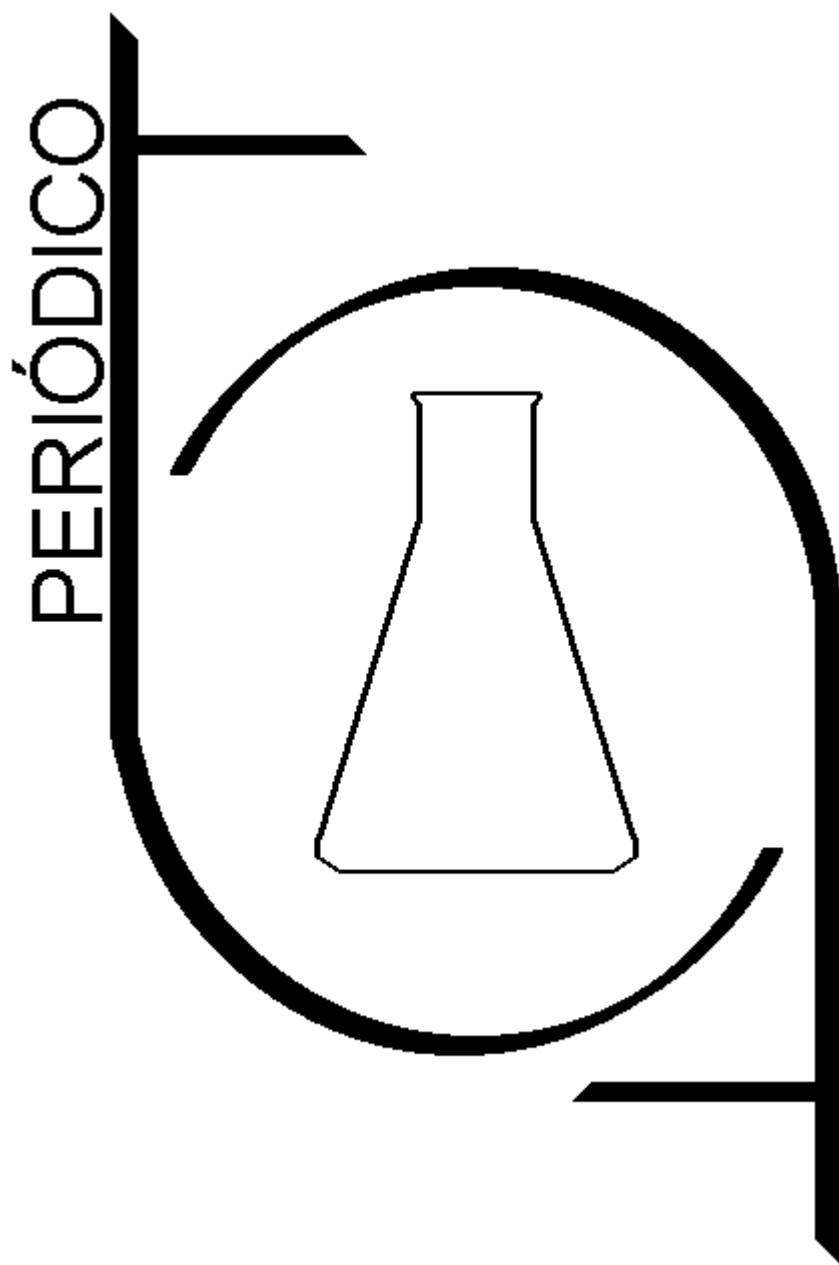


# Tchê Química

Volume 12 - Número 23 - 2015 ISSN 2179-0302



**Órgão de divulgação científica e informativa**

**[www.periodico.tchequimica.com](http://www.periodico.tchequimica.com)**

# PERIÓDICO

# Tchê Química

Volume 12

Número 23 – 2015

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

## Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

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

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

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

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

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

## Bibliotecário Responsável

Ednei de Freitas Silveira

CRB 10/1262



# PERIÓDICO Tchê Química

Volume 12

Número 23 – 2015

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

## Comissão Editorial

### Editores-chefe

- Dr. Luis Alcides Brandini De Boni,  
[deboni@tchequimica.com](mailto:deboni@tchequimica.com)
- Dr. Eduardo Goldani,  
[goldani@tchequimica.com](mailto:goldani@tchequimica.com)

### Editores técnicos

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

## Corpo Editorial

### Membros

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

## **Periódico Tchê Química**

ISSN - 1806-0374 (Print)

ISSN - 1806-9827 (CD-ROM)

ISSN - 2179-0302 (Online)

Divulgação *on-line* em

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

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

<http://www.tchequimica.com>

Esta revista é indexada e resumida pelo [CAS](#),  
[DOAJ](#), [EBSCO](#), [Latindex](#), [Sumários](#) e [Scopus](#).

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

\* DOAJ (*Directory of Open Access Journals*)

## **Missão**

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

A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.

## **Correspondências**

Rua Anita Garibaldi, 359/603.

Bairro Mon't Serrat. CEP: 90450-001

Porto Alegre – RS. Brasil.

Skype: tchequimica

[www.periodico.tchequimica.com](http://www.periodico.tchequimica.com)

[tchequimica@tchequimica.com](mailto:tchequimica@tchequimica.com)

# Índice

Agenda - 100

Instruções para publicação / Instructions for publications - 101

Notas rápidas/Short reports – 101

## Artigo / Article

FERRARINI, Suzana Frighetto<sup>1</sup>; MIRANDA, Luciana Gampert;  
MAIA, Sandra Maria; PIREZ, Marçal;

## Artigo / Article

SILVA, Cleydivan Cunha; DA SILVA, José Ailton Costa ; COSTA,  
Maurício Bezerra; DE CARVALHO, Rusbene Bruno Fonseca

## PUCRS

## UEMA

**MADEIRA TRATADA COM ARSENIATO DE COBRE CROMATADO (CCA): OPÇÕES DE DESTINO PARA OS RESÍDUOS GERADOS E PERSPECTIVAS NO DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS PARA A REMOÇÃO DOS ELEMENTOS TÓXICOS**

*CHROMATED COPPER ARSENATE (CCA) TREATED WOOD: DESTINATION OPTIONS FOR WASTES GENERATED AND PERSPECTIVES IN THE DEVELOPMENT OF METHODOLOGIES FOR TOXIC ELEMENTS REMOVAL*

**LUMINÁRIA "LAVA-LUZ": UMA PROPOSTA PEDAGÓGICA PARA O ENSINO DE CIÊNCIAS**

*"LAVA-LUZ" LUMINAIRE: A PEDAGOGICAL PROPOSAL FOR SCIENCE TEACHING*

Página – 7

Página – 22

## Artigo / Article

## Artigo / Article

FABRICIO, Daniel Antonio Kapper; COSTA, Vagner Machado;  
MENDES, Etiene Benini; REGULY, Afonso<sup>4</sup>; STROHAECKER,  
Telmo Roberto

