, <http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>, acessada em outubro 2014.
7. Osava, M. Controle-da-qualidade da agua o Brasil não acompanha contaminação química. Jornal do Brasil, 25 jul. **2011**. <http://www.jb.com.br/ciencia-e-tecnologia/noticias/2011/07/25/controle-da-qualidade-da-agua-no-brasil-nao-acompanha-contaminacao-quimica/>. Acesso em: out. 2014.
8. Paraiba, L. C. *et al.* Span J Agric Res. **2014**, 12, 509.
9. Ponçano, V. M. L. Anais da 35ª Seminário Temático da Anvisa, Brasília, Brasil, 2005.
10. Ponçano, V. M. L.; D'Almeida, M. L. O.; Makiya, I. K.. Anais da 4ª Congresso Latino-Americano de Metrologia, Foz do Iguaçu, Brasil, 2004.
11. Rede de Saneamento e Abastecimento de Água, <http://www.resag.org.br/informacoes-e-estatisticas/saneamento-abastecimento>. Acesso em: out. 2014b.
12. Rede de Saneamento e Abastecimento de Água. Objetivos da criação. <http://www.resag.org.br/resag>, Acesso em: out. 2014a.
13. Sampaio, L. Falta de água é culpa do governo de SP, afirma relatora da ONU. Folha de São Paulo 31 ago. 2014. <http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2014/08/1508504-falta-de-agua-e-culpa-do-governo-de-sp-afirma-relatora-da-onu.shtml>. Acesso em: out. 2014.



DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MACRO E MICRONUTRIENTES EM PIMENTAS DO GÊNERO *CAPSICUM* SSP CULTIVADAS EM RORAIMA

DETERMINATION OF THE MACRO AND MICRONUTRIENTS OF PEPPER *CAPSICUM* SSP CULTIVATED IN RORAIMA



RIZZATTI, Ivanise Maria^{1*}; MARANGON, Cristiane¹; SCHVEITZRT, Bianca²

¹ Universidade Estadual de Roraima, Laboratório de Turismo Ecologia e Meio Ambiente, Rua Sete de Setembro, 231, cep 69301-560, Roraima – RR, Brasil
(fone: +55 95 2121 0955; fax: +55 95 2121 0950)

² Laboratório de Ensaio Químico – Estação Experimental de Caçador – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina – EPAGRI, Rua Alcides Tombini, 33, cep. 89500-000, Caçador – SC, Brasil
(fone: +55 48 3665 0741; fax: +55 48 3665 5010)

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

Received 22 December 2016; accepted 14 January 2017

RESUMO

O objetivo deste artigo foi determinar os teores de macro e micro nutrientes em pimentas de quatro espécies encontradas em Roraima: *Capsicum chinense* Jacq. (Pimentas Olho de peixe verdadeira e falsa, Esporão de galo, Murici, Olho de mutum, Murupi, Pimenta de cheiro, Roxinha, Malaguetão, Sapucaia, entre outras), *Capsicum frutescens* (Pimentas Malaguetas), *Capsicum annuum* (Pimentões) e *Capsicum baccatum* v. pendulem Wild (Dedo de moça e Chapéu de frade), que foram coletadas em duas feiras livres de Boa Vista e na região do Baixo rio Branco, município de Caracaraí. As pimentas são amplamente consumidas no estado, contudo, não existem estudos sobre a sua composição mineral. Foram determinados P (fósforo) e B (boro) por Espectrometria Ultravioleta Visível, os teores de Ca (cálcio), K (potássio), Mg (magnésio), Fe (ferro), Mn (mangânês), Cu (cobre) e Zn (zinco) por Espectrometria de Absorção Atômica e N (nitrogênio) pelo método de Kjeldahl. Em duas pimentas da mesma espécie (*C. chinense*) foram encontrados elevados teores de Mn (pimenta Murici) e Mg (pimenta Roxinha) quando comparados com as demais pimentas analisadas.

Palavras-chave: *Composição mineral, Pimentas, Roraima.*

ABSTRACT

The objective of this article was to determine the macro and micronutrients in four species peppers cultivated in Roraima: *Capsicum chinense* Jacq. (Fish-eye peppers true and false, Spur cock, Murici, Eye mutum, Murupi, smelling pepper, Roxinha, Chilli, Sapucaia, and others), *Capsicum frutescens* (pepper malagueta), *Capsicum annuum* (bell peppers) e *Capsicum baccatum* v. pendulem Wild (Lady's finger and basking Hat), they were collected in two fairs of Boa Vista and the Lower Rio Branco region, county of Caracaraí. Peppers are widely consumed in the state, however, there are no studies on the mineral composition. Were determined P (phosphorus) and B (boron) Spectrometry Ultraviolet Visible, the Ca (Calcium), K (potassium), Mg (magnesium), Fe (iron), Mn (manganese), Cu (copper) and Zn (zinc) by Atomic Absorption Spectrometry and N (nitrogen) Kjeldahl. In two peppers of the same species (*C. chinense*) were found high concentrations of Mn (pepper Murici) and Mg (pepper Roxinha) when compared to the other analyzed peppers.

Keywords: *Mineral composition, peppers, Roraima.*

INTRODUÇÃO

O Estado mais setentrional do país, Roraima, tem uma área em torno de 224.301,040 Km² e apresenta uma população de 450.479 mil habitantes (IBGE, 2012). Grande parte da população roraimense é formada por indígenas de diversas etnias, entre elas, podemos citar a Macuxi, Wai Wai, Wapichana, Ingarikó, Tauperang, Patamona, Yanomami, Yekuana e Waimiri-Atroari, sendo a Macuxi a de maior representatividade. As diferentes comunidades indígenas espalhadas por Roraima possuem diferentes línguas, tradições e culinárias. Dentre as diversas comidas tradicionais das comunidades indígenas, a mais conhecida da região é o caldo nomeado damorida, que tem como principal ingrediente, a pimenta.

As pimentas são uma iguaria bastante empregada, especialmente na culinária, sendo também utilizadas para fins terapêutico ou como ornamentação. Porém, é mesmo na culinária onde elas ganham destaques, sendo consumidas desde tempos antigos, conforme registros em diversos livros (BONTEMPO, 2007). Alguns autores afirmam que os registros mais antigos do consumo de pimentas datam de aproximadamente 9 mil anos a.p (ano presente) (RIBEIRO et al, 2008), sendo resultado de explorações arqueológicas provavelmente no México (BARBIERI e NEITZKE, 2008, p. 738).

A Amazônia Brasileira é um local rico em espécies vegetais, pouco pesquisadas e exploradas economicamente (VEÍGAS, et al, 2013), incluindo o estado de Roraima. Dentre estas, destaca-se as pimentas, existindo várias espécies com características particulares, variando desde a cor, tamanho e formato. As mais populares, são do gênero *Piper* e o *Capsicum*, esta última pertence à família *Solanaceae*, com uma variedade de 30 espécies conhecidas. As pimentas do gênero *Capsicum* já eram utilizadas pelos nativos brasileiros quando os espanhóis e portugueses chegaram ao país. Estas pimentas mostraram-se mais picantes (pungentes) que a pimenta-do-reino ou pimenta-negra, do gênero *Piper* (SANTOS, BRACHT e CONCEIÇÃO, 2013).

A palavra pimenta vem do latim *pigmentum*, que significa “matéria corante” (RIBEIRO et al, 2008). A pimenta incrementa vários pratos culinários de indígenas e não

indígenas de Roraima, especialmente as pimentas do gênero *Capsicum*. Atualmente são conhecidas aproximadamente 150 espécies desse gênero, número que vem aumentando pela facilidade de realizar cruzamentos entre as espécies (BEDUHN, 2010). Porém apenas cinco são domesticadas e largamente cultivadas pelo homem: *Capsicum annuum*; *C. baccatum*; *C. chinense*; *C. frutescens* e *C. pubescens*. Destas, apenas *C. pubescens* não é cultivada no Brasil. Pimentas fazem parte da cultura brasileira, especialmente entre os povos nortista e nordestinos, sendo consumida em grande quantidade pelos índios nativos. Foram os índios Caetés os primeiros a usar a pimenta como arma (REIFSCHNEIDER e RIBEIRO, 2008), hoje bastante empregadas pela polícia na forma de aerossol, os famosos “esprei de pimenta”. Em Roraima é difundido o uso de pimentas do gênero *Capsicum* em diferentes pratos culinários tradicionais, e a sua comercialização vem crescendo cada vez mais nas feiras livres da capital Boa Vista. Contudo, não há relatos de trabalhos de pesquisa sobre a composição nutricional destas pimentas cultivadas em Roraima, que podem apresentar valores diferentes do restante do país, considerando que o tipo de solo, clima e cultivo aqui encontrado possuem características singulares.

Das muitas espécies conhecidas do gênero *Capsicum*, somente cinco são cultivadas, *Capsicum annuum*, *Capsicum baccatum*, *Capsicum chinense*, *Capsicum frutescens* e *Capsicum pubescens* (COSTA, FERREIRA e ARAÚJO, 2008).

O gênero *Capsicum*, deriva do grego *Kapso*, e tem por significado picar ou arder. Neste gênero estão incluídos pimentões, pimentas doces e pimentas picantes (CARVALHO e BIANCHETTI, 2008)

As Pimentas *Capsicum annuum* L., cujo nome *annuum* significa anual, apresentam grande produtividade e baixa picância dos frutos. entre as mais populares estão os pimentões, pimenta-de-mesa, pimenta-doce, pimenta-ornamental, entre outras (BARBOSA et al, 2006).

As Pimentas *Capsicum chinense* Jacq., defendida por muitos autores (LORENZI e ABREU MATOS, 2008, p. 500; BARBOSA et al, 2006;). Como a espécie mais brasileira de todas as espécies, pois foram domesticadas e cultivadas pelos indígenas da Amazônia.

Caracteriza-se pelo aroma acentuado dos seus frutos sendo as mais populares: Olho de peixe, Esporão de galo, Murici, Olho de Mutum, Murupi, Pimenta de cheiro, Pimenta Roxinha, Malaguetão, Sapucaia, entre outras (NASCIMENTO, BARBOSA e LUZ, 2008).

Em um trabalho realizado em Roraima, Barbosa e colaboradores verificaram que a espécie *C. chinense* foi predominante entre os 78 morfotipos identificados em áreas indígenas, e que a mesma espécie é apontada por migrantes de diversas regiões do país, como a mais cultivada (BARBOSA et al, 2006).

As pimentas da espécie *Capsicum frutescens* L. fazem parte às pimentas malaguetas, sendo internacionalmente conhecidas e consumidas. Além das famosas malaguetas, também pertence a esta espécie a 'Tabasco', conhecida mundialmente pelo molho de pimenta que leva seu nome. Estas pimentas são extremamente picantes, possuem frutos pequenos de formato alongado e de coloração vermelha quando maduros. Em Roraima, foram determinados dois grupos de *C. frutescens*, sendo o primeiro tipicamente picante, como os frutos da pimenta malagueta utilizados na preparação de molhos e principal ingrediente da damorida, comida típica da região. Já o segundo grupo é o da malagueta doce, utilizado principalmente para a decoração de pratos e saladas (BARBOSA et al, 2006).

Por fim, no Estado de Roraima são encontradas também as pimentas *Capsicum baccatum* v. *pendulum* Wild. Foram determinados dois morfotipos desta espécie no estado, a chapéu de frade e a dedo de moça (BARBOSA et al, 2006), sendo a dedo de moça a mais consumida e conhecida.

A grande variabilidade morfológica apresentada pelos frutos é destacada pelas múltiplas formas, tamanhos, colorações e pungências. Embora em algumas plantas das espécies do gênero *Capsicum* possam sofrer polinização cruzada entre plantas da mesma espécie e até mesmo entre diferentes espécies (do mesmo gênero), elas são, preferencialmente, autógamas, ou seja, o pólen e o óvulo que é fecundado pertencem a uma mesma flor, o que facilita a sua reprodução (PICKERSGILL, 1991).

A análise nutricional de qualquer tipo de alimento é de suma importância quando se trata

da caracterização do mesmo, pois conhecendo o alimento e quais as proporções de nutrientes que o compõe, pode-se iniciar o processo da incorporação do mesmo em uma dieta balanceada. Neste trabalho são avaliados os teores de minerais das espécies *C. chinense* Jacq, *C. frutescens*, *C. annum* e *C. baccatum* v. *pendulum* Wild, por serem as de maior consumo e mais fácil acesso pela população.

METODOLOGIA

Coletas das Amostras

Os frutos para análise foram coletados em duas feiras livres de Boa Vista e nas comunidades ribeirinhas Caicubi e Sacai (Figura 1), na região do Baixo rio Branco, município de Caracaraí. Foram coletadas cerca de 200g de cada variedade encontrada no local e acondicionadas em sacos de papel até a transferência para o Laboratório de Química da Universidade Estadual de Roraima (UERR).

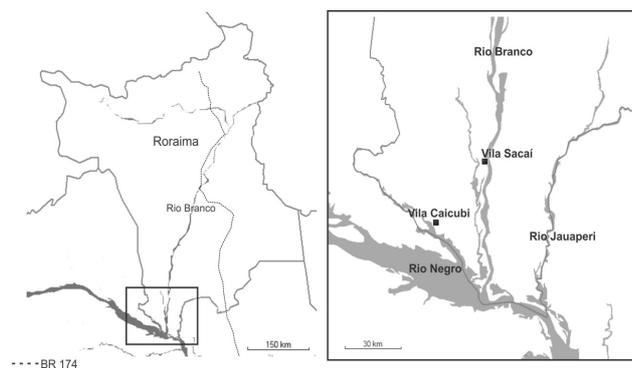


Figura 1: Mapa de localização da região do Baixo Rio Branco, estado de Roraima, Brasil. No detalhe, o extremo Sul de Roraima e a localização das comunidades ribeirinhas de Caicubi e Sacai.

Para a coleta, foi passado em cada banca de vendedores de pimentas encontrados nas duas feiras, onde foram compradas as amostras de diferentes pimentas, ou de pimentas iguais sendo que estas foram posteriormente misturadas para a análise.