CUNHA, Ellen Joana Nunes Santos; ROCHA, José Roberto  
Caetano da

## UFRGS

## UNESPAR

**ACREDITAÇÃO DO ENSAIO DE IMPACTO CHARPY: ESTUDO DE CASO NO LAMEF**

*CHARPY IMPACT TESTING ACCREDITATION: lamef CASE study*

**AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON FOSFATO EM RECURSOS HÍDRICOS DE ALGUMAS CIDADES DO LITORAL PARANAENSE**

*EVALUATION OF THE CONCENTRATION OF PHOSPHATE ION IN water resources of SOME CITIES OF PARANAENSE COAST*

Página – 28

Página – 34

## Artigo / Article

## Artigo / Article

KIZILÖZ, Burak; KUPATADZE, Ketevan

SANTOS, Vanessa Freitas; ALVES, Blyeny Hatalita Pereira

## Ilya State University

## IFG

**O IMPACTO DO "PROJETO WASTENET" SOBRE A ECOLOGIA DA TURQUIA E GEÓRGIA**

*THE IMPACT OF "WASTENET PROJECT" ON THE ECOLOGY OF TURKEY AND GEORGIA*

**ANÁLISE DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE DIFERENTES EXTRATOS FOLIARES DE RUTA GRAVEOLENS**

*ANALYSIS OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF DIFFERENT LEAF EXTRACTS OF RUTA GRAVEOLENS*

Página – 39

Página – 47

**Artigo / Article**

SILVA, Ana Paula Teodoro<sup>1</sup> PEREIRA, Jaqueline SÍntia, LUZINI, Julio Cesar, ANDRADE, Káryta Soares; GUERRA, Paulo Cesar de Souza; BRITO, Núbia Natália

**UFG****MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA DE LENÇÓIS FREÁTICOS NO RESIDENCIAL SHANGRI-LÁ - REGIÃO NORTE DE GOIÂNI**

*WATER QUALITY MONITORING OF GROUNDWATER IN THE RESIDENTIAL SHANGRI-LÁ- GOIÂNIA NORTH AREA*

**Página – 54****Artigo / Article**

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

**UFRN****ESTUDO TÉRMICO E ESTEREOQUÍMICO DO ACETATO DE URANILO DI-HIDRATADO**

*THERMAL STUDY AND STEREOCHEMICAL OF THE DI-HYDRATED URANYL ACETATE*

**Página – 66****Artigo / Article**

KRAUSER, Maíke de Oliveira; LAHOUD, Marcelo Galindo; ROSA\*, Mauricio Ferreira

**UNIOESTE****ESTUDO DO COMPORTAMENTO FOTOFÍSICO E DA FOTOESTABILIDADE DE UM DERIVADO AZALACTÔNICO ENCAPSULADO EM CICLODEXTRINA EM SOLUÇÃO AQUOSA.**

*STUDY OF THE PHOTOPHYSICAL BEHAVIOR AND THE PHOTOSTABILITY OF AN AZLACTONE DERIVATIVE ENCAPSULATED IN CYCLODEXTRIN.*

**Página – 74****Invited Paper**

SIMÕES, Maria Gabriela Pinto de Almeida; CLARIM, Haroldo de Jesus; GAIO, Arnaldo Pinheiro Costa

**INT****TRANSFORMANDO A MULTIPLICIDADE DE SISTEMAS NUM SISTEMA UNIFICADO: DESAFIOS DA UNIFICAÇÃO NO INT**

*TRANSFORMING THE MULTIPLICITY OF QUALITY SYSTEMS INTO ONE: THE INT EFFORT*

**Página – 84****Artigo / Article**

PRADO, Carolina Porto; DE FIGUEREDO, Kytéria Sabina Lopes; RIBEIRO, Igor Hernandes Santos

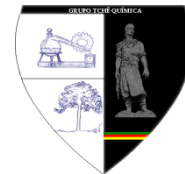
**UFT****USO DE SEBO BOVINO COMO ALTERNATIVA PARA A CONSOLIDAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO ESTADO DO TOCANTINS: UM ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA VIA ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS NO UV-VIS.**

*USE OF BEEF TALLOW AS AN ALTERNATIVE FOR CONSOLIDATION OF BIODIESEL PRODUCTION IN BRAZILIAN STATE OF TOCANTINS: A STUDY OF OXIDATIVE STABILITY VIA SPECTROSCOPY ANALYSIS IN THE UV-VIS.*

**Página – 90**



# MADEIRA TRATADA COM ARSENIATO DE COBRE CROMATADO (CCA): OPÇÕES DE DESTINO PARA OS RESÍDUOS GERADOS E PERSPECTIVAS NO DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS PARA A REMOÇÃO DOS ELEMENTOS TÓXICOS



## CHROMATED COPPER ARSENATE (CCA) TREATED WOOD: DESTINATION OPTIONS FOR WASTES GENERATED AND PERSPECTIVES IN THE DEVELOPMENT OF METHODOLOGIES FOR TOXIC ELEMENTS REMOVAL

FERRARINI, Suzana Frighetto<sup>1\*</sup>; MIRANDA, Luciana Gampert<sup>2</sup>; MAIA, Sandra Maria<sup>3</sup>; PIRES, Marçal<sup>4</sup>;

<sup>1,4</sup> Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Avenida Ipiranga, 6681, 90619-900, Porto Alegre - RS, Brasil  
(fone: +55 33534305; fax: +55 33533549)

<sup>2</sup> Faculdade de Química (FAQUI), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Avenida Ipiranga, 6681, 90619-900, Porto Alegre - RS, Brasil

<sup>3</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre - RS, Brasil

\* Autor correspondente  
e-mail: [suzana.ferrarini@gmail.com](mailto:suzana.ferrarini@gmail.com)

Received 29 July 2014; received in revised form 10 September 2014; accepted 15 September 2014

### RESUMO

A madeira vem sendo empregada para diversas funções, sendo uma delas a sua utilização na fabricação de postes para eletrificação e telefonia. Porém, este material possui uma grande propensão à deterioração. Para aumentar a sua durabilidade, utilizam-se algumas alternativas, uma delas é a incorporação de substâncias tóxicas (preservativos) para proteger a madeira de agentes como fungos, bactérias e insetos xilófagos que causam sua deterioração. Atualmente, o preservativo mais utilizado para este fim é o arseniato de cobre cromatado (CCA). Entretanto, quando os postes de madeira tratados com CCA chegam ao final de sua vida útil, tornam-se resíduos perigosos devido à presença de cromo e arsênio. Neste trabalho são apresentadas as principais metodologias para tratamento, opções de destino e disposição adequada desses resíduos, assim como diferentes métodos para remoção dos elementos tóxicos da madeira tratada com CCA.