As mesmas foram secas, maceradas e resfriadas até o envio para o Laboratório de

Ensaio Químico da Epagri (Empresa de Pesquisa Agropecuária e extensão Rural de Santa Catarina) – Caçador – SC, para determinação dos teores de minerais.

Foram feitas quatro coletas de pimentas, sendo duas no Baixo rio Branco- RR nos meses de setembro de 2011 e dezembro de 2011 e duas nas feiras livres, nos meses de setembro de 2012 e março de 2013.

Preparo das amostras

Foram selecionadas pimentas sadias (isentos do ataque de pragas, infecções e danos mecânicos) e com tamanhos uniformes. As amostras foram secas em estufa (Equilam – YLD- com ventilação de ar) durante cinco dias a 50°C. Em seguida, as amostras foram maceradas e resfriadas em geladeira para envio para o Laboratório de Ensaio Química da Epagri de Caçador.

• Análise de minerais

A decomposição do tecido vegetal para determinação dos nutrientes essenciais as plantas, é realizada por via seca, por calcinação em forno de mufla, ou através da solubilização com mistura dos ácidos nítrico e perclórico ou, ainda, através da solubilização sulfúrica (TRANI, HIROCE, BATAGLIA, 1983; BATAGLIA *et al.*, 1983).

Os minerais K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados por espectrometria de absorção atômica num equipamento PerkinElmer modelo AA200, após digestão nitroperclórica, HNO₃/HClO₄ (6:1). Para construção da curva foram utilizadas soluções padronizadas Tritisol (Merck) e nas análises de Ca e Mg empregou-se 0,1 % La, na forma de La₂O₃. A adição de Lantânio às diluições, é, como solução estabilizadora, para evitar interferência na determinação do cálcio.

Para a análise de fósforo procedeu-se a digestão nitroperclórica com posterior determinação através do método espectrofotométrico usando molibdato/vanadato em meio ácido, formando um complexo de coloração amarela que absorve na região de

420nm.

A determinação do nitrogênio foi feita através do método de Kjeldahl (SCHVEITZER, SUZUKI, 2008), que tem como princípio a solubilização úmida seguida por destilação e arraste a vapor e titulação para a quantificação de NH₄. O fator 6,25 usado para converter o teor de nitrogênio em proteína bruta. Essa técnica se baseia na oxidação da matéria orgânica presente no tecido, transformando o nitrogênio orgânico em mineral através da ação de ácido sulfúrico concentrado, peróxido de hidrogênio e canalizadores em temperatura elevada. A solubilização sulfúrica (H₂SO₄ + catalizadores) transforma as proteínas e aminoácidos do tecido vegetal em N-NH₄⁺, que é destilado e complexado em ácido bórico com indicador misto, e titulado com solução padronizada de H₂SO₄ diluído (SKOOG, WEST e HOLLER, 1996; TEDESCO *et al.*, 1995; BATAGLIA *et al.*, 1983).

Para determinação de Boro, as amostras de pimentas foram incineradas em forno tipo mufla a uma temperatura entre 500 e 550°C, por aproximadamente 3h. A cinza resultante é dissolvida em solução diluída de ácido sulfúrico. A metodologia empregada é azometina-H, onde a determinação da quantidade de B é baseada na formação de um complexo de coloração amarela, resultante da reação do ácido bórico com o reagente azometina-H, e determinado espectrometricamente (BATAGLIA *et al.*, 1983).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Tabela 01 apresenta os valores nutricionais dos frutos de pimenta coletados nas feiras livres de Boa Vista- RR em março de 2013, período onde costuma chover com alguma intensidade na região, e na Tabela 02 são apresentados os valores nutricionais das amostras coletadas no mês de setembro de 2012 onde não ocorrem chuvas no Estado. A Tabela 03 apresenta os valores nutricionais dos frutos de pimenta coletados na região do Baixo rio Branco, em quintais para consumo familiar.

Nas três tabelas observa-se a repetição de teores de um mesmo mineral em espécies e pimentas diferentes, como exemplo o P que apresentam pouca variação entre seus dados e é encontrado repetidos valores diversas vezes, o mesmo ocorre para o Mg, Ca, Fe, Mn, B, Zn e Cu mostrando assim que há grande repetibilidade

entre os teores nas pimentas coletadas, mesmo algumas não sendo da mesma espécie, como já mencionado. Os outros minerais como N e K não apresentaram repetições. O período em que a pimenta é coletada ou consumida difere no teor e valor nutricional de cada uma, ou ainda, dependendo do elemento acaba tendo o mesmo valor nutricional, possivelmente não sendo este muito influenciável com causas como clima e temperatura.

Na região do Baixo rio Branco os valores de Zn, Mg e Ca apresentaram valores maiores quando comparados com as amostras coletadas nas feiras. O teor de N da pimenta Olho de peixe verdadeira, mostrou-se maior na região do Baixo rio Branco, porém, comparando-se os valores com a pimenta Roxinha que também é dessa região, apresentaram valores muito próximos.

Comparando-se os teores de macro e micronutrientes de algumas espécies (Esporão de galo, Murupi, Malaguetinha e Olho de peixe falsa), que foram coletadas em março de 2013 e setembro de 2012, nas feiras de Boa Vista, observa-se que para os teores de N, a pimenta Malaguetinha da espécie *C. frutescens* apresenta maior valor no período de estiagem, enquanto que o maior valor no período de chuva foi encontrado na pimenta Esporão de galo da espécie *C. chinense*.

Os teores apresentados para P mostram-se todos maiores no período de chuvas do que na estiagem no Estado, sendo que o maior teor encontra-se na pimenta Malaguetinha. Por sua vez, para os teores de K observa-se que a pimenta Malaguetinha também apresenta-se com o valor maior no período de estiagem como ocorreu para o N. O maior valor no período de chuva é encontrado na pimenta Murupi da espécie *C. chinense*.

Já nos teores de Ca encontrou-se o mesmo comportamento que foi apresentado no nutriente P, sendo todos os valores maiores no período de chuvas, e o maior teor encontrado nesse período é o da pimenta Olho de peixe falsa da espécie *C. chinense*.

Nos teores de Mg é apresentado comportamento diferente dos encontrados em P e Ca, sendo os maiores valores e apresentados no período de estiagem e entre eles é destacado a pimenta Olho de peixe falsa com o maior teor nos dois períodos.

Para o micronutriente Fe ocorre o mesmo comportamento encontrado no macronutriente Mg. Dentre os teores encontrados no período de estiagem o maior é o da pimenta Esporão de galo.

O nutriente Mn é encontrado destacado na pimenta Esporão de galo no período de chuvas, sendo este mais de duas vezes maior que os outros, se comparado entre as quatro pimentas encontradas nas duas coletas nos dois períodos.

No micronutriente Zn os teores são próximos tanto na chuva quanto na estiagem. O maior valor nos dois períodos é encontrado na pimenta Olho de peixe falsa.

E nos teores de Cu a pimenta Esporão de galo apresenta os maiores valores tanto no período de chuvas quanto de estiagem. Os teores não apresentam muita diferença na variação de períodos coletados.

Comparando-se os valores de macro e micronutrientes apresentados nas figuras acima, percebe-se que não é possível aplicar nenhuma regra em relação ao aumento ou diminuição de nutrientes para uma mesma estação, possuindo variação nos resultados encontrados. Cada pimenta apresenta um caso diferente, podendo a mesma repetir determinados valores de minerais como já mencionado, ou ter uma diferença expressiva entre as espécies, como exibido nas figuras acima.

Percebe-se que os teores são variáveis em relação a cada uma das pimentas quanto ao clima, tipo de solo em que é cultivada e estação de chuvas e estiagens.

No período de chuvas, os nutrientes deveriam estar mais disponíveis às plantas, porém, o solo de Roraima possui algumas peculiaridades. A grande quantidade de chuva pode ocasionar o efeito contrário, acarretando em uma modificação de valores referentes aos nutrientes encontrados em pimentas e plantas, em geral.

A tabela 04 a seguir apresenta uma média dos valores apresentados acima.

Observa-se na tabela 04 que dentre as 13 amostras analisadas, a pimenta Muruci e Olho de Mutum destacam-se, pois variaram entre os extremos. Nos valores de ferro, ambas não apresentaram teores, ou seja, o valor encontrado

nos frutos é baixo o suficiente para ser considerado como traço. Porém, na forma mineral, a proporção relativa dos compostos inorgânicos de fósforo, com ferro, alumínio e cálcio é condicionada pelo pH e pelo tipo e quantidade de minerais existentes na fração argila, ou seja, o solo pode influenciar consideravelmente para a disponibilidade dos nutrientes nas plantas.

A pimenta Murici (*C. chinense*), apresentou a maior quantidade de Mn entre todas as outras. O Mn é o micronutriente mais abundante no solo depois do ferro, mas nas plantas é variável de acordo com a disponibilidade do mesmo. Dois fatores principais afetam a disponibilidade Mn no solo, o pH e o potencial redox, em condições de solo ácido, a disponibilidade é alta devido à maior solubilidade dos compostos que o contém, sendo assim mais ou menos disponível para a planta (FAQUIN, 2005, p. 127).

A pimenta Dedo de Moça (*C. baccatum*), apresentou o maior valor de N (nitrogênio). O Pimentão (*C. annuum*) apresentou o menor valor de N e o maior valor de Zn. O N é o principal responsável pela estimulação do crescimento vegetativo e da produção de biomassa, sua presença normalmente aumenta a absorção de K, resultando em um aumento de produção, do teor de proteínas e de aminoácidos solúveis (ARAÚJO, 2005 p.14).

A Pimenta Olho de mutum, (*C. chinense*) o maior valor de P encontrado que também é o dobro dos demais valores. O fósforo influencia na qualidade do fruto por estimular o desenvolvimento das raízes utilizando melhor os nutrientes do solo, e por aumentar a eficiência da planta, promovendo um caule vigoroso e uma folhagem sadia. (ARAÚJO, 2005 p.15).

A pimenta de cheiro (*C. chinense*) apresentou os maiores valores em dois minerais, K e B. A pimenta roxinha apresentou os maiores valores para Ca, Mg e Zn.

CONCLUSÕES:

As pimentas da espécie *C. chinense* apresentam variações significativas nos seus teores de nutrientes, indicando assim que uma mesma espécie não segue um padrão quanto a quantidade de nutrientes em seus morfotipos. Por sua vez, as pimentas Murici e Roxinha apresentaram altos teores de Manganês (Mn) e Magnésio (Mg) respectivamente, quando comparadas entre si. Ademais, acredita-se que o solo (adubado, seco, pouca ou muita água) pode ter contribuído para a diferença entre os teores de nutrientes entre as pimentas cultivadas em Roraima.

Entre as buscas realizadas, não foram encontrados dados referentes à composição nutricional das pimentas em Roraima, desta forma, outros trabalhos precisam ser realizados para ampliar o escopo de informações sobre composição química e demais características das mesmas, para seguir um estudo aprofundado do assunto, bem como o estudo de outras propriedades das pimentas locais.

AGRADECIMENTOS:

Ao CNPq pelo financiamento da pesquisa (Processo n°. 564343/2010-2). À EPAGRI-SC pelo apoio no processamento das amostras (Convênio n°. 266/2012). À Universidade Estadual de Roraima, por meio do Laboratório de Turismo Ecologia e Meio Ambiente, pelo apoio logístico.

REFERÊNCIAS:

- 1) ARAÚJO, EN. Rendimento do Pimentão (*Capsicum Annuum* L.) Adubado com Esterco Bovino e Biofertilizante. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Areia, 2005. 98 p.
- 2) BARBIERI, R.L.; NEITZKE, R.S. 2008.; Pimentas do gênero *Capsicum*. In: BARBIERI RL; STUMPF ERT (eds) Origem e evolução de plantas cultivadas. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p.39-58.
- 3) BARBOSA, RA; LUZ, FJF; FILHO, HRN; MADURO, CB. Pimentas de Roraima (Catálogo

- de Referência). Manaus, Amazonas: Editora Inpa, 2006. 93 p.
- 4) Bataglia, O. C., Furlani, A. M. C., Teixeira, J. P. F., Furlani, P. R., & Gallo, J. R. Métodos de análise química de plantas. Campinas, Instituto Agrônomo, 1983. 48p. Boletim técnico, 78.
 - 5) BONTEMPO, M. Pimenta e seus Benefícios. São Paulo: Alaúde, 2007. 112 p.
 - 6) BEDUHN, FA. Crescimento e fotossíntese em *Capsicum baccatum* L. e *Capsicum frutescens* L. [tese]. Universidade Federal de Pelotas, Uf-pel Pelotas, 2010.
 - 7) CARVALHO, SIC; BIANCHETTI, LB. Botânica e Recursos Genéticos p. 46.
 - 8) Capítulo 5 In: RIBEIRO, CSC; LOPES, CA; CARVALHO, SIC; HENZ, GM; REIFSCHNEIDER, FJB; *et al.* Pimentas Capsicum. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2008. 200 p.
 - 9) COSTA, MCG; FERREIRA, GB; ARAUJO, AM. Apostila do Curso de Interpretação de Análises de Solo e Recomendação de Calagem e Adubação no Estado de Roraima [Internet] . (Embrapa Roraima. Documentos, 08). Boa Vista – RR, 2008, Disponível em: <<http://www.cpafr.embrapa.br/embrapa/index.php/br/publicacoes/132-clima-e-solos/298-7.>>, acesso em 07/2016.
 - 10) FAQUIN, V. Nutrição Mineral de Plantas. [Especialização] Solos e Meio Ambiente, Universidade Federal de Lavras- UFLA / FAEPE, Lavras, 2005.
 - 11) IBGE. Estados. disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/estadosat/perfil.php?sigla=rr>> acessado em setembro de 2016.
 - 12) LORENZI, H.; ABREU MATOS, F. J. Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas. Nova Odessa: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2008.
 - 13) NASCIMENTO, HRF; BARBOSA, RI; LUZ, FJF. Pimentas do gênero *Capsicum* cultivadas em Roraima, Amazônia Brasileira. Acta Amazonica, v.37, n.4, p.561-568, 2007.
 - 14) Pickersgill, B. Cytogenetics and evolution of *Capsicum* L. In: Tsuchia, T; Gupta, P.K. Chromosome engineering plants: genetics, breeding evolution. Amsterdam, 1991. p. 139-160.
 - 15) RIBEIRO, C. S. C.; LOPES, C. A.; CARVALHO S. I. C., HENZ, G. M.; REIFSCHNEIDER, F. J. B. Pimentas Capsicum. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2008. 200 p.
 - 16) REIFSCHNEIDER, F. J. B.; RIBEIRO, C. S. C. Cultivo. p. 11-14 Capítulo 1. In: RIBEIRO, C. S. C.; LOPES, C. A.; CARVALHO S. I. C., HENZ, G. M.; REIFSCHNEIDER, F. J. B. Pimentas Capsicum. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2008. 200 p.
 - 17) SANTOS, C. F. M.; BRACHT, F.; CONCEIÇÃO, G. C. Das virtudes da ardência: uso e disseminação dos frutos de *Capsicum* nos séculos XVI e XVII. Bol. Mus. Pará. Emílio Goeldi. Cienc. Hum., Belém, v. 8, n. 1, jan.-abr. 2013, p. 59-75.
 - 18) SCHVEITZER, B; SUZUKI, A. Documento técnico EPAGRI, Métodos de Análise Foliar Utilizados no Laboratório de Ensaio Químico da Epagri. Estação experimental de Caçador – SC, 2008.
 - 19) SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. Fundamentals of analytical chemistry. New York: Salders College Publishing, 1996. 1124p.
 - 20) TEDESCO, M. J., GIANELLO, C., BISSANI, C. A., BOHNEN, H., VOLKWEISS, S. J. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. Boletim técnico, 5.
 - 21) TRANI, P. E.; HIROCE, R.; BATAGLIA, O. C. Análises foliar: amostragem e adubação.- Campinas: Fundação Cargill, 1983.
 - 22) VEÍGAS, I. J. M.; SOUSA, G. O.; SILVA, A. F.; CARVALHO, J. G.; LMA, M. M. COMPOSIÇÃO MINERAL E SINTOMAS VISUAIS DE DEFICIÊNCIAS DE NUTRIENTES EM PLANTAS DE PIMENTA-LONGA (*PIPER HISPIDINERVUM* C. DC.). ACTA AMAZÔNICA. VOL. 43(1), 2013, 43-50.