**Palavras-chave:** preservativos, contaminação, postes de eucalipto.

### ABSTRACT

The wood has been used for various functions, one of them is the manufacture of poles for electrification and telephony. However, this material has a big propensity to deteriorate. To increase its durability, some alternatives are employed, one of them is the incorporation of toxic substances (preservatives) to protect the wood from agents such as fungi, bacteria and xylophagous insects that cause its decay. Currently, the preservative chromated copper arsenate (CCA) is the most widely used for this purpose. However, when the CCA treated wood poles reach the end of their useful life, they become hazardous waste due to the presence of chromium and arsenic. In this work are presented the main methodologies for treatment, destination options and adequate disposal of these wastes, as well as different methods for toxic elements removal from the CCA-treated wood.

**Keywords:** preservatives, contamination, eucalyptus poles.

## INTRODUÇÃO

Por apresentar propriedades como resistência mecânica, facilidade de usinagem, resistência química apreciável, boas propriedades de isolamento térmico e elétrico e diferentes texturas e colorações encontradas, naturalmente (Lepage, 1986), a madeira vem sendo empregada para diversas funções. Um dos principais usos deste material encontra-se na construção civil devido ao consumo de menos energia durante o seu processamento (Lelis, 2001). A utilização de diferentes espécies (tipos) de madeira na fabricação de postes e estruturas para as redes de transmissão e distribuição elétrica é outro grande campo de aplicação, principalmente, em países como Estados Unidos, Canadá, Austrália e África do Sul. No Brasil, este emprego é mais acentuado nos estados do Sul do país (Vidor, 2003).

A origem biológica da madeira, constituída essencialmente por uma matriz relativamente hidrofóbica e de fibras hidrofílicas, a diferencia de outros materiais industriais, porém a grande desvantagem associada a este fato é a propensão à deterioração (Clausen, 1996; Kin e Singh, 2000). Os agentes responsáveis pela deterioração podem ser de natureza física, química ou biológica afetando, diretamente, as propriedades da madeira. O comprometimento de postes de madeira é devido, principalmente, à ação de fungos que causam o apodrecimento e, dependendo da região, a alta umidade pode favorecer a ação dos fungos (Silva, 2006). No Sul do Brasil, por exemplo, este fato é bem mais acentuado do que em outras regiões do Brasil, devido à alta umidade característica da região.

Uma das alternativas encontradas para obter uma maior durabilidade da madeira é o emprego de madeiras com elevada resistência natural aos agentes físicos, químicos e biológicos. Para tanto, considerando que as espécies de alta durabilidade natural são provenientes da floresta tropical, a utilização de espécies alternativas (florestas plantadas) com propriedades semelhantes as das espécies tradicionais é inevitável (Moreschi *et al.*, 2002). Assim, a introdução de alterações químicas permanentes na estrutura dos componentes da madeira ou ainda, a incorporação de substâncias na madeira que lhe confirmam maior resistência, como preservativos, ignífugos e acabamentos

superficiais são os meios encontrados para este fim (Silva, 2006). Os preservativos utilizados na proteção da madeira são substâncias químicas tóxicas principalmente aos fungos, bactérias e insetos xilófagos (Lepage, 1986). Na classe dos preservativos, o mais empregado é o arseniato de cobre cromatado (CCA) que é hidrossolúvel, utilizado em diversos países, gerando, conseqüentemente, uma grande quantidade de madeira impregnada com este preservativo (Solo-Gabriele, 1999).

O preservativo CCA, do ponto de vista comercial, é uma excelente alternativa para aumentar a durabilidade da madeira, porém, do ponto de vista ambiental e de saúde pública, o seu uso gera grandes polêmicas por apresentar alto índice de toxicidade. Os componentes arsênio e cromo, presentes no CCA, são metais altamente tóxicos e em vários países há restrições quanto a sua utilização. Essas restrições possuem como base a perda dos componentes do CCA, ao longo do tempo, por lixiviação ou volatilização, acarretando riscos de contaminação ao ser humano e ao meio ambiente (Moreschi *et al.*, 2002). Além dos problemas ambientais e ocupacionais relacionados à produção e utilização da madeira tratada com CCA, um desafio ainda maior, nos dias atuais, é o descarte dos resíduos após a vida útil, por serem considerados perigosos. Os postes empregados na distribuição de energia elétrica e telefonia, após serem retirados de serviço, são exemplos deste tipo de resíduo (Vidor, 2003). Desta forma, o objetivo deste trabalho é fazer uma revisão dos métodos mais empregados para tratamento e disposição de resíduos contendo CCA, com enfoque principal nas metodologias de extração de Cu, Cr e As presentes neste preservativo.

## ESTIMATIVAS NO USO DE PRESERVATIVOS

Na América Latina, o Brasil e o Chile destacam-se como os maiores consumidores de madeira tratada. O Brasil aparece como o maior consumidor com quase 700.000 m<sup>3</sup> e, deste total, a grande maioria é tratada com sais de CCA. No ano de 2005, a produção de madeira foi de cerca de 685.000 m<sup>3</sup>, destes, 62% foram empregados para a produção de moirões, 30% para a produção de postes, 5% para a produção de dormentes e 3% para a construção civil (Silva,



2006). As regiões Sul e Sudeste destacam-se, principalmente, como maiores produtoras de madeira tratada (90,4%). Em relação às usinas de tratamento, o CCA representou 80% do volume utilizado, o borato de cobre cromatado (CCB) juntamente com outros, representaram 15% e o creosoto 5%. O método de tratamento mais empregado foi o sob pressão em autoclave, representando um total de 84% (Appel *et al*, 2006; Silva, 2006).

No estado do Rio Grande do Sul, a quantidade de postes em serviço no ano de 2009 era de 2.888.288. Deste total, os postes de madeira representavam 79%. A substituição prevista para o ano de 2011 em uma das empresas detentoras da concessão de energia era de aproximadamente 40 mil postes. Nesta mesma concessionária de energia, os postes de madeira, na maioria das vezes, são substituídos por postes de concreto, com exceção em locais onde o acesso é difícil (Cruz, 2011). A substituição mássica por postes de concreto tende a aumentar nos próximos anos devido à maior vida útil dos mesmos. Devido a esta substituição, a quantidade de resíduos de madeira tratada com CCA e creosoto\* (sem re-uso provável) tende a aumentar significativamente no futuro, necessitando cada vez mais de medidas que resolvam ou minimizem este sério problema.

## O PRESERVATIVO CCA

A sigla vem do inglês “*Chromated Copper Arsenate*”, traduzido para o português como arseniato de cobre cromatado, permanecendo a sigla CCA. O registro mais antigo sobre este produto como preservativo de madeira é o pedido de sua patente em 1933 na Índia, e, em 1940, a Bell - System (companhia americana de telefonia) passou a utilizar postes tratados com o produto. Em 1945, o *Forest Products Laboratory* (Departamento de agricultura americano) passou a realizar trabalhos de campo com o produto. Os resultados obtidos contribuíram fortemente para

□\* preservativo oleossolúvel indicado para o tratamento de madeiras em contato direto com o solo. O creosoto é obtido pelo processo de destilação do alcatrão da hulha (subproduto do processo de obtenção do coque siderúrgico). Possui uma composição química bastante complexa com uma vasta gama de compostos orgânicos associados (Lepage, 1986).

a disseminação do CCA, uma vez que as diferenças em relação à durabilidade de postes tratados e sem tratamento foram extremamente grandes (TW Brasil, 2014; TCL 2014).