Tabela 1: Valores de macro (g Kg⁻¹ de polpa seca) e micronutrientes (mg Kg⁻¹ polpa seca) encontrados nas pimentas do gênero *Capsicum* coletadas em março de 2013, nas feiras livres de Boa Vista, Roraima.

AMOSTRAS	Macronutrientes, g kg ⁻¹					Micronutrientes, mg kg ⁻¹				
	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	B
<i>C. chinense</i> (Olho de peixe falsa)	12,9	4,2	25,9	2,3	0,9	15,0	23,0	14,0	9,0	36,0
<i>C. annuum</i> (Pimentão)	13,0	5,8	20,2	1,6	0,5	21,0	9,0	24,0	9,0	32,0
<i>C. chinense</i> (Esporão de Galo)	20,0	4,8	18,5	1,1	0,7	4,0	104,0	13,0	11,0	41,0
<i>C. chinense</i> (Pimenta de cheiro)	28,0	3,7	33,0	1,4	0,7	31,0	23,0	14,0	11,0	44,0
<i>C. chinense</i> (Murupi)	18,7	5,2	27,6	1,4	0,8	3,0	20,0	10,0	8,0	33,0
<i>C. frutescens</i> (Malaguetinha)	18,8	5,7	18,9	1,4	0,5	8,0	47,0	12,0	7,0	31,0
<i>C. chinense</i> (Olho de peixe verdadeira)	14,6	6,1	23,9	2,2	1,0	2,0	17,0	13,0	10,0	35,0
<i>C. chinense</i> (Murici)	22,4	4,8	25,1	1,5	0,6	0	183,0	11,0	12,0	32,0
<i>C. chinense</i> (Olho de Mutum)	20,1	7,4	30,4	1,8	1,3	0	6,0	14,0	9,0	36,0

Tabela 2: Valores de macro (g Kg⁻¹ de polpa seca) e micronutrientes (mg Kg⁻¹ polpa seca) encontrados nas pimentas do gênero *Capsicum* coletadas em setembro de 2012, nas feiras livres de Boa Vista, Roraima.

AMOSTRAS	Macronutrientes, g kg ⁻¹					Micronutrientes, mg kg ⁻¹				
	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	B
<i>C. chinense</i> (Malaguetão)	17,3	2,1	19	0,7	1,3	49,0	7,0	20,0	9,0	nd
<i>C. chinense</i> (Esporão de Galo)	14,1	2,3	16,7	0,9	1,3	42,0	10,0	13,0	9,0	nd
<i>C. chinense</i> (Murupi)	11,1	2,1	18,7	0,6	1,2	31,0	12,0	12,0	7,0	nd
<i>C. frutescens</i> (Malaguetinha)	30,2	2,2	35,7	0,5	1,2	36,0	21,0	15,0	7,0	nd
<i>C. baccatum</i> (Dedo-de-moça)	30,8	2,5	23,7	0,5	1,5	44,0	24,0	12,0	9,0	nd
<i>C. chinense</i> (Olho de peixe falsa)	17,5	2,3	18,4	0,7	1,5	23,0	23,0	16,0	7,0	nd
<i>C. chinense</i> (Sapucaia)	14,8	2,2	20,6	0,5	1,4	30,0	10,0	13,0	6,0	nd

*Os teores de Boro não foram analisados devido a pequena quantidade de amostra.

*nd – não determinado

Tabela 03: Valores de macro (g Kg⁻¹ de polpa seca) e micronutrientes (mg Kg⁻¹ polpa seca) encontrados nas pimentas do gênero *Capsicum* coletadas em setembro e dezembro de 2011, na região do Baixo rio Branco, Roraima.

AMOSTRAS	Macronutrientes, g kg ⁻¹					Micronutrientes, mg kg ⁻¹				
	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	B
<i>C. chinense</i> (Pimenta Roxinha)	22,8	2,7	14,0	5,8	2,8	17,0	5,0	24,0	3,0	17,0
<i>C. chinense</i> (Olho de peixe verdadeira)	25,7	2,7	10,8	9,2	2,5	14,0	7,0	22,0	7,0	18,0

Tabela 4: Média dos valores de macro e micronutrientes encontrados em algumas pimentas coletadas em Roraima.

AMOSTRAS	Macronutrientes, g kg ⁻¹					Micronutrientes, mg kg ⁻¹				
	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	B
<i>C. chinense</i> (Malaguetão)	17,3	2,1	19,0	0,7	1,3	49	7	20	9	nd
<i>C. chinense</i> (Esporão de Galo)	17,0	3,6	17,1	0,9	1,0	25	58	14	11	41
<i>C. chinense</i> (Murupi)	14,8	3,6	23,1	1,0	1,0	26	11	11	8	33
<i>C. frutescens</i> (Malaguetinha)	24,5	3,9	27,3	0,9	0,8	22	34	14	7	31
<i>C. baccatum</i> (Dedo de Moça)	30,8	2,7	23,7	0,5	1,5	44	24	12	9	ND*
<i>C. chinense</i> (Olho de Peixe Falsa)	15,2	3,2	22,1	1,5	1,2	19	23	15	8	36
<i>C. chinense</i> (Sapucaia)	14,8	2,2	20,6	0,5	1,4	30	10	13	6	nd
<i>C. chinense</i> (Olho de peixe verdadeira)	20,1	4,4	17,3	5,7	1,7	8	12	18	9	27
<i>C. chinense</i> (Murici)	22,4	4,8	25,1	1,5	0,6	0	183	11	12	32
<i>C. chinense</i> (Olho de Mutum)	20,1	7,4	30,4	1,8	1,3	0	6	14	9	36
<i>C. chinense</i> (Pimenta Roxinha)	22,8	2,7	14,0	5,8	2,8	17	5	24	3	17
<i>C. chinense</i> (Pimenta de Cheiro)	28,0	3,7	33,0	1,4	0,7	31	23	14	11	44
<i>C. annum</i> (Pimentão)	13,0	5,8	20,2	1,6	0,5	21	9	24	9	32

*nd – não determinado



INTERVIEW WITH MARKUS KAYSER



CAN WE MAKE THE WORLD A BETTER PLACE WITH SOLAR 3D PRINTING?

Transcript of the interview published in the August 2016 edition. To listen to the original file please click [here to download](#) the August edition.

If you need help with the file, please click [here](#).

L: Hello, good evening Mr. Marcus

M: Hello, how are you doing?

L: Very well, thank you. My name is Luis De Boni, I'm a professor of chemistry and I've seen your video "The Solar sinter" and it has called my attention. I show it to some of my former students and it was very interesting because they liked a lot. They were mechanical engineering students and they liked the mechanical section. I liked more the chemical section, but it is irrelevant. You have melted sand, right?

M: Yes

L: In the region where I live in Brazil, we have a problem with basalt, so we have basalt dust and when I saw you melting sand I have observed that basalt and sand have high melting points but both materials are not easy to melt. Basalt melts at about 900°C and sand about 1700°C. So, when I saw your machine I founded very interesting and I said "I have to talk with this guy". And I made a long list of questions. So I hope you have patient and I will ask you then now.

L: Where are you from?

M: Right, thank you. I am from Germany, originally, and I studied in England and now in the US.

L: How old are you?

M: 33.



Markus kayser

PhD Student / RA

MIT Media Lab

Mediated Matter Group

L: what is your job occupation?

M: That is a difficult question. I am a designer I started product design in London in my Bachelor and Master Degree and now at the MIT media lab working on fabrication technologies and as well as biological fabrication. I'm a little bit a jack of all trades.

L: It is very good. What was your inspiration when you started the Solar sinter project?

M: So, the solar sinter project really started with a smaller machine that I made previously in my Master Degree at the royal college of art in London and the smaller machine was also sun power machine but it was using simpler mechanical system to drive a platform in X and Y. And basically was like a LASER cutter, but I called it the sun cutter. Because it was basically used ball lens to focus sun light on the platform and then cut thin chips of plywood and for that machine I went to Marroco desert, actually, excuse me, Egyptian desert, it was in Sinai and while sitting in the desert there working on the machine I drove out every day with a taxi and

tried the machine and I realized I was doing it wrong. I brought material to a place which have plenty of material and I was only using the energy that was there but not the materials I was bringing the chips of **plywood** to cut, but realized that if I could only combine both I would only need this “translate”, this machine which would be translated in between the energy and the material that was there in one place in abundance. And that really was the start of the thinking process of how I was gonna do that and then, obviously, I was very intrigued also by new technologies like 3D printing and that how it could be combined.

L: Amazing. Very good. Which goals did you expect to achieve with the solar sinter project?

M: I guess since I am a designer I really like the idea creating a prototype that works and that really shows the potential and that people can start dreaming about further things. I think that is exactly why you are calling me, because you are a chemistry and you have an idea about what I did but in another sort of sphere and I think that is really interesting and that is kind of exactly what I was trying to do. I am really happy that you come up expanding on this idea. So I think that is what I tried to do and I never knew until the end if it was really work. That was my challenge because I made all the machine in London where there is not obviously enough sun light to do any of this. So I did first an initial test trip to Marroco this time and tried to complete not an automated machine which I just move by hand to just test if I could actually melt the sand. Once this worked I kind knew that this is gonna work but than I sort up with the challenges of making a mechanical and electromechanical device, a 3D printer and I think I went out with out knowing if it would work.

L: It is amazing. I really like the project it is very good. Some times I have some questions that my students asked me when they saw the solar sinter.

M: Yes.

L: And these are additional questions. The first one that pop up in my mind right know is how did you combine the four lenses into one single focal point?

M: So it is actually one lens I just cut it in pieces

because I have problem with transportation. So basically it is one large lens, 100 centimeter by 120 centimeter lens. A thin Fresnel lens made from acrylic. Then I cut it actually into two pieces, the cross in the middle is just to keep it straight because otherwise it bends and that creates problems with the focal point. So that was just for the stability of the lens.

L: Very good. Now please allow me to go to my next question. When you where in the desert melting sand did you used any materials that helps to lower the temperature necessary to melt the sand, like sodium carbonate or calcium oxide?

M: No. I didn't use anything other than what was in place. That was for me really important to stay pure, at least at the very beginning. I think in the latter state it is very interesting to add different components and look at the chemistry of things. But for me it was important I would give a prove of concept with nothing else but what is there.

L: amazing. So it may be a good assumption that the machine achieved temperatures higher then 1500 °C?

M: That can be assumed. I never measured the temperature. A lot of people have asked me that and I regret not have brought a tool to do it. I guess the silica content in this region, in both regions, was around 90%, more than 90%. So there are other ingredients in the sand that is there which I don't have the list here right know...

L: Impurities.

M: Impurities which actually actually probably works as a flux.

L: Please allow me to go to my next question. As the sun shines everywhere it would be possible that different places would use the solar sinter to melt different materials? It could be used to make big constructions with a relatively low cost and this constructions would last for a long time? Do you think like that?

M: I think so. I think one question really is sort of annealing, which with the current solar sinter, the good thing about it, it was printing in the sand box. And the sand kept the material, the melted sand of the glass hot for some time, so it wouldn't

crack. Also the purity of the material the less stress there are. You probably know that better than I, but I think the purity of the silica is very high than less stress is in the material when cooling. When there are more ingredients present it may lead to cracking if it cools too fast. That is something that with last constructions has to be considered, how to either keep the material really pure so it doesn't crack, there are no stressing occurring or there is a way to cool it slowly.

L: Yes. On the video we saw some objects that you have printed. Didn't they crack?

M: No they didn't crack. I think that was more complicated object like that one which have the sort of lines and the layer adhesion wasn't very good I printed it over several days. The ball was fine, but layer adhesion is an issue but I think is solvable because it is mainly about the intensity of the lens. So I think thickness of the layers and the intensity, so there are more issues for sure that have to be developed which are, for example, how to apply even layers and also how to get a little bit more (hot) like a little bit larger lens so less resolution, a larger focal point but higher melting temperatures. So you could go deeper in the material so the layers would fuse better together. Surprisingly the objects are pretty good. I think they are not as good as the objects that you can buy in the shop.