Ao serem aplicados na madeira, os componentes do sal CCA sofrem uma reação de fixação e tornam-se insolúveis. Esses compostos insolúveis formados protegem a madeira do apodrecimento por fungos, ataque por insetos (cupins ou besouros) e furadores marinhos (moluscos e crustáceos). Entre os produtos submetidos ao tratamento com CCA citam-se dormentes, postes, estruturas para construções residenciais e comerciais, estacas e outros. Além da alta eficiência como preservativo outra vantagem do CCA é manter a madeira limpa e seca, sendo compatível com colas e acabamentos (TW Brasil, 2014).

O CCA é comercializado normalmente sob três tipos distintos: A, B e C, cada qual diferindo apenas no teor de cada princípio ativo presente (ABNT, 1985). O CCA tipo C é o mais freqüentemente empregado no tratamento de madeiras. Alguns nomes comerciais comumente empregados no Brasil para este produto são Osmoste K-33, AC-40 e Tanalith®. A composição do CCA é basicamente obtida por uma mistura de óxidos e a composição de cada óxido varia de fabricante para fabricante, mas, normalmente, emprega-se uma mistura contendo em média 34% de óxido crômico, 13% de óxido cúprico, 25% de pentóxido de arsênio e 28% de água e inertes.

Cada um dos princípios ativos que fazem parte deste produto possui uma função específica, ou seja, o cobre possui ação fungicida, o arsênio atua essencialmente como inseticida, porém também complementa a ação fungicida do cobre. O cromo, por sua vez, age como fixador formando complexos insolúveis através de ligações químicas com os componentes da madeira (Jang *et al.*, 2002).

### **Problemas ocupacionais e não-ocupacionais relacionados ao CCA**

Devido à alta toxicidade da maioria dos constituintes do preservativo a base de CCA, torna-se essencial que os cuidados com o manuseio comecem ainda durante a mistura dos ingredientes nas usinas de tratamento. No Brasil,

a fabricação deste preservativo é regida pela NBR – 8456 (ABNT, 1985). Abaixo são listados alguns cuidados extremamente importantes, que devem ser levados em consideração, durante o manuseio destes preservativos (TW Brasil, 2014):

- utilização de equipamentos para evitar o contato direto com a pele. Para este fim, empregam-se equipamentos confeccionados com materiais impermeáveis a base de PVC, polietileno e vinil;
- em ambientes com pouca ventilação, onde o preservativo está presente, é necessária a utilização de máscaras adequadas contra seus vapores ou suas soluções;
- águas de lavagem do produto não devem ser jogadas em cursos ou depósitos de água;
- manipuladores do produto, suas soluções ou da madeira recém preservada, não devem ingerir alimentos, bebidas ou cigarros durante o trabalho, bem como manter rigorosa higiene após o contato com os mesmos e, cuidados minuciosos com roupa que apresente sinais de contaminação;
- é necessário guardar as roupas e os EPI's de uso diário separados de roupas e calçados de uso pessoal.

Segundo Vidor (2003), alguns problemas ocasionados pela manipulação inadequada do preservativo podem ser citados:

- danos à pele, olhos e mucosas: devido à alta irritabilidade e corrosividade e o contato do produto com essas vias de exposição poderá ocasionar queimaduras severas. A exposição dérmica repetida poderá resultar em úlceras e dermatites;
- a ingestão, por ser altamente tóxico, causa gastroenterite, dor no esôfago e estômago além de oligúria ou anúria;
- a inalação, por ser altamente irritante, poderá resultar em pneumonia química.

Devido à utilização de madeira tratada com CCA para a fabricação de várias estruturas residenciais, entre elas estruturas para recreação, existem vários estudos relatando a contaminação de crianças pelos componentes do preservativo (Hamula *et al.*, 2006; Hemond e Solo-Gabriele, 2004; Kwon *et al.*, 2004; Reed *et al.*, 1999). Em um destes estudos (Hamula *et al.*,

2006), foi medida a concentração de cromo nas mãos de crianças após as mesmas terem brincado em playground feito com madeira submetida a este tipo de tratamento. Para a coleta das amostras as mãos das crianças foram lavadas por um período de um minuto com água deionizada, após o término do contato com o playground, sendo as águas de lavagem coletadas diretamente em sacos plásticos com vedação apropriada. Os resultados do estudo mostraram que as crianças apresentaram em suas mãos, duas vezes mais cromo após brincarem em playground feito com madeira tratada, do que quando brincaram em playground sem tratamento nenhum. Este aumento, provavelmente, estaria relacionado com o contato direto das crianças com a madeira tratada com CCA. Segundo os autores, os resultados obtidos também poderiam estar relacionados com o contato direto das crianças com a areia contaminada com cromo nos arredores do playground. No entanto, esta suposição tornou-se menos provável, uma vez que quase todo o cromo e seus compostos são insolúveis na areia ou solo.

#### ***Redução na utilização do CCA devido a restrições na legislação***

No Brasil, ainda não existem restrições quanto à utilização do CCA. Na Europa, no entanto, o emprego deste tipo de preservativo, para algumas finalidades, foi proibido. Em 2004, países como a Suécia e Dinamarca proibiram o uso de madeira tratada com CCA em algumas aplicações especiais como, por exemplo, usos domiciliares. Nos Estados Unidos a Agência de Proteção Ambiental (EPA) declarou, em 2003, que as indústrias decidiram voluntariamente não mais empregar madeira tratada com CCA para objetos de uso residencial. Essa restrição inclui estruturas de recreação, mesas, madeiras para jardinagem e paisagismo, cercas residenciais, passarelas e plataformas, sendo devida ao alto risco de contato com os seres humanos. Essa decisão, provavelmente, estaria relacionada aos estudos discutidos nos parágrafos anteriores onde foi relatada a contaminação ocasionada pelo contato direto com a madeira tratada com CCA, empregada na confecção de estruturas domiciliares. No entanto, não existem restrições quanto ao emprego do produto para fins rurais e industriais (Moreschi *et al.*, 2002).

### **Classificação dos resíduos de madeira tratada com CCA**

Há diferentes interpretações no que diz respeito à classificação dos resíduos resultantes dos processos de tratamento da madeira. Em alguns países europeus esses resíduos recebem a classificação de perigosos e, por este motivo, a sua disposição final segue legislação rigorosa (Helsen e Van den Bulk, 2005). Entretanto, em outros países, como Brasil, eles ainda não despertaram atenção necessária e são tratados da mesma forma que os demais, não sendo classificados como perigosos (ABNT, 2004). Segundo a norma NBR 10.004 (2004) apenas os efluentes líquidos e resíduos originados do processo de preservação da madeira, provenientes de plantas que utilizam preservativos inorgânicos contendo arsênio ou cromo, são classificados como resíduos perigosos.

Para ser classificado como Resíduo Classe I (Perigoso) o resíduo deve apresentar características comprovadas de periculosidade, reatividade, corrosividade, toxicidade, inflamabilidade, patogenicidade ou estar contido em anexos específicos da NBR 10004. Dentre estas características, o resíduo de madeira tratada com CCA pode ser considerado perigoso em relação à toxicidade. No entanto, um resíduo é considerado tóxico se uma amostra representativa dele apresentar uma das seguintes propriedades (ABNT, 2004):

- quando o extrato obtido desta amostra contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes no anexo F (da referida norma). Neste caso, o resíduo deve ser caracterizado como tóxico com base no ensaio de lixiviação
- possuir uma ou mais substâncias constantes no anexo C (da referida norma) e apresentar toxicidade
- ser constituído por restos de embalagens contaminadas com substâncias constantes nos anexos D ou E (da referida norma)
- resultar de derramamentos ou de produtos fora de especificação ou do prazo de validade que contenham quaisquer substâncias constantes nos anexos D ou E (da referida norma)
- ser comprovadamente letal ao homem

- possuir substância em concentração comprovadamente letal ao homem ou estudos do resíduo que demonstrem uma DL50 (dose letal) oral para ratos menor que 50 mg/kg ou CL50 (concentração letal), inalação para ratos menor que 2 mg/L ou uma DL50 dérmica para coelhos menor que 200 mg kg<sup>-1</sup>.

As normas de classificação de resíduos sólidos são extremamente trabalhosas, envolvendo várias etapas e um longo período de tempo. Provavelmente, por este motivo, na literatura brasileira encontraram-se poucos trabalhos que relatam a classificação dos resíduos de madeira tratada com CCA (Ferrarini *et al.*, 2012; Silva, 2008). Segundo Ferrarini *et al.* (2012) os valores de concentrações obtidas para As, após teste de lixiviação em resíduos de postes de madeira tratada com CCA, variaram de 2,7 a 9,2 mg L<sup>-1</sup> excedendo assim, em todas as amostras avaliadas (sete amostras), a concentração de 1 mg L<sup>-1</sup> estipulada pela ABNT NBR 10004. Com base em propriedades de toxicidade, estes dados significam que este material pode ser considerado resíduo classe I - Perigoso se a regulamentação da ABNT NBR 10004 for aplicada. Os resultados obtidos por Silva (2008) em duas espécies diferentes de madeira tratada com CCA, também classificam esse tipo de resíduo como perigoso. Para As os valores de concentração obtidos variaram de 16,5 a 32,0 mg L<sup>-1</sup> já, para Cr variaram de 7,0 a 14,7 mg L<sup>-1</sup>. Com base nestes trabalhos, esses resíduos não podem ser descartados juntamente com os demais sendo necessário, por exemplo, o emprego de metodologias de remoção dos elementos tóxicos presentes nos mesmos.

### **OPÇÕES DE DESTINO PARA OS RESÍDUOS DE MADEIRA TRATADA COM CCA**

Ao se tratar do destino dado aos resíduos provenientes de madeira tratada com CCA, alguns fatores importantes deverão ser levados em consideração e esses fatores, normalmente, diferem de região para região. Na Europa, por exemplo, grande parte dos resíduos de madeira tratada é incinerada, enquanto que na América do Norte, quase todos esses resíduos são enviados para aterros sanitários (Helsen e Van den Bulk, 2005). As alternativas adotadas para os resíduos em questão estão relacionadas abaixo:

- minimização ou eliminação

- reutilização
- reciclagem
- tratamento ou destruição
- disposição final

Cada uma delas tem suas vantagens e desvantagens, sendo apresentadas nos tópicos seguintes.

### **Minimização ou eliminação**

A minimização ou eliminação dos resíduos inclui a utilização de materiais com estruturas alternativas, preservativos químicos alternativos, tratamentos suplementares ou retratamento químico.

Entre os materiais de estruturas alternativas, cita-se o emprego de madeiras com maior resistência natural ou a utilização de materiais como concreto, aço, alumínio e fibra de vidro. Para tanto, serão necessárias avaliações completas relacionadas ao ciclo de vida útil destes materiais. Uma desvantagem relacionada ao emprego de madeiras com maior resistência é o alto custo envolvido, além de um maior tempo de crescimento se comparado às espécies menos resistentes (Helsen e Van den Bulk, 2005; ABNT, 2004; Ferrarini *et al.*, 2012; Silva, 2008; Solo-Gabriele e Townsend, 1999; Cooper e Associados, 2001).

Entre os preservativos químicos alternativos ao CCA, alguns produtos poderão ser empregados para aplicações ao ar livre e para uso com contato humano limitado (uma vez que possuem uma maior toxicidade que o CCA). Nesta classe, podem ser citados, o creosoto, o pentaclorofenol e o naftanato de cobre. Esta utilização irá depender da legislação local. Apesar de apresentarem altos riscos ambientais, esses preservativos possuem a vantagem de não produzirem resíduos de combustão com elevados níveis de arsênio e cromo (Helsen e Van den Bulk, 2005; ABNT, 2004; Ferrarini *et al.*, 2012; Silva, 2008; Solo-Gabriele e Townsend, 1999; Cooper e Associados, 2001).

A classe de tratamentos suplementares inclui, por exemplo, o emprego de repelentes de água ou coberturas plásticas em produtos de madeira já tratados com CCA. Estes complementos ajudariam a manter o CCA dentro

da madeira, aumentando assim, a sua vida útil e precoce substituição, além de diminuir o volume de resíduos gerados (Solo-Gabriele e Townsend, 1999; Cooper e Associados, 2001).

Um método que também vem sendo empregado como um meio promissor no aumento da vida útil da madeira é o retratamento químico. Neste processo ocorre a reaplicação de algum tipo de preservativo apenas na área em processo de degradação que normalmente é próxima do solo. Esses produtos são destinados ao tratamento interno e externo dos postes. Existem dois métodos para o retratamento, um externo que utiliza uma bandagem e um interno que utiliza bastonetes (Lepage, 1986). No Brasil, no período de 1980 a 1990, utilizou-se bandagem a base de uma mistura de creosoto com CCA (Osmocreo). Esse produto não é mais comercializado e sua eficácia não foi comprovada. Mais recentemente, foram introduzidos no mercado produtos de origem australiana (já utilizados neste país), a base de boro e/ou flúor empregados para o retratamento interno e externo, ambos os processos podem ser visualizados na Figura 1. Um estudo pioneiro no Brasil sobre o uso destes preservativos em moirões instalados em áreas de testes controladas (Vidor, 2003), sinalizou um provável aumento do tempo de vida útil dessas estruturas. Entretanto, a comprovação da eficácia do retratamento, em condições reais (p.ex.: postes em serviço), bem como a possível migração do flúor para o solo e águas adjacentes a madeira tratada, devem ser melhores avaliadas.



a



b

**Figura 1.** Retratamento de postes: a) aplicação de bandagem fixa (preservativo a base de boro e flúor) b) aplicação de bastonete (preservativo a base de boro). Fonte: Vidor, 2003.