L: That is not a problem. For what I have in mind it will be amazing to work with this kind of rough non precise endings because you can print pipes and they would last for many years. Now let me go to another question. With the evolving of the process how many new jobs do you think that could be created? I now that is a tricky question I see more than one million.

M: I think it is a very tricky question. I think it has all to do with the economics of it. I found it a hard question because I am not an economist. But I think if there will go forward with this idea, I think in desert regions in all over the world there could be huge opportunities for job creation just because the material and the energy is free and I think is free because it is abundant. It is not really free but it is there in abundance.

L: Yes, you can catch it

M: Yes, and that is something that sort of unique

and so to start once a manufacturing process is really there. There are very few costs other than labor and I think then you can employ a lot of people to make something very large to happen and that is the unique part about it. With ideas of creating separate industries with it that supported or can be supported by this process than I think it is all about these opportunities and possibilities and there need to be an initial investment and if that happen then it can grow a lot.

L: Yes. In the part of investment, I don't now if you will agree with me, it would be like a state project a major country that decide that "we will do it, we can create jobs, new opportunities, new industries" and this is not something that a normal guy like me or even you can do alone. You have proved the concept, but for creating million of jobs it is for a country to do. Do you agree with my view?

M: Absolutely. I think it must be backed by government, especially in desert regions. I thinking of Marroco or Egypt where obviously the government has to agree with these things and support them and there can be obviously investors money coming out from outside from the industry I think that would be great, but countries really have to wanted.

L: Yes. When we talk about countries in Brazil we have deserts, in the US we have deserts, in China we have that big desert that they could move a lot of people to a non populated area if you just bring water to there. I will go to my new question, ok? For some time, I have studied the basalt rock. it has many different uses depending on the size and shape of the rock. But the basalt powder could have a better use. When I saw your solar sinter I knew that I had found that better use. Now it seems to be possible to "print" basalt structures at a very low cost but as you said the basalt dust is free and the sun we also have. Now, have you considered using other raw materials instead of sand? Like basalt for instance?

M: Yes. Basalt came up before because, as you said, it already has this relationship to melting and also what is really interesting about it is that it is black so the absorption of light for melting would be easier than using sand which is reflecting much more light. So that that is quite interesting, the melting point is already lower but

since it is dark you can probably getaway with a much smaller size lens for example. I think it would be quite easy to melt, may the problematic side would be keeping it of cracking. And maybe you have answers to that.

L: Oh no, I have just questions.

M: Hahahahah

L: And a lot of questions. But I really would like to try it. I have high hopes. And the cracking problems it is something that we can leave to the mechanical engineers to solve or the chemical engineers. We have to give them some problems to work because other way we will just give it ready. They will have no fun solving the problems. Ok. Basalt is a very abrasive resistant material, so it would be possible to print basalt pipes to conduct water to places that have no water, like a desert for instance. As those pipes will last for a long time it would be possible grow crops in a former desert for generations to come?

M: I think so. I think this is where this article from modern mechanics magazine which already describes a similar idea. From a person called WILL W. Beach, from California, Los Angeles. He already proposed this idea of water channels trough desert regions to bring water and also desalination of salt water and provide Los Angeles with water from the sea. And further away I think he was talking about the Rover dam which then was not complete or even started I don't know. That was a cheaper solution. Obviously it was never made and it was sort of never actually consider to be made but he was sure that this was a good idea. This was 1933, this was a very long time ago and I think it is very interesting that sometimes this really old ideas are coming back now because we have an energy crises or at least a fossil fuel energy crises. And we need to stop using fuels that promote carbon emissions in such a bad way. This is why this old ideas are coming back and now we actually have the technologies to make this things happen quite easily compared to 1933.

L: Yes, that is very true. I will add reference to the magazine. For people get a better read about it. So if a government starts to make the project to happen, do you like the idea of seeing thousands of copies of your machine working together to "print" a better world?

M: Absolutely! I would love to see this idea in a sort of a real industry making real change. What I did was just bring this idea out as a prototype where people can see and say "ok, this actually works". But now the next step is how this can be implement in today's world.

How economies and how to prevents sort of more carbon emission and still create a better life.

L: Very good. I will go to my next question. i'm sorry that I have so many questions.

M; That is fine.

L: For instance if we look to an altimetry map of the northeast part of Brazil, it looks possible to bring salt water from the sea hundreds of kilometers into the main land, creating artificial lakes and new economical activities, new job opportunities. Could it be printed something like an aqueduct to do it? To bring the water from the sea, like 500 km into the main land and create a big lake where people can create fishes, a fishing industry a salt industry also a chemistry industry. Do you think it is possible?



Altimetry map

Fonte: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/18/Brazil_topo.jpg

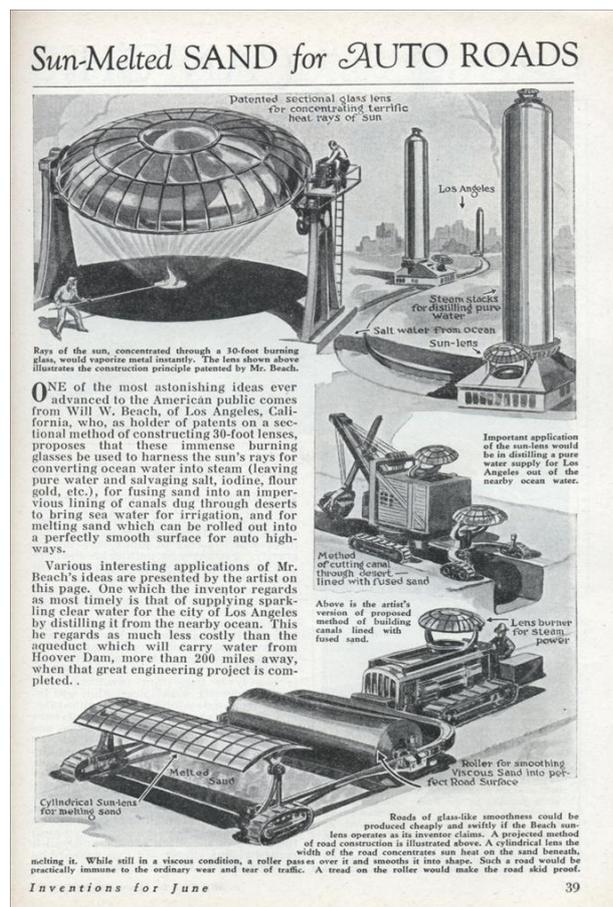
M: Yes. I think so. I think it is a big endeavor, that comes back to the question from before, where does it start? And as you said it probably with a country recognizing the need and actually

backing up this idea and wanting to work on this. I think 3D printing sometimes I am quite skeptic obviously of 3D printing can do everything. It is a technology but for instance I often think this machine could be different things. It does not have to be necessary a 3D printing. It could be a machine that just makes tails or just makes bricks or just makes certain things. Obviously, 3D printing makes us think that it can print everything quite easily and any shape which is sort of true but when you think, for example, architecture there is an issue with how large the machine do you need to print architecture quite a large machine. I think it is all possible I am not saying it is impossible at all. It is totally possible with the things we have today. I don't have a good answer of what's the most efficient way of doing it. That's may be the question. But, when it is to create parts and assemble it or actually print the hole thing in one. I think that would require a machine that can move some very large robots print along the desert and similar to what Will W. Beach sketches this idea you can 3D print and move along the desert. So you could make in this case maybe an aqueduct. I think it is possible. I'm not sure what's the most efficient way.

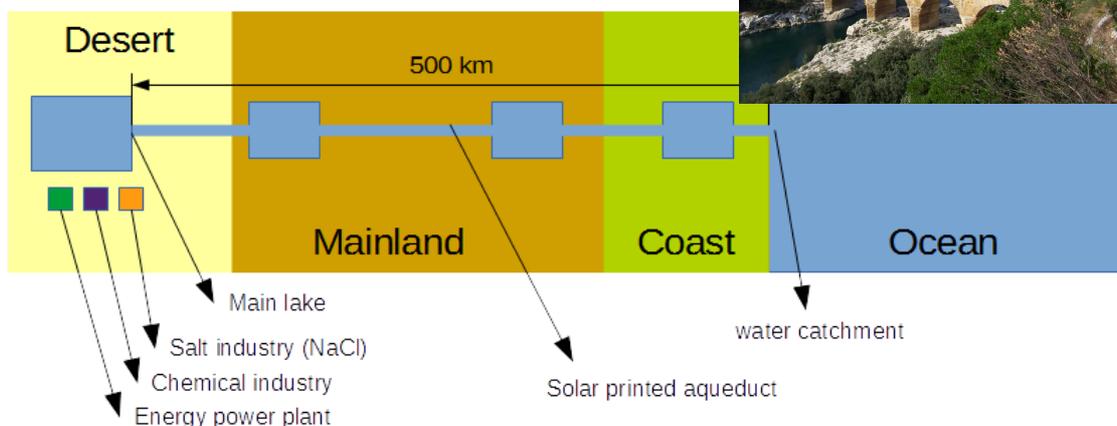
L: The important part is that it seems possible. It seems physically and chemically possible.

M: Absolutely yeah.

L: When you see a roman aqueduct. It is a very old structure. They had to cut the rocks, bring the rocks to the place and make the aqueduct. When we start like 3D printing aqueducts and combine materials to increase its mechanical resistance do you think they could last as long as the roman aqueducts?



Fonte: <<http://blog.modernmechanix.com/sun-melted-sand-for-auto-roads/>>



M: Again I think that comes back to the question of materials science in a way. How do you make the materials so when you melt it becomes a very homogeneous material like the stones are. As a block it's very strong. As one piece. For example, layer adhesion and annealing and so one. It can be very strong and last for a long time. But I think that where every 3D printing, even with cheap plastic 3D printers even with expensive ones, it's always about these question of how good is layer adhesion. How well does it perform compare to molded parts. It's a refinement question. Its sort of like R and D questions.

L: Yes. It is something if you start to do it and you invest time and money on the process it will get better.

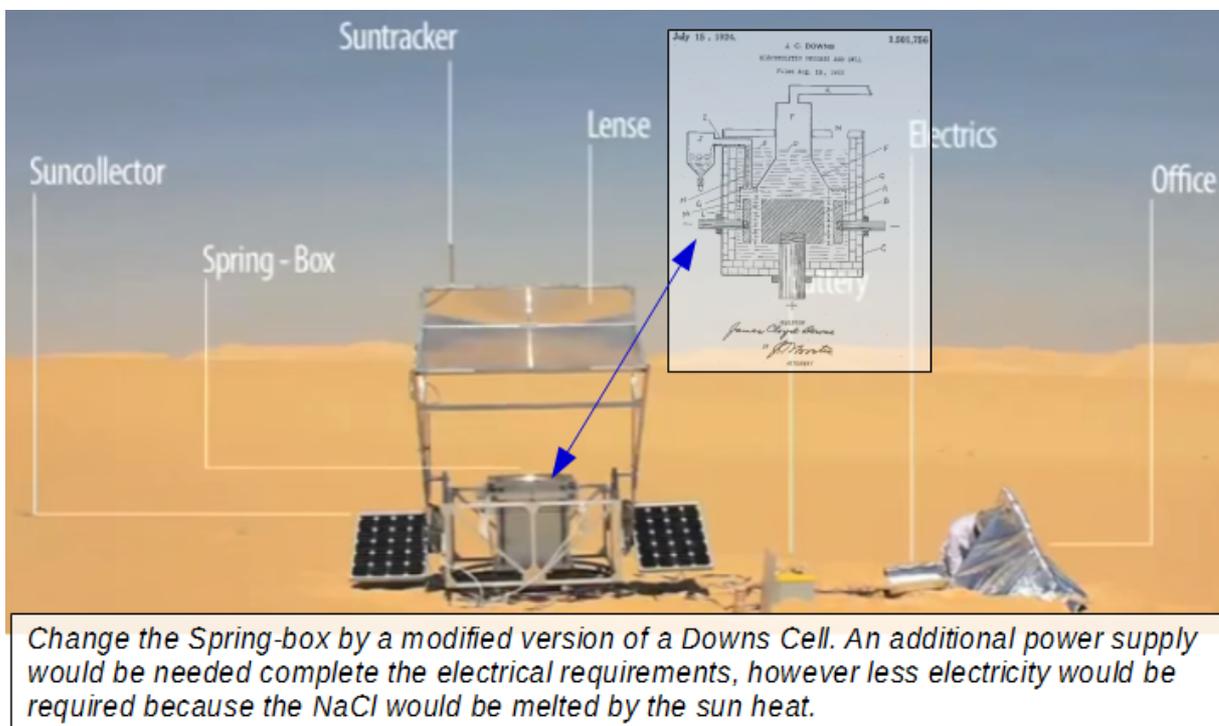
M: Yes. It is possible. In the and its not different from a regular glass making process. It's just using solar energy and sand where the sand is in place. Now, how glass industry works is just we bring sand from another region to a manufacturing facility and we use electricity that is there made from nuclear or coal or whatever it's available. That's a real difference. The materials properties could be whatever you to be.

L: Very good. Mr Marcus I hope you have an

open mind because now I have some harder questions.

M: Yes.

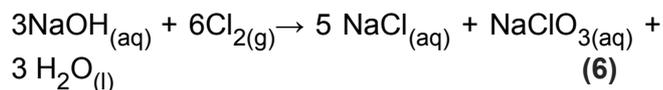
L: They involve a little bit more than chemistry, OK? Now since we are discussing new ideas, let us suppose that after a country built these water system to transport sea water to a desert region. It creates new economical opportunities, for instance turn a small fraction of the Gobi desert into a green production zone to produce food, where it would be possible to grow crops, fish-farming, nautical practices, tourism, and so on. It also would be possible to install a salt industry since we have sun, salt water and space to allow the evaporation of the water. Then as the salt would be available it would be possible to make a small chemical industry to produce sodium metal and chlorine gas by an altered version of the Downs process (picture bellow) where you change the sand box to a different version of the Down cell and instead of using electricity to melt the salt you will use the heat from the sun and much less electricity to make the breakdown of the salt molecule into sodium metal and chlorine gas. So, do you see this hack on the machine as a possibility to increase its capacity?



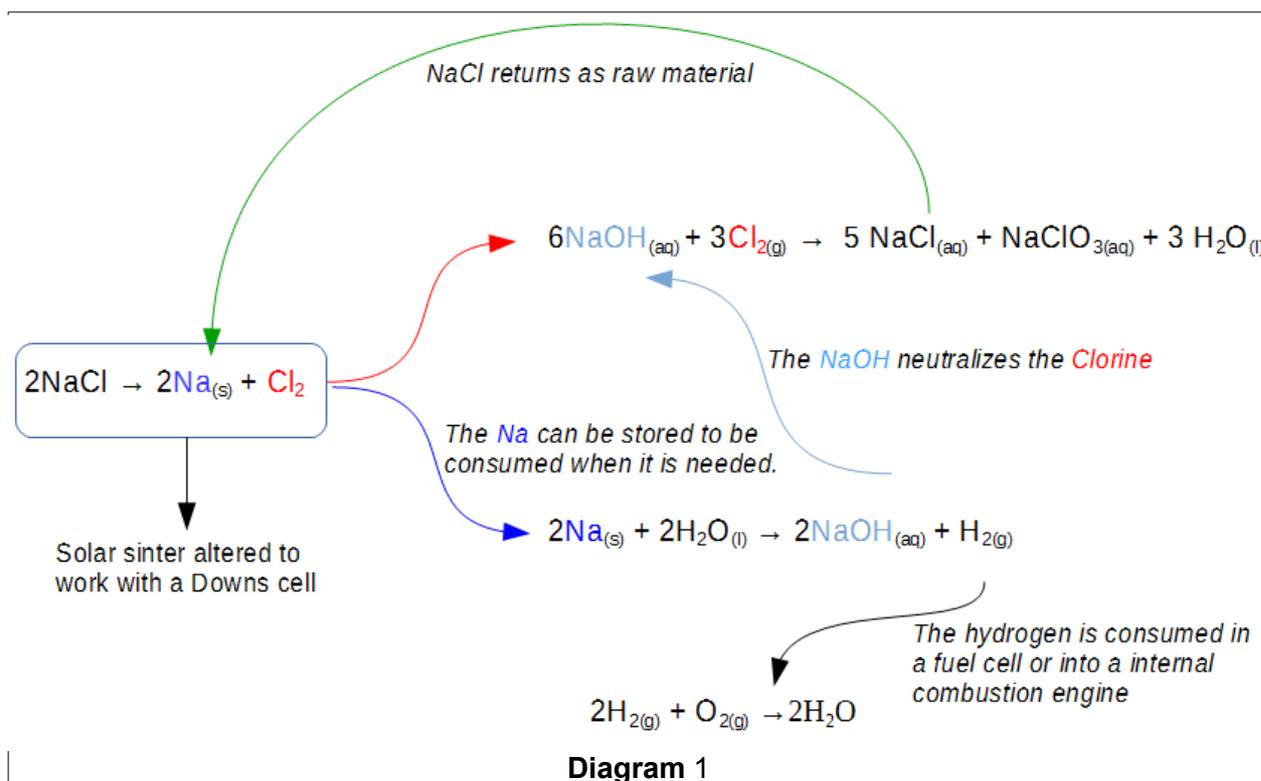
M: Yeah. I think there are many ways to use solar energy and in the end what you are doing

here is kind of using the sun tracker and also the machine has solar panels to drive the motors. In this machine it's a small amount of electricity that drive the electromechanical parts of the machine to able to be a 3D printer. But the main energy that would require a field of a football size if it was a laser is the simple lens which focus the sun light and makes heat very directly way rather then converting it to electricity and then creating heat again. So Yes. What you are proposing with the Down Cell is absolutely feasible . The heat and small amount of the electricity are both feasible for many things I think. As I said before not everything has to be a 3D printer. It could be all sorts of different process that rely on the same principle.

L: Yes, very good. Now, as the transportation of sodium (Na) and chlorine (Cl) to a consumption area is too boring, these two elements could be used in the same site to promote some chemical reactions to make hydrogen gas and latter electricity. As follows:



Where you break the sodium chloride apart (Eq. 4). Then you react the sodium with water (Eq. 5). When you react sodium with water you make sodium hydroxide and hydrogen gas. Then the hydrogen gas in the equation 7 will react with oxygen and make water. But this reaction is a very energetic reaction (Eq 7). It could be used in an internal combustion engine or in a fuel cell. Do you see this type of thing as a cycle as I imagine that it would be possible? Like you remove the salt from the water that you bring, you brake the salt apart then you use the sodium as a way to store energy. Then you react the sodium with water. You make sodium hydroxide. And the sodium hydroxide, which is a left over from the process you make it react again with the chlorine gas (Eq. 6) and it will generate a lot of heat that you could use to another things like making another chemical process. And in the end you would go back to the salt (NaCl) and you would have generated hydrogen gas and you could use it into a motor like the Diagram 1. Do you think it is a possibility?



M: I hope so. I love the idea of a cycle. It's a very old concept just to use everything that is there so I guess it's an old hunting rule, right?

L: Yes

M: In this idea, if you have to kill to you use everything and in this case, you don't even have to kill ideally. You just use everything that comes with the process. So you don't have any left overs like mountains of salt for example. If you desalinate the water ideally you create an industry with the salt. So I'm absolutely in favor of that. I'm not a chemistry I barely follow your equations but I think there is very interesting. I got a lot of emails about different things, some of them are like "could you make solar panels?", for example. "Could you make batteries like for example with salt?", "Could you make all sorts of different things that could be like a byproduct of desalinization". Or in the desert there are all sorts of materials other than just silica but in smaller quantities but if you would want, for example, pure desert sand, pure silica sand, what would you do with the other ingredients? Could you separate them and then have small amounts of very useful other minerals. Creating a cycle which uses everything I think it is fantastic.

L: Me too. I hope it comes to work and I see that as I way to turn many so not developed parts of

L: You should be a chemistry. I was able to found an old design of an internal combustion engine using hydrogen as fuel. It was patented by Erren Rudolf Arnold in 1935. I think one of the problems is always the transportation of the hydrogen gas since it's like an explosive gas. In the way that I see we could generate the gas in small quantities by controlling the reaction rate with the water (Eq. 5) and consuming it right away. It appears that it would be possible to use the reaction of Equation 5 to produce the required hydrogen in a separate compartment like in the image from US 20140216366 A1, making the proper changes. How do you see the possibility of making some changes on the solar sinter to convert it into a Downs cell? To produce sodium (Na) and energy? Using it into an internal combustion engine. Do you see it with good eyes?

Brazil and other countries in something like a huge power plant that can provide clean energy to the rest of the country like the northeast part of Brazil which is very poor and suddenly like that (*snap of fingers*) it could become a major part of the country.

M: I like that idea. It's a very optimistic idea. Now we have oil rich countries, but what if we have sun rich countries? If sun becomes more and more of an energy source that is valuable, most of the sun rich countries are not so rich. It is not true that some of them are not so rich. The industry countries usually don't have that much sun like, for example, in Europe....you know....Germany....isn't the sunniest places in the world, England is not the sunniest place in the world, the US isn't the sunniest place, but there are parts that are very sunny. I think it's not true generalizing that but I like the idea that sun light becomes a "commodity" that is precious.

L: Yes. In a way you don't have to give up on oil, but you have an alternative that would lower the prices for the countries which needed the most. We need oil to make plastics, and other things that are much more important than burning it.

M: Exactly. That's exactly how I see it. Oil is way to good to just use it as a fuel.

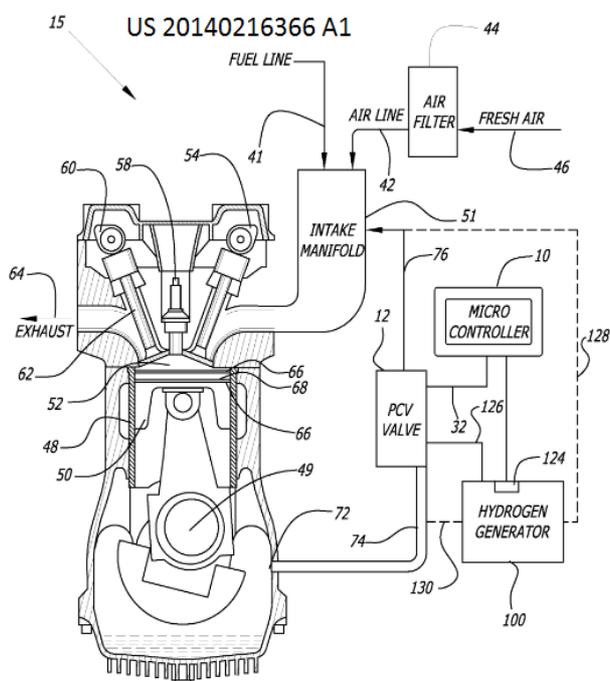


FIG. 2
US 20140216366 A1

M: I think so. I can see all those possibilities. I'm a very optimistic guy. Why not? If you can produce hydrogen gas. That's the challenge. I think, as I said before, solar energy can be used so easily as a source of heat for very high temperatures. That is this one unique quality it is a very direct conversion. That would use a lot of electricity to produce that high heat, but in this case is a small amount of solar radiation that it needs. That is the uniqueness of all of this. We can combine this just separating it as a simple heat source we can think of it as all sorts of different ways. And I think this could be one of them for sure.

L: Once upon a time Germany was famous for its chemical and mechanical industry. Do you see this type of fuel as a possibility to countries like Germany, France and the US to reduce its dependence on fossil fuels?

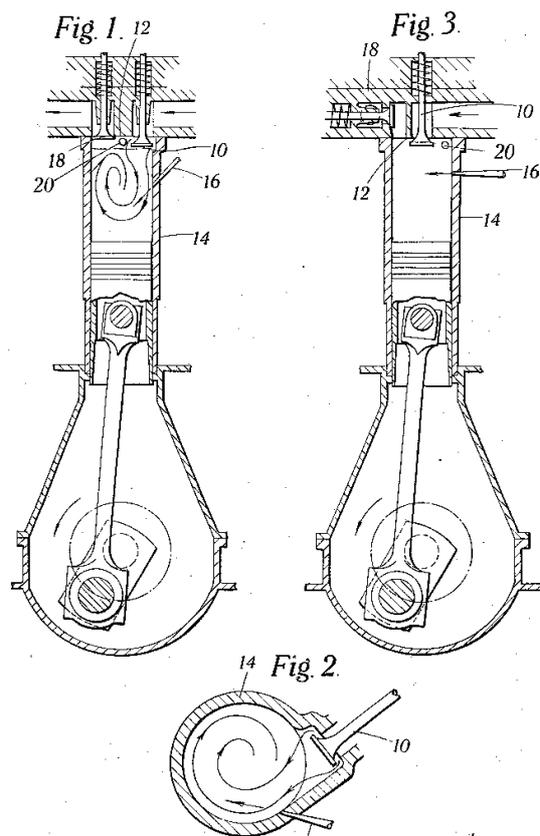
M: I think so obviously at least in Germany and France we don't have that much sun but the fuel cell idea for sure. As you mentioned earlier there are concerns about safety otherwise I see this as a technology that seems very promising.

L: Yes, for instance these are state business like Germany or France they could make agreements with countries like Syria, Brazil, the US, Mexico... it doesn't matter. Like they rent a large area.

M: I think it would be grate because it could be sort of a way to transport that energy right.

L: Yes, it is a promising thing. Now if we could observe a time line, do you think that the MIT and the American industry could beat in a race the Chinese Academy of Sciences and the Chinese industry in the development, production and commercialization of hydrogen engines?

M: I have to admit when read this question earlier I had no idea and I google it. One of the interesting things that I found was a paper which was setting the Chinese industry as being sort of at the core front in terms of creating hydrogen motor vehicles because they want to get less dependent on fossil fuels. I think America and Europe are similarly interested in this but it just seems that the Chinese market is the biggest potential market for this kind of new motor vehicles that don't run on fossil fuel. But as I said, by far, I am no expert on this and I not claiming to be.



Inventor,
Rudolf Arnold Erren,
By Frank S. Appelman,
attorney

Erren Rudolf Arnold in 1935.

L: Oh, don't worry. I am not an expert too. This is a tricky question.

M: And being in MIT I would say obviously MIT could beat everyone.

L: MIT go! (Laughs)

M: (Laughs)

L: Me too. I really like the MIT and I think it is a very good place and it has a huge potential to give the first step.

M: Yes, I think the science here is fantastic. It depends again on a country backing it. It seems that the Chinese are really backing it, the government is backing it. And I don't know as I did a little research but it seem that Europe and the US are not as committed.

L: Yes. That is an interesting thing. Now when I saw your video from the solar sinter I could see that you are also an Arduino user. Do you think that the Arduino could be used as the micro controller on that American patent that we just talk about (US 20140216366 A1)? To control the production and the flow of the hydrogen gas into the internal combustion engine and make it work?

M: Yeh... I think technically absolutely, it doesn't seem that the micro controller needs to be extremely powerful and the only thing is obviously that need to be a lot of safety features. But technically the Arduino could obviously turn on the valves and run most of this things for sure. Obviously we are talking about hydrogen so we need some safety, if the Arduino for some reason burns there is another one in place that takes on.

L: Yes, me too. I think it is a very interesting thing with huge possibilities. I got to the end of my questions. I would like to say thank you very much for your time, for your attention and this is it.

M: Thank you very much. My pleasure.

L: My pleasure.

- 1- http://www.minsocam.org/msa/collectors_corner/arc/tempmagmas.htm
- 2- <https://van.physics.illinois.edu/qa/listing.php?id=1634>
- 3- <https://www.reference.com/science/melting-point-sand-8ae98160f140cea7>
- 4- <http://www.google.com/patents/US2183674>
- 5- <http://www.google.tl/patents/US1501756>
- 6- <http://blog.modernmechanix.com/sun-melted-sand-for-auto-roads/>



ENTREVISTA COM MARKUS KAYSER



PODEMOS FAZER DO MUNDO UM LUGAR MELHOR COM IMPRESSÃO 3D SOLAR?