### Reutilização

As aplicações para a reutilização destes resíduos incluem o emprego em cercas para jardins, pilares para muros e também como matéria-prima para outros produtos, porém existem várias desvantagens associadas a esses usos (Helsen e Van den Bulk, 2005):

- os resíduos de madeira são normalmente grandes e volumosos tornando difícil o transporte e, com a diminuição de tamanho dos mesmos, podem ser gerados resíduos de serragem contaminados;
- possível contaminação por objetos impregnados na madeira como placas, parafusos e outros do gênero. Para resolver este problema, seria necessário o desmonte, ocasionando um custo elevado;
- de forma geral, altos custos envolvidos nos processos de manipulação, classificação, transporte e estocagem.

A reutilização de postes de madeira após serem retirados de serviço pelas concessionárias de energia é, provavelmente, o procedimento

mais adotado em nosso país, porém além das desvantagens citadas anteriormente, um dos problemas que merece bastante destaque, é a falta de controle por parte dessas empresas em relação ao reuso dos postes. Através de empresas terceirizadas contratadas pelas concessionárias de energia, os postes chegam às mãos de produtores rurais e, estes possuem pouca ou nenhuma informação em relação à periculosidade dos mesmos.

Antes de serem repassados aos produtores rurais, os postes retirados de serviço ficam expostos ao ar livre, não havendo preocupação em relação à contaminação do solo pela lixiviação dos elementos tóxicos, presentes neste material. A Figura 2 mostra esta realidade. Este sério problema só será minimizado quando existir por parte destas empresas uma maior consciência em relação à toxicidade apresentada por este tipo de resíduo.



**Figura 2.** Postes tratados com CCA após serem retirados de serviço. Fonte: Ferrarini, 2012.

### Disposição Final

Um das opções para os resíduos de madeira tratada é a incineração direta dos mesmos e, posteriormente, a disposição adequada das cinzas resultantes deste processo. Se não houver restrições na legislação local, as mesmas poderão ser colocadas diretamente em aterros.

Durante a incineração, os resíduos poderão ser usados como geradores de energia ou ainda, como combustíveis em certas operações industriais como, por exemplo, em forno de cimento. As vantagens do emprego destes resíduos na geração de energia, ou como combustíveis, baseiam-se no fato de que há menos dependência pelos combustíveis fósseis e também há a redução considerável do volume destes antes da remoção, por exemplo, para um



aterro. Porém, há grandes desvantagens associadas a esta forma de disposição dos resíduos da madeira tratada, ou seja, emissões atmosféricas potenciais e alta concentração de metais na cinza resultante do processo de incineração (Solo-Gabriele e Townsend, 1999; Cooper e Associados, 2001).

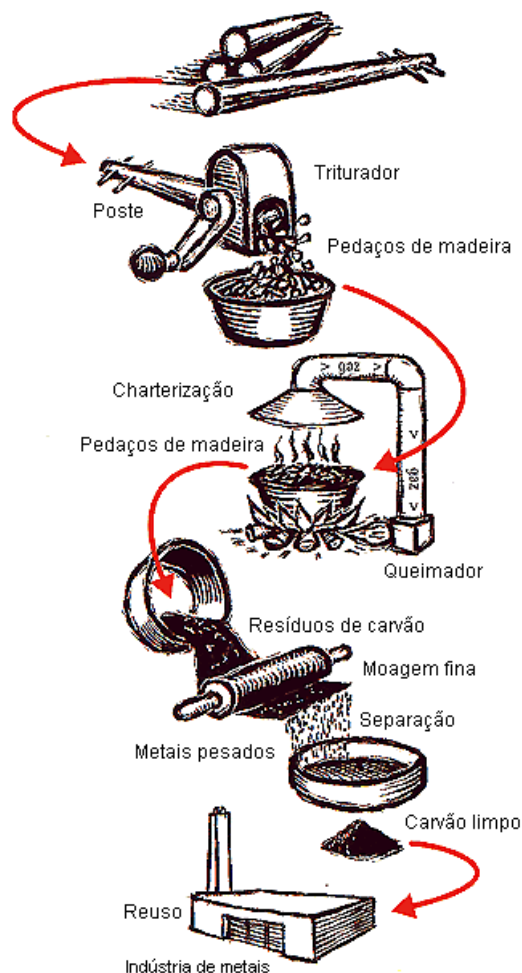
Quando incinerados, boa parte do cobre e cromo presentes nos resíduos fica retida na cinza, restringindo fortemente as alternativas de se empregar este resíduo para fins de reciclagem. Se durante o processo de incineração forem empregadas temperaturas acima de 300 °C, quantidades significativas de arsênio poderão ser volatilizadas. No entanto, essas quantidades podem aumentar de 40 a 60% ao se utilizarem temperaturas na faixa de 750 a 1300 °C. No entanto, muitas usinas de incineração possuem dispositivos de controle de poluição de ar, os quais conseguem recapturar uma fração significativa dos metais volatilizados (Hirata *et al.*, 1993).

Um processo térmico que merece ser destacado, cujo uso está crescendo bastante é o processo “Chartherm”. Este processo foi desenvolvido em Bordeaux (França). Atualmente o mesmo já não se encontra em escala piloto e é usado industrialmente. Três etapas principais compõem o processo (Lepage, 2010; Chartherm, 2013):

1. passagem da madeira pelo triturador
2. tratamento térmico à baixa temperatura (“Charterização”)
3. separação

Na primeira etapa, a madeira é reduzida em pedaços menores (com comprimento de até 5 cm) para a introdução no processador térmico. Na etapa seguinte, o processo térmico é conduzido em uma coluna que é mantida em regime contínuo, seguindo uma destilação pirolítica escalonada com dois fluxos operando em contra corrente. Na última etapa, os produtos sólidos saem pela base da coluna e são levados para uma centrífuga pneumática onde os minerais são separados do carbono. O produto final é carbono inerte com granulometria inferior a 15 µm. Este produto serve para várias aplicações industriais, seja na forma de carvão ativo, ou negro de fumo (pneus e elastômeros). Segundo defensores do processo, cada tonelada de madeira tratada com CCA produz 280 kg de

carbono e 50 kg de resíduos que contêm praticamente todos os metais presentes no produto inicial, ou seja, a perda para o meio ambiente é praticamente nula (Lepage, 2010; Chartherm, 2013). Um esquema deste processo está apresentado na figura 3.



**Figura 3.** Esquema representativo com o princípio de reciclagem dos postes de madeira. Adaptação: <http://www.chartherm.com/english/chartherm/index.html>. Acesso Outubro de 2013.