Transcrição da entrevista publicada na edição de agosto de 2016. Para ouvir o arquivo original, [clique aqui](#) para baixar a edição de agosto.

Se você precisar de ajuda com o arquivo, [clique aqui](#).

L: Olá, boa tarde Sr. Markus.

M: Olá, como vai?

L: Estou bem, obrigado. Meu nome é Luis De Boni, eu sou professor de química e assisti seu vídeo “O sinterizador solar” e isso chamou minha atenção. Apresentei o vídeo para alguns de meus estudantes e foi muito interessante por que eles gostaram muito. Eles eram estudantes de engenharia mecânica e gostaram muito da parte mecânica. Eu gostei mais da parte química, mas isso é irrelevante. Você fundiu areia correto?

M: Sim.

L: Na região onde eu resino no Brasil, nós temos um problema com o basalto, nós temos pó de basalto e quando eu vi você fundindo areia eu notei que o basalto e a areia possuem pontos de fusão bastante elevados. Ambos os materiais não fundem facilmente. O basalto funde a aproximadamente 900°C e a areia a 1700°C. Então, quando vi sua máquina eu achei muito interessante e disse “eu tenho que falar com este cara”. E preparei uma longa lista de perguntas. Espero que você tenha paciência e eu irei perguntá-las agora.

L: De onde você é?

M: Certo, obrigado. Sou natural da Alemanha e estudei na Inglaterra e agora nos EUA.

L: Quantos anos você tem?

M: 33.

L: Qual é a sua profissão?



Markus kayser

PhD Student / RA

MIT Media Lab

Mediated Matter Group

M: Essa é uma pergunta complicada. Eu sou um designer, eu iniciei o curso de design de produtos em Londres no meu bacharelado e mestrado e agora no laboratório de media do MIT eu trabalho com tecnologias de fabricação assim como com fabricação biológica. Então eu faço de tudo um pouco.

L: Isso é muito bom. Qual foi a sua inspiração quando você iniciou o projeto do sinterizador solar?

M: Então, o projeto do sinterizador solar iniciou com uma máquina menor, que eu construí anteriormente no meu mestrado na Faculdade Real de Artes em Londres e esta máquina também era movida a luz solar mas utilizava um sistema mecânico mais simples para guiar a plataforma nos eixos X. Era basicamente como uma máquina de corte a LASER, mas a chamei de cortadora solar porque era basicamente usado lentes esféricas para focar a luz do sol sobre a plataforma e, em seguida, cortar pedaços finos de madeira compensada, para esta máquina fui ao deserto do Marroco, na realidade, me desculpe, ao deserto do Egito, isso foi no Sinai e enquanto eu estava sentado no

deserto me dei conta que estava fazendo aquilo da forma errada. Eu levei matéria-prima para um local abundante em matéria-prima e estava utilizando apenas a energia que estava lá, mas não a matéria-prima. Eu estava levando pedaços de madeira compensada para cortar... Mas me dei conta que se eu combinasse ambos eu apenas precisaria dessa “tradução”, dessa máquina que seria traduzida entre a energia e os materiais que estavam no local em abundância. E esse foi o início do processo de planejamento de como eu iri realizar isso, e então obviamente, eu estava muito intrigado também com novas tecnologias, como a impressão 3D e de que forma isso poderia ser combinado.

L: Fantástico. Muito bom. Quais os objetivos que você pretendia alcançar com o projeto do sinterizador solar?

M: Eu acho que por ser designer eu realmente gosto da ideia de criar um protótipo que funciona, que realmente demonstra o potencial e que as pessoas podem começar a sonhar com outras coisas. Eu acho que é exatamente por isso que você está me telefonando, porque você é um químico e você tem uma ideia sobre o que fiz, mas em outra esfera, eu acho que é realmente interessante e que é exatamente o que eu estava tentando fazer. Estou muito feliz por você estar expandindo essa ideia. Então eu acho que é o que tentei fazer. E nunca soube até o final se iria realmente funcionar. Esse foi o meu desafio, porque eu fiz toda a máquina em Londres onde obviamente não há luz do sol suficiente para fazer nada disso. Assim eu fiz primeiramente uma viagem de testes iniciais no Marroco, nesta vez e não testei uma máquina automatizada, apenas uma que movia com as mãos para testar se eu poderia realmente fundir a areia. Uma vez que isso funcionou eu sabia que aquilo funcionaria, mas etão me deparei com os desafios de fazer um dispositivo mecânico e eletromecânico, uma impressora 3D e eu acho que ficou pronta sem saber se ela funcionaria.

L: É ótimo. Eu realmente gosto do projeto ele é muito bom. Algumas vezes eu tenho perguntas que meus alunos fizeram para mim quando viram o sinterizador solar.

M: Sim.

L: Estas são perguntas extras. A primeira que

veio a minha memória foi: como você combinou quatro lentes em um único ponto focal?

M: Então, aquilo é, na verdade, uma lente, eu apenas a cortei em pedaços por que eu tinha problemas para transportá-la. Basicamente é uma lente muito grande, 100 cm por 120 cm. Uma lente fresnel feita de acrílico. Eu a cortei em dois pedaços, a cruz no centro é apenas para manter a lente reta, pois de outra forma ela se curva e isso cria problemas com o ponto focal. Então isso foi apenas para a estabilidade das lentes.

L: Muito bem. Agora, por favor, permita que eu faça a próxima pergunta. Quando você estava no deserto fundindo areia, você utilizou algum material que auxilia a reduzir a temperatura necessária para fundir a areia, como carbonato de sódio ou óxido de cálcio?

M: Não. Eu não utilizei nada além do que estava lá. Isso era realmente importante, manter a pureza, ao menos no início. Eu acho que em um estágio mais desenvolvido e muito interessante adicionar componentes diferentes e analisar a química das coisas. Mas para mim era muito importante fazer uma prova de conceito com apenas o que estava lá.

L: Fantástico. Então é possível assumir que a máquina atingiu temperaturas superiores a 1500 °C?

M: Isso pode ser aceito. Eu nunca medi a temperatura. Muitas pessoas têm me questionado sobre isso e me arrependo de não ter levado uma ferramenta para fazer isso. Eu acho que a sílica nesta região, em ambas as regiões, tinha pureza da aproximadamente 90%. Então existem outros constituintes na areia, mas eu não uma lista deles agora....

L: Impurezas.

M: Impurezas que possivelmente funcionam como um fluxo.

L: Irei para a próxima questão. Como o sol brilha em todos os lugares seria possível que diferentes locais utilizassem o sinterizador solar para fundir materiais diferentes? Isso poderia ser utilizado para fazer grandes construções com um custo relativamente baixo e estas construções

durariam por muito tempo? Você pensa desta forma?

M: Eu penso que sim. Eu acredito que uma questão é realmente o tipo de recozimento, que com o sinterizador solar atual, o bom disso, é que estava imprimindo em uma caixa de areia. E a areia manteve o material, a areia fundida vitrificada aquecida por um certo tempo, desta forma isso não trinca. Também a pureza do material, quanto mais puro menos stress existe. Você provavelmente sabe mais disso do que eu, mas eu acredito que a pureza da sílica é muito alta e assim há menos stress no material durante o resfriamento. Quando existem mais constituintes presentes, eles podem levar a formação de trincas se o resfriamento é muito rápido. Isto é algo que em construções duradoras deve ser considerado, como manter a pureza do material para ele não trincar, não haver stresses ou uma forma de resfriar a construção lentamente.

L: Sim, no vídeo eu observei alguns objetos que você imprimiu. Eles trincaram?

M: Não, eles não trincaram. Eu penso que.... Objetos mais complicados como aquele que contem aquelas linhas, a adesão entre as camadas não foi tão boa, eu o imprimi durante vários dias. O recipiente circular foi bem, mas a adesão das camadas é um problema fácil de resolver, diz respeito fundamentalmente a intensidade da lente. Então, penso que as espessuras das camadas e a intensidade, mas existem mais problemas, com certeza, que precisam ser resolvidos, como por exemplo como aplicar camadas homogêneas e também como aumentar um pouco a temperatura, por exemplo com lentes maiores, portanto com menor resolução, um ponto focal maior mas com temperaturas de fusão maiores. Assim é possível fundir mais profundamente o material e desta forma as camadas se fundem melhor. Surpreendentemente os objetos são muito bons. Eu acho que não são tão bons quanto os que você pode comprar em uma loja.

L: Isso não é um problema. Para o que tenho em mente seria fantástico trabalhar com este tipo de acabamento rústico e impreciso, por que você pode imprimir canos e eles durariam por muitos anos. Agora vamos para outra questão. Com o desenvolvimento do processo quantos novos

postos de trabalho você imagina que poderiam ser criados? Sei que é uma pergunta difícil, mas eu vejo mais de um milhão.

M: Eu acredito que essa é uma questão realmente complicada. Penso que tem muita relação com a economicidade disso. Eu considero essa pergunta difícil por que não sou um economista. Acredito que se existe a vontade de progredir com essa ideia, eu acredito que em regiões desérticas ao redor do mundo poderiam existir oportunidades gigantes para a criação de empregos simplesmente por que os materiais e a energia são gratuitos, e penso que são gratuitos por que são abundantes. Não é realmente gratuito, mas estão presentes lá em abundância.

L: Sim, e qualquer um pode usar.

M: Sim e é algo único para iniciar o processo de fabricação. Existem muito poucos custos além de trabalho e eu acho que você pode empregar várias pessoas para fazer algo muito grande acontecer e isso que se torna único nesse projeto. Com ideias de criar indústrias separadas que sustentem esse processo eu penso que são ótimas oportunidades e possibilidades com um investimento inicial. Caso aconteça, crescerá muito.

Yes, and that is something that sort of unique and so to start once a manufacturing process is really there. There are very few costs other than labor and I think then you can employ a lot of people to make something very large to happen and that is the unique part about it. With ideas of creating separate industries with it that supported or can be supported by this process than I think it as all about these opportunities and possibilities and there need to be an initial investment and if that happen then it can grows a lot.

L: Sim. Na questão de investimentos, não sei se vais concordar comigo, isso seria algo como um projeto de estado, uma nação importante que decide "*nós faremos isso, criaremos empregos, novas oportunidades, novas indústrias*" e isso é algo que uma pessoa comum, como eu ou você, não pode fazer sozinha. Você provou o conceito, mas criar milhões de empregos é para um país fazer. Você concorda?

M: Absolutamente. Penso que deve ser apoiado pelo governo, especialmente em regiões

desérticas. Estou pensando no Marroco ou no Egito, onde obviamente o governo tem que concordar com essas coisas e apoiá-los e pode haver, obviamente, investidores de dinheiro vindo de fora da indústria eu acho que seria ótimo, mas os países realmente têm que querer.

L: Sim. Quando falamos de países, no Brasil temos desertos, nos Estados Unidos temos desertos, na China temos aquele grande deserto que eles poderiam realocar uma grande população para uma área não povoada se apenas fosse levado água para lá. Vou à minha nova pergunta, ok? Há algum tempo, estudei a rocha basáltica. Tem muitos usos diferentes dependendo do tamanho e da forma da rocha. Mas o pó de basalto poderia ter um melhor uso. Quando eu vi seu sinterizador solar eu sabia que eu tinha encontrado aquele uso melhor. Agora parece ser possível "imprimir" estruturas de basalto a um custo muito baixo, mas como você disse que o pó de basalto é gratuito e o sol também. Pois então, você já considerou usar outras matérias-primas em vez de areia? Como o basalto, por exemplo?

M: Sim. O basalto veio antes, porque, como você disse, ele já tem esta relação com a fusão e também o que é realmente interessante sobre isso é que ele é preto, assim a absorção de luz para a fusão seria mais fácil do que quando se usa areia que está refletindo muito mais luz. Então isso é bastante interessante, o ponto de fusão já é menor, mas uma vez que é escuro, você provavelmente pode partir com uma lente de tamanho muito menor, por exemplo. Eu acho que seria muito fácil de derreter, pode o lado problemático seria evitar as rachaduras. E talvez você tenha respostas para isso.

L: Não, eu tenho apenas perguntas.

M: Hahahahah.

L: E um monte de perguntas. Mas eu realmente gostaria de testar isso. Tenho grandes esperanças. E os problemas de quebra é algo que podemos deixar para os engenheiros mecânicos ou os engenheiros químicos resolverem. Temos que dar-lhes alguns problemas para eles trabalharem, porque de outra forma vamos apenas lhes entregar tudo pronto. Eles não irão se divertir resolvendo os problemas. Está bem. O basalto é um material

resistente à abrasão e, por isso, seria possível imprimir tubos de basalto para conduzir a água para lugares onde não há água, como um deserto, por exemplo. Como esses tubos vão durar por um longo tempo seria possível cultivar culturas em um antigo deserto para as gerações vindouras?

M: Eu acho que sim. Acho que é aqui que este artigo da revista Mecânica Moderna que já descreve uma ideia semelhante. De uma pessoa chamada Will W. Beach, da Califórnia, Los Angeles. Ele já propôs esta ideia de canais de água através de regiões desérticas para trazer água e também dessalinização de água salgada e abastecer Los Angeles com água do mar. E além disso eu acho que ele estava falando sobre a barragem de Rover, que então não estava completa ou mesmo havia começado, eu não sei. Essa foi uma solução mais barata. Obviamente, nunca foi feita e nunca foi realmente considerada ser feita, mas ele tinha certeza de que esta era uma boa ideia. Isso foi em 1933, isso foi há muito tempo e eu acho que é muito interessante que às vezes essas ideias realmente antigas estão voltando, porque temos uma crise energética ou, pelo menos, uma crise de energia de combustíveis fósseis. E precisamos parar de usar combustíveis que promovam emissões de carbono de uma maneira tão ruim. É por isso que essas velhas ideias estão voltando e agora nós realmente temos as tecnologias para fazer essas coisas acontecerem muito facilmente em comparação com 1933.

L: Sim, isso é muito verdadeiro. Vou acrescentar uma referência à revista. Para as pessoas obterem uma melhor leitura sobre isso. Então, se um governo comesse a fazer o projeto, você gosta da ideia de ver milhares de cópias de sua máquina trabalhando juntas para "imprimir" um mundo melhor?

M: Absolutamente! Eu adoraria ver essa ideia em uma espécie de indústria real. Fazendo mudanças reais. O que eu fiz foi apenas trazer essa ideia como um protótipo onde as pessoas podem ver e dizer "*ok, isso realmente funciona*". Mas agora o próximo passo é como isso pode ser implementado no mundo de hoje. Como as economias, como evitar mais de emissão de carbono e ainda criar uma vida melhor.

L: Muito bom. Vou à minha próxima pergunta.

Desculpe por ter tantas perguntas.

M; Está bem.

L: Por exemplo, se olharmos para um mapa de altimetria do nordeste do Brasil, parece ser possível trazer água salgada do mar a centenas de quilômetros para dentro do continente, criando lagos artificiais e novas atividades econômicas, novas oportunidades de trabalho. Poderia ser impresso algo como um aqueduto para fazê-lo? Para trazer a água do mar, como a 500 km para dentro do continente e criar um grande lago onde as pessoas podem criar peixes, uma indústria pesqueira uma indústria salinera e também uma indústria química. Você acha que é possível?

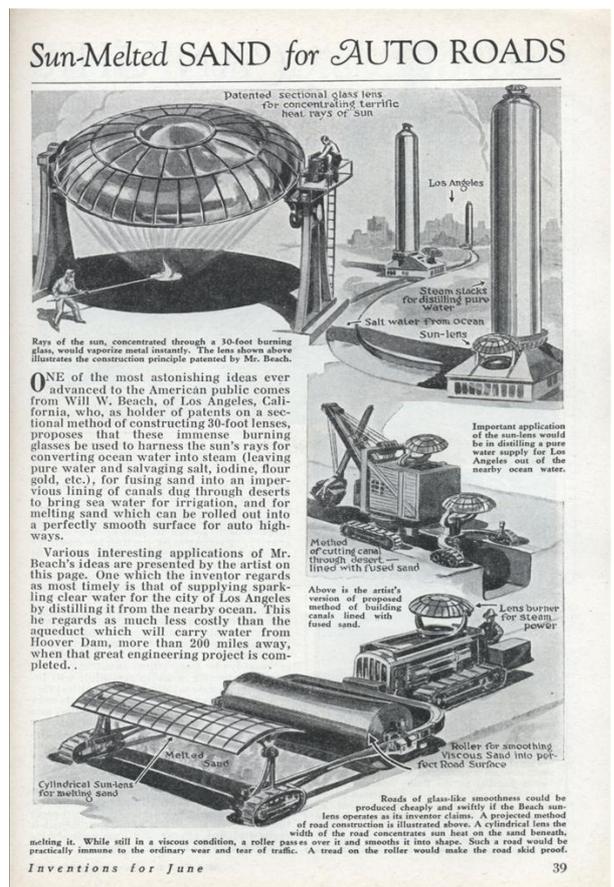


Altimetry map

Fonte: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/18/Brazil_topo.jpg

M: Sim. Eu acho que sim. Eu acho que é um grande esforço, que volta à pergunta anterior, onde é que começa? E como você disse, provavelmente com um país reconhecendo a necessidade, realmente apoiando esta ideia e querendo trabalhar nisso. Eu acho que a impressão 3D às vezes eu sou bastante céptico obviamente da impressão 3D pode fazer tudo. É uma tecnologia, mas por exemplo, muitas vezes eu acho que esta máquina poderia ser coisas

diferentes. Não precisa ser necessário uma impressão 3D. Poderia ser uma máquina que apenas faz caudas ou apenas faz tijolos ou apenas faz certas coisas. Obviamente, a impressão 3D nos faz pensar que ele pode imprimir tudo com bastante facilidade e qualquer forma que é uma espécie de verdade, mas quando você pensa, por exemplo, a arquitetura há um problema com o tamanho da máquina que você precisa para imprimir a arquitetura bastante uma grande máquina. Eu acho que é tudo possível, eu não estou dizendo que é impossível em tudo. É totalmente possível com as coisas que temos hoje. Eu não tenho uma boa resposta de qual é a maneira mais eficiente de fazê-lo. Essa pode ser a pergunta. Mas, quando é criar peças e montá-lo ou realmente imprimir a coisa buraco em um. Eu acho que isso exigiria uma máquina que pode mover alguns robôs muito grandes imprimir ao longo do deserto e semelhante ao que Will W. Beach esboça esta ideia que você pode imprimir em 3D e mover ao longo do deserto. Então você poderia fazer neste caso talvez um aqueduto. Mas não sei qual é a maneira mais eficiente.



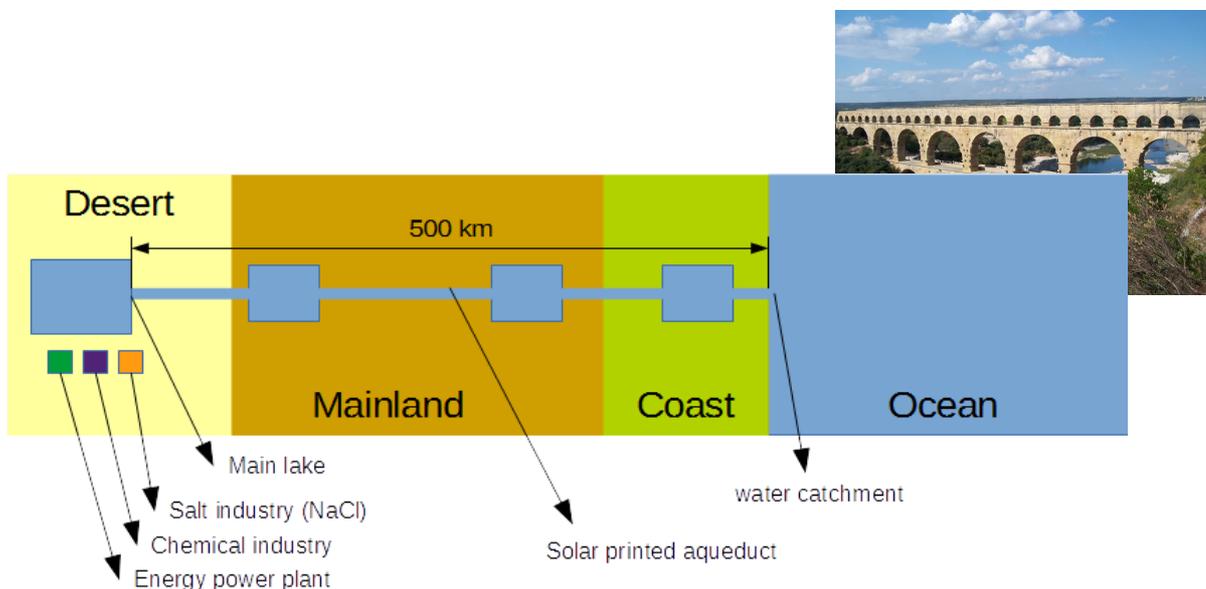
Fonte: <http://blog.modernmechanix.com/sun-melted-sand-for-auto-roads/>

L: A parte importante é que parece possível. Parece fisicamente e quimicamente possível.

M: Absolutamente sim.

L: Quando você vê um aqueduto romano, que é uma estrutura muito antiga. Eles tinham que

cortar as pedras, levar as pedras para o lugar e fazer o aqueduto. Quando começamos a imprimir aquedutos em impressão em 3D, e combinamos materiais para aumentar sua resistência mecânica, você acha que eles poderiam durar tanto quanto os aquedutos romanos?



M: Novamente eu acho que isso volta, de uma maneira, à questão de ciência dos materiais. Como você produz os materiais, assim que quando você os derrete se tornam um material muito homogêneo como as pedras são. Como um bloco é muito forte. Como uma peça. Por exemplo, a adesão das camadas, o recozimento e assim por diante. Pode ser muito forte e durar por muito tempo. Mas eu acho que onde todas as impressões 3D, mesmo com impressoras, até mesmo as impressoras de 3D de plástico baratas ou mesmo com as caras, é sempre sobre esta questão de quão boa é a adesão das camadas. Quão bem se compara com as peças moldadas. É uma pergunta de refinamento. É uma perguntas de P e D.

L: Muito bem. Sr. Marcus, eu espero que você tenha a mente aberta, pois agora eu tenho algumas perguntas mais difíceis.

M: Sim.

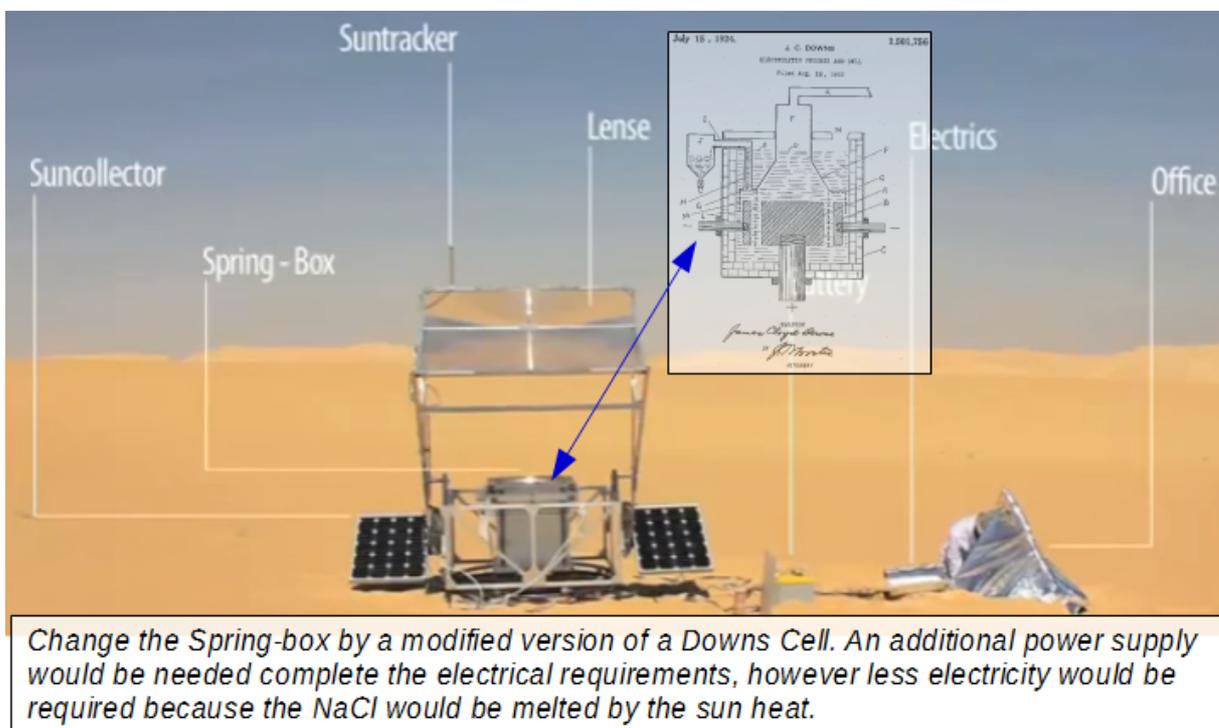
L: As perguntas envolvem um pouco mais de química, ok? Então, já que estamos discutindo novas ideias, vamos supor que uma nação construísse esse sistema para transportar água do mar para uma região desértica. Isto criaria

novas oportunidades econômicas, por exemplo transformar uma pequena fração do deserto de Gobi em uma área verde para a produção de alimentos, onde seria possível cultivar de safras, aquicultura, esportes náuticos, turismo entre outras coisas. Também seria possível instalar uma indústria salinera, pois há o sol, a água salgada e espaço para permitir a evaporação da água. Consequentemente, como o sal estaria disponível também seria possível instalar uma pequena indústria química para produzir sódio metálico e gás cloro utilizando uma versão alterada do processo Down (Figura abaixo) onde se muda a caixa de areia para uma versão modificada da célula de Down e em vez de utilizar eletricidade para fundir o sal se utilizaria o calor do sol e muito menos eletricidade para fazer a quebra da molécula de sal em sódio metálico a gás cloro. Então, você vê esta modificação na sua máquina como uma possibilidade para aumentar sua capacidade?

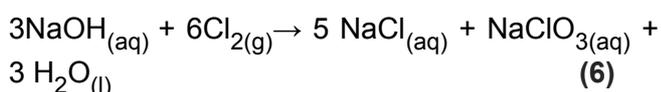
M: Sim. Eu acredito que existem muitas formas de utilização da energia solar e no final o que você está fazendo aqui é utilizar o rastreador solar e também os painéis solares da máquina para guiar os motores. Nesta máquina apenas uma pequena quantidade de eletricidade que

guia as partes eletromecânicas para que ela seja uma impressora 3D. Mas a energia principal, caso fosse um laser, requeria painéis solares em uma área equivalente a um campo de futebol. Mas são as lentes que focam a luz solar e produzem calor diretamente em vez de converter a luz em eletricidade e novamente em calor. Então sim. O que você está propondo com a

célula de Down é absolutamente possível. O calor e uma pequena quantidade de eletricidade são verossímeis para muitas aplicações. Como eu disse anteriormente, nem tudo precisa ser uma impressora 3D. Poderiam ser todos os tipos de processos diferentes que se baseiam no mesmo princípio.