Em alguns países, como Indonésia e Alemanha, a disposição direta de madeira tratada em aterros é proibida. Nos Estados Unidos, a disposição de madeira tratada com CCA em aterros é regulada com base nas características de lixiviação da madeira, sendo determinada por protocolos padrão de lixiviação (Solo-Gabriele e Townsend, 1999). No Brasil não há nenhuma norma específica relacionada à disposição dos resíduos de madeira tratada com CCA. O único registro relacionado a resíduos de

madeira encontra-se na resolução 307 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, do ano de 2002 (CONAMA, 2002). Segundo esta resolução, a fração madeira dos resíduos da construção civil é classificada como Classe B, isto é, resíduos recicláveis para outras destinações, tais como: plásticos, papel/papelão, metais, vidros, madeiras e outros. O artigo 10, da mesma resolução, faz referência ao destino dos mesmos, ou seja, deverão ser reutilizados, reciclados ou encaminhados a áreas de armazenamento temporário, sendo dispostos de modo a permitir a sua utilização ou reciclagem futura. Observa-se na referida resolução que não há distinção entre a madeira tratada e madeira sem tratamento. Desta forma, madeiras impregnadas com produtos perigosos como o CCA, pentaclorofenol e creosoto podem ser dispostas em aterros comuns.

Devido às constatações acima, em 2009, o Conselho Brasileiro de Construção Sustentável - CBCS (CBCS, 2009) encaminhou ao Ministério do Meio Ambiente uma proposta de correção da resolução 307, sugerindo a reclassificação da madeira industrializada para classe D. Os resíduos classificados como classe D são os resíduos perigosos oriundos do processo de construção, tais como: tintas, solventes, óleos e outros, ou aqueles contaminados oriundos de demolições, reformas e reparos de clínicas radiológicas, instalações industriais e outros (CBCS, 2009). Mesmo sendo reclassificados para esta nova classe, seria necessário ainda acrescentar um item referente à madeira tratada. Desta forma, o destino para esta classe seria o armazenamento, transporte, reutilização e destino em conformidade com as normas técnicas específicas.

### **Reciclagem e tratamento**

Com exceção da disposição final, cabe destacar que todas as opções apresentadas até agora, neste trabalho, não eliminam os resíduos de madeira tratada com CCA (postes de madeira), apenas prolongam a vida útil dos postes, retardando, assim, sua substituição. Como esperado, o volume desses resíduos tende aumentar significativamente no futuro. Desta forma, seria imprescindível o desenvolvimento de metodologias viáveis, rápidas, seguras e econômicas para resolver

este sério problema. Neste caso, a reciclagem de resíduos tratados com CCA surge como um meio promissor.

A reciclagem consiste, por exemplo, na recuperação de porções não tratadas da madeira para depois empregá-las para outros propósitos. Dependendo do fim específico para qual se destina torna-se necessário, primeiramente, considerar tecnologias de remoção do CCA da madeira tratada, uma vez que os componentes do preservativo (cobre, cromo e arsênio) poderão ser lixiviados durante a reutilização da mesma (Solo-Gabriele e Townsend, 1999). Entre as tecnologias de tratamento mais frequentemente empregadas estão a biodegradação através de fungos e a extração dos componentes do CCA através de meios químicos e eletrolíticos. Estes tratamentos são alternativas promissoras para os resíduos de madeira tratada com CCA, sendo apresentados a seguir.

### **TRATAMENTOS DE REMOÇÃO DE COBRE, CROMO E ARSÊNIO EM RESÍDUOS DE MADEIRA TRATADA COM CCA**

#### ***Extração química***

A extração ácida é uma das metodologias mais empregada para a extração dos componentes presentes nos resíduos da madeira tratada com CCA. Ao submeter esses resíduos aos processos de extração ácida pode ocorrer a reversão das reações de fixação, por meio da conversão dos elementos do CCA para suas formas solúveis em água (Clausen *et al.*, 2001). Pesquisas mostram que os reagentes mais empregados para a remoção de Cu, Cr e As, nesse tipo de resíduo, são os ácidos orgânicos, minerais e agentes complexantes. Entre os ácidos orgânicos empregados como agentes de extração, estão os ácidos cítrico, acético, fórmico, oxálico, fumárico, tartárico, glucônico e maleico e, entre os ácidos minerais, estão os ácidos sulfúrico, clorídrico, nítrico e fosfórico. Na classe dos agentes complexantes citam-se o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e o ácido nitrilotriacético (NTA) (Kartal, 2003). Além da utilização de ácidos e agentes complexantes, polímeros naturais e fungos, também vem sendo empregados com o objetivo de remoção dos elementos.

Nem sempre a utilização de apenas um dos reagentes citados acima consegue ser eficiente na remoção dos três elementos presentes no CCA. Cromo encontra-se fortemente ligado à lignina presente na matriz de madeira e os sais do preservativo CCA possuem uma baixa solubilidade. Além disso, a maioria dos reagentes empregados para este fim provoca a decomposição dos componentes da madeira durante a exposição ácida. Assim, a metodologia deve ser desenvolvida e aperfeiçoada para que haja uma extração efetiva dos elementos de interesse. Neste caso, os ácidos utilizados devem, necessariamente (Kakitani *et al.*, 2006):

- quebrar a forte ligação entre o cromo e a lignina;
- dissolver moderadamente os sais de CCA;
- manter o pH em torno de 5,0 uma vez que em pH acima deste valor Cu (II) e Cr (III) precipitam como hidróxidos de metais insolúveis;

Alguns reagentes empregados na remoção de Cu, Cr e As, bem como suas propriedades, são discutidos abaixo.

### Ácidos orgânicos

Um dos agentes extratores que mais vem sendo empregado para a remoção de Cu, Cr e As de resíduos de madeira tratada com CCA é o ácido oxálico. Este ácido orgânico reage com o elemento cromo, presente em sua forma insolúvel. O composto formado na reação é o oxalato de cromo, extremamente solúvel, sendo, assim, lixiviado da madeira. Em contrapartida, o ácido oxálico reage com o cobre formando um composto insolúvel que é o oxalato de cobre e, mesmo após vários processos de lixiviação, este composto não sofre alteração. No entanto, para reverter esta reação, a adição de amônia proporciona a lixiviação, uma vez que este reagente solubiliza o oxalato de cobre, pela alcalinização do meio (Humar *et al.*, 2004).

Kakitani *et al.* (2006) fizeram o uso de uma solução aquosa de ácido oxálico para extração de Cu, Cr e As no mesmo tipo de amostra. Com o propósito de elevar o pH para uma condição alcalina, foi empregado o hidróxido de sódio. Além de elevar o pH da solução, este reagente também favoreceu a dissolução do

oxalato de cobre evitando, assim, a adição de qualquer outro tipo de reagente.