L: Sim, muito bom. Agora, como o transporte do sódio (Na) e cloro (Cl) para uma região consumidora é muito chato, estes dois elementos poderiam ser utilizados no mesmo local de produção realizando algumas reações químicas para produzir gás hidrogênio e posteriormente eletricidade, conforme as reações:

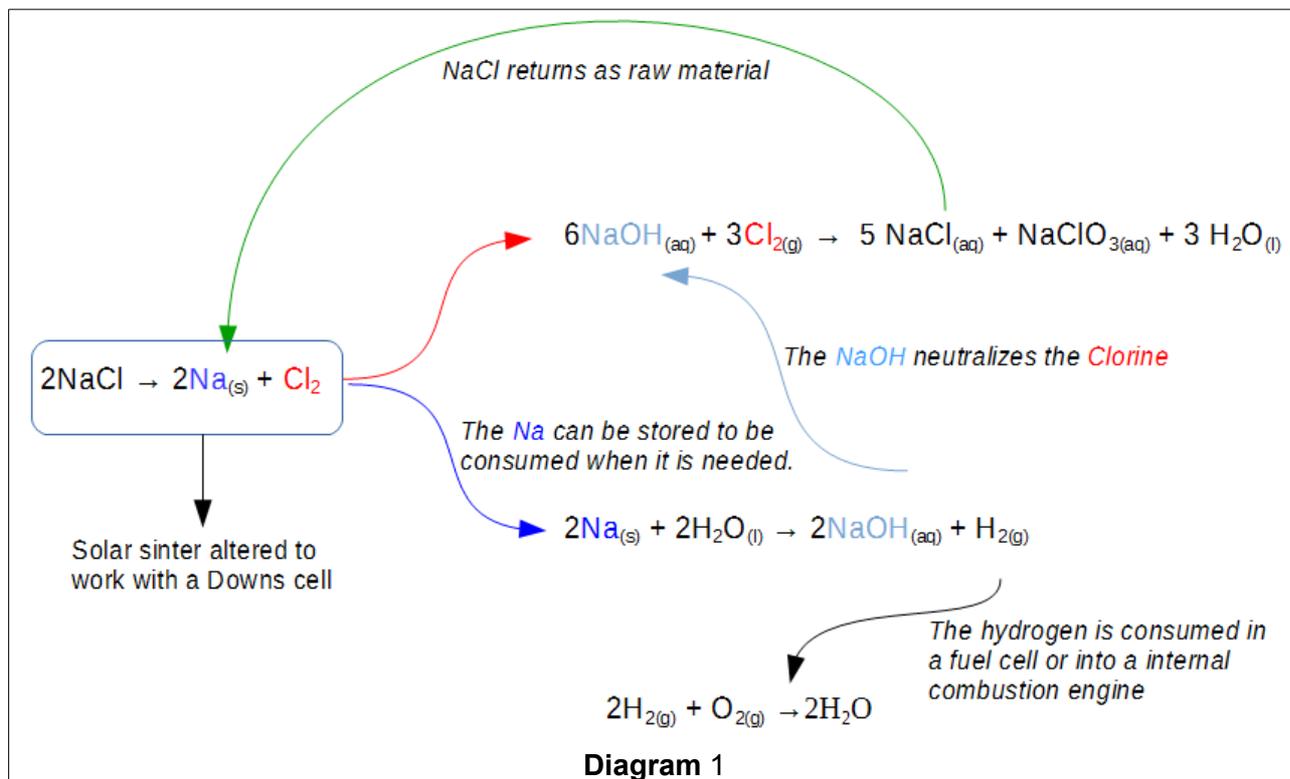


Onde se quebra o cloreto de sódio (Eq. 4), posteriormente realiza-se a reação entre o sódio e a água (Eq. 5). Quando o sódio reage com água, se produz hidróxido de sódio e gás

hidrogênio. Então o gás hidrogênio (Eq. 7) poderia reagir com oxigênio e produzir água. Mas esta reação é libera muita energia (Eq. 7). Esta reação poderia ser utilizada em um motor a combustão interna ou em uma célula de combustível. Você vê este tipo de reações como um ciclo, conforme eu imagino que seria possível? Por exemplo, se remove o sal da água que é trazida do mar, quebra-se o sal em seus constituintes e utiliza-se o sódio como uma forma de se armazenar energia. Posteriormente reage-se o sódio com água. Produzindo hidróxido de sódio. O hidróxido de sódio, que é um resíduo do processo é colocado para reagir com o gás cloro (Eq. 6), e esta reação libera muito calor, que poderia ser utilizado em outras coisas, como a condução de outro processo químico. E no final, se retornaria ao sal (NaCl), tendo produzido gás hidrogênio que poderia ser utilizado em um motor conforme o Diagrama 1. Você acredita que isto seria possível?

M: Eu espero que sim. Eu adoro a ideia de um ciclo. É um conceito muito antigo, utilizar tudo

que está disponível, então me parece como uma antiga regra de caça, certo?



L: Sim.

M: Nesse conceito, se você precisa matar você utiliza tudo e, nesse caso, idealmente você nem precisa matar. Você apenas utiliza tudo que vem no processo. Então você não tem resíduos, como por exemplo, montanhas de sal. Então eu sou totalmente a favor disso. Eu não sou um químico, eu mal consigo acompanhar as equações que você apresentou, mas penso que são muito interessantes. Eu recebo muitos e-mails sobre tópicos diferentes, alguns deles são como “você poderia fazer painéis solares?”, for exemplo. “Você poderia fazer baterias, como por exemplo com o sal?”, “Você poderia produzir todo o tipo de coisa com coprodutos da dessalinização”. Ou no deserto existem todos os tipos de materiais além da sílica, porém em menores quantidades, mas se você quisesse, por exemplo, areia pura do deserto, o que poderia ser feito com os outros constituintes minoritários? Você poderia separá-los e então possuir pequenas quantidades de outros minerais muito uteis. Criar um ciclo que utiliza tudo, eu acho fantástico.

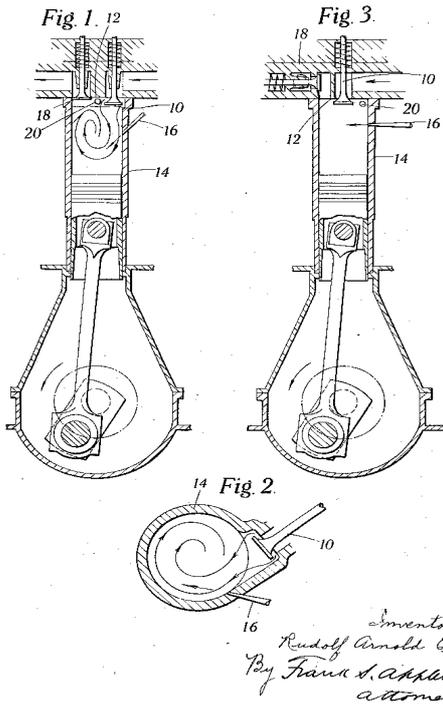
L: Eu também. Eu espero que isso venha a funcionar, e eu vejo isso como uma forma de tornar muitas partes não muito desenvolvidas do Brasil, e outros países, em algo como uma grande planta de energia, que pode prover energia limpa para o resto da nação, como a região nordeste do Brasil que é muito pobre e de repente, como em um estralar de dedos, esta região poderia se transformar em uma das principais regiões da nação.

M: Eu gosto desta ideia. É uma ideia muito otimista, Hoje nós temos nações ricas em óleo, mas e se começássemos a ter nações ricas em sol? Se o sol passa a ser mais e mais uma forma de energia que é valiosa, a maior parte das nações ricas em sol não são tão ricas. As nações industrializadas geralmente não possuem muito sol como, por exemplo, na Europa. Você sabe, a Alemanha não é o lugar mais ensolarado do mundo, a Inglaterra não é o lugar mais ensolarado do mundo, os EUA não é o lugar mais ensolarado do mundo, mas existem partes que tem muito sol. Eu penso que generalizar isso

não é verdadeiro, mas eu gosto da ideia da luz solar se tornar uma “commodity” que é valiosa.

L: Sim. De certa forma não é preciso abrir mão do petróleo, mas você teria uma alternativa para os países que precisam mais de petróleo. Nós precisamos de petróleo para produzir plásticos ou outros produtos que são muito mais importantes do que queimar o petróleo.

Dec. 19, 1939. R. A. ERREN 2,183,674
INTERNAL COMBUSTION ENGINE USING HYDROGEN AS FUEL
Filed Sept. 10, 1935 2 Sheets-Sheet 1



Inventor:
Rudolf Arnold Erren,
By Frank S. Appelman,
attorney

velocidade da reação com a água (Eq. 5) e consumindo o hidrogênio prontamente. Parece que seria possível utilizar a reação da Equação 5 para produzir o hidrogênio necessário em um compartimento separado, conforme a imagem da patente US 20140216366 A1, realizando as modificações necessárias. Como você vê a possibilidade de realizar mudanças no sinterizador solar, para convertê-lo em uma célula de Down? Para produzir sódio (Na) e energia? Utilizando a energia em um motor a combustão interna? Você vê isso com bons olhos?

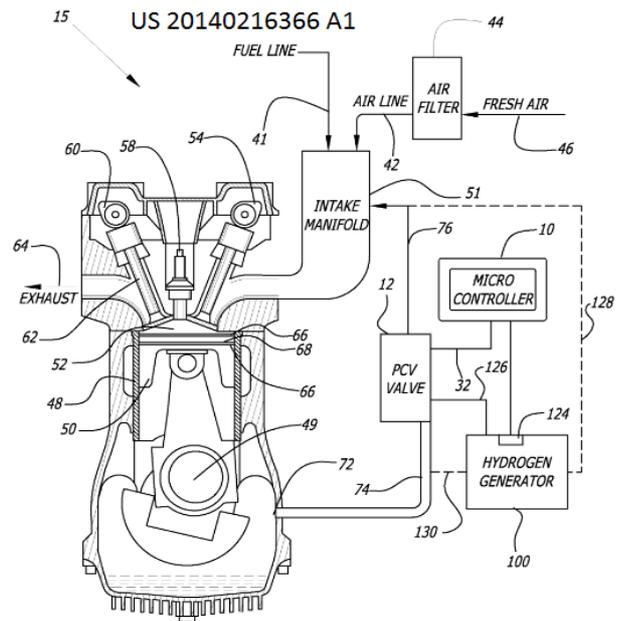


FIG. 2
US 20140216366 A1

Erren Rudolf Arnold in 1935.

M: Exatamente. É exatamente assim que vejo isso. Petróleo é bom de mais para se utilizar apenas como combustível.

L: Você deveria ser Químico. Eu fui capaz de localizar um antigo modelo de motor a combustão interna que utiliza hidrogênio como combustível. Este motor foi patenteado por Erren Rudolf Arnold em 1935. Eu acho que um dos problemas é sempre a questão do transporte do hidrogênio gasoso, pois é um gás explosivo. Na forma que eu vejo, poderíamos produzir o gás em pequenas quantidades controlando a

M: Eu acredito que sim. Eu consigo ver todas essas possibilidades. Eu sou uma pessoa muito otimista. Por que não? Se você pode produzir o gás hidrogênio. Esse é o desafio. Penso, como disse previamente, a energia solar pode ser tão facilmente utilizada como uma fonte de calor para temperaturas muito elevadas. Essa é uma qualidade única, é uma conversão muito direta. Seria utilizada uma grande quantidade de eletricidade para produzir essa quantidade de calor, mas nesse caso é necessário apenas uma pequena quantidade de radiação solar. Essa é a exclusividade de tudo isso. Podemos combinar isso, apenas considerando isso como uma simples fonte de calor, podemos pensar nisso de

inúmeras maneiras diferentes. E eu penso que essa poderia ser uma das maneiras possíveis.

falei, eu não sou um especialista nesse assunto e não estou afirmando ser.

L: Há algum tempo a Alemanha era famosa por sua indústria química e mecânica. Você vê esse tipo de combustível como uma possibilidade para nações como a Alemanha, França e os EUA reduzirem sua dependência em combustíveis fósseis?

L: Oh, não se preocupe. Eu não sou especialista também. Essa é uma questão complicada.

M: Eu acredito que sim, obviamente ao menos na Alemanha e a França nós não temos tanto sol mas a ideia de célula de combustível certamente. Como você mencionou anteriormente existem precauções sobre segurança, por outro lado eu vejo isso como uma tecnologia que parece muito promissora.

M: E estando no MIT eu diria que o MIT pode ganhar de todos.

L: Vai MIT! (risos).

M: (Risos)

L: Eu também. Eu realmente gosto do MIT e acredito que é um local ótimo e possui um grande potencial para dar o primeiro passo.

L: Sim, por exemplo, esses são negócios que a Alemanha ou a França poderiam fazer acordos com outros países como a Síria, Brasil, os EUA, México... não importa. Por exemplo, eles alugam uma área

M: Sim, eu acho a ciência aqui fantástica. Isso depende novamente de uma nação dando suporte. Parece que os Chineses estão realmente apoiando isso. E não sei, pois fiz pouca pesquisa sobre isso, mas parece que os EUA e a Europa não estão tão comprometidos.

M: Eu acredito que seria ótimo, por que poderia ser uma forma de transportar essa energia.

L: Sim. Essa é uma questão interessante. Agora quando vi no seu vídeo “sinterizador solar” eu fui capaz de ver que você também é usuário do Arduino. Você acredita que o Arduino poderia ser utilizado como microcontrolador na patente americana que falamos a pouco (US 20140216366 A1)? Para controlar a produção e o fluxo do hidrogênio para o motor a combustão interna?

L: Sim, é uma questão promissora. Agora se pudéssemos observar uma linha de tempo, você pensa que o MIT e a indústria americana poderiam ganhar em uma corrida da Academia Chinesa de Ciências e da indústria Chinesa no desenvolvimento, produção e comercialização de motores a hidrogênio?

M: Yeh. E acredito que tecnicamente sim. Não parece ser necessário um microcontrolador extremamente poderoso, e obviamente que são necessários vários dispositivos de segurança. Mas tecnicamente o Arduino poderia obviamente abrir as válvulas e controlar a maior parte das coisas. Obviamente nós estamos falando de hidrogênio, então precisamos de segurança, se o Arduino por algum motivo queimar há outro pronto para assumir suas funções.

M: Eu tenho que admitir que quando li esta questão anteriormente eu não tinha ideia, então eu procurei no Google. Uma das coisas interessantes que eu achei foi um artigo que afirmava que a indústria Chinesa está mais ou menos na fronteira, em termos de criação de veículos movidos a hidrogênio, por que eles desejam ser menos dependentes do petróleo. Eu penso que os EUA e a Europa estão similarmente interessados nisso, mas parece que o mercado Chines é o maior mercado potencial para este tipo de novos veículos automotivos que não rodam com combustível fóssil. Mas como

L: Sim, eu também. Eu penso que isso é muito interessante, com amplas possibilidades. Eu

cheguei ao final de minhas perguntas. Eu gostaria de agradecer muito por seu tempo, sua atenção e é isso.

M: Muito obrigado. Foi uma satisfação.

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](#)).