Isosaari *et al.* (2010) empregaram o mesmo ácido para remover Cu, Cr e As de postes de madeira tratada com CCA porém, empregaram extrações sequenciais em conjunto com processos eletrocínéticos. Sob as melhores condições foi possível remover 67% de Cu, 64% de Cr e 81% de As.

Outro ácido orgânico empregado na remoção de Cu, Cr e As é o ácido cítrico. Shiau *et al.* (2000) empregaram este reagente e compararam a sua eficiência com outros reagentes (ácido acético e ácido sulfúrico). Nas condições estudadas pelos autores, o ácido cítrico mostrou-se o mais eficiente sendo possível obter remoções de 76%, 8% e 45% para Cu, Cr e As, respectivamente.

Em outro estudo (Sierra-Alvarez, 2009) foi possível obter remoções ainda maiores com o uso deste mesmo reagente. As remoções para Cu, Cr e As atingiram 87%, 80% e 100%, respectivamente.

### Ácidos inorgânicos

Os ácidos inorgânicos mais comumente utilizados na remoção dos elementos tóxicos dos resíduos de madeira tratada com CCA são o ácido nítrico e o ácido sulfúrico (Moghaddam e Mulligan, 2008; Janin *et al.*, 2009a). Este último é o mais empregado por ser de baixo custo. A escolha do reagente é uma questão extremamente importante pois, como se tem uma grande quantidade de resíduos, será necessário um grande volume de extrator.

Janin *et al.* (2009a) otimizaram um processo de lixiviação de Cu, Cr e As de madeiras tratadas com CCA no intuito de obter um sistema economicamente viável. Neste sentido, vários parâmetros foram estudados pelos autores, entre eles: extrator, concentração do extrator, razão sólido/liquido, temperatura do meio reacional, tempo de reação e tamanho de partícula. O reagente que demonstrou maior eficiência de remoção foi o ácido sulfúrico em uma concentração de 0,1 M sob uma temperatura de 75 °C e uma razão de sólidos de 15%. O processo foi conduzido em 3 etapas de extração de 2 horas. Os percentuais de remoção para Cu, Cr e As nessas condições chegaram a



99%, 91% e 99%, respectivamente.

Esse mesmo grupo de pesquisa vem constantemente desenvolvendo novas metodologias para remoção de elementos tóxicos de madeira tratada (Coudert *et al.*, 2014), Janin *et al.*, 2012a), Janin *et al.*, 2012b), Janin *et al.*, 2012c), Janin *et al.*, 2011), Janin *et al.*, 2009b), Janin *et al.*, 2009c). As pesquisas do grupo envolvem diferentes amostras (madeiras com diferentes teores iniciais de CCA e diferentes tempos entre o tratamento preservante e a remediação) (Goudert *et al.*, 2014), testes em escala piloto (Janin *et al.*, 2012a), testes com outros preservativos a base de cobre (Janin *et al.*, 2012b, Janin *et al.*, 2011) e tratamento/recuperação/re-uso do efluente gerado no processo de descontaminação (Janin *et al.*, 2012c, Janin *et al.*, 2009b),

### **Agentes complexantes**

Nesta classe de reagentes o ácido etilenodiaminotetracético - EDTA se destaca na imobilização e remoção de Cu, Cr e As (Clausen *et al.*, 2001). O EDTA é um agente complexante que forma complexos estáveis (quelatos) com a maioria dos metais. A estrutura do EDTA é composta por dois grupos amino e quatro grupos carboxílicos, conferindo ao composto a capacidade de fazer ligações com íons metálicos através de seis sítios, sendo classificado como um ligante hexadentado. Os complexos formados são solúveis e, por isso, os metais podem ser removidos de superfícies contaminadas (Thomas *et al.*, 1998).

A propriedade do EDTA de se ligar fortemente em íons metálicos através da formação de complexos estáveis pode também ser utilizada para dois processos interligados, ou seja, processos de dessorção de íons adsorvidos e processos de dissolução de compostos metálicos insolúveis (Papassiopi *et al.*, 1999). Deste modo, há vários estudos voltados ao emprego de complexantes como o EDTA na remediação e extração de metais de solos contaminados por diferentes fontes, incluindo usinas de preservação de madeira, operações metalúrgicas, resíduos industriais e emissões veiculares (Wasay *et al.*, 2001).

A utilização do EDTA para extração de Cu, Cr e As em resíduos de madeira tratada

também merece destaque. Kartal *et al.*, 2003) fizeram um estudo com este reagente em diferentes tipos amostras de madeira, ou seja, amostras em formato de bloco, em formato de cavaco e moída. Os resultados obtidos para Cu foram bastante efetivos nos três tipos de amostras devido às propriedades complexantes do EDTA. Nas amostras moídas, a remoção dos três elementos de interesse foi três vezes menor do que no restante das amostras. Nas amostras em formato de cavaco três a cinco vezes mais Cu foi removido do que As e Cr. A menor remoção de Cr e As está relacionada ao complexo estável formado com a lignina.

Pesquisas mostram que o ácido nitrilotriacético (NTA) apresenta eficiência análoga a do EDTA na extração dos referidos elementos, possivelmente, por apresentar propriedades semelhantes a este reagente (Kakitani *et al.*, 2006; Kartal e Kose, 2003). Porém, devido ao elevado custo, quando comparado ao EDTA o NTA é menos utilizado.

Outro agente que vem apresentando moderada eficiência na remoção de Cu, Cr e As dos resíduos de madeira tratada com CCA é o ácido etilenodiaminodisuccínico – EDDS (Chang *et al.*, 2013).

### **Polímeros naturais**

Materiais naturais disponíveis em grandes quantidades e vários resíduos de produtos agrícolas e de pesca podem ser considerados como tecnologias efetivas e alternativas para a remediação de resíduos de madeira tratada. Esses materiais possuem a capacidade de reter elementos tóxicos de soluções aquosas, além de serem potenciais adsorventes de baixo custo. Entre eles, a quitina e a quitosana se destacam (Kartal e Imamura, 2005).

A quitina é um polímero natural extraído da casca de crustáceos assim como pitu, caranguejo, insetos e camarão. Por outro lado, a quitosana é um polímero extraído da quitina utilizando um procedimento de deacetilação alcalina produzindo um heteropolímero. Esses dois polímeros naturais possuem grande interesse comercial por apresentarem uma percentagem de nitrogênio de 7%. Os grupos amina e hidroxílicos presentes em suas estruturas químicas atuam como posições de complexação dos íons metálicos. Entre as

propriedades apresentadas por estes compostos destacam-se a biocompatibilidade, a biodegradabilidade, a não toxicidade e a propriedade de adsorver metais (Kartal e Imamura, 2005).

Kartal e Imamura (2005) utilizaram os referidos polímeros na tentativa de remover Cu, Cr e As dos resíduos de madeira tratada com CCA. Os resultados desta pesquisa com a utilização da quitina mostram que, nas melhores condições, foi possível obter percentagens de remoção de 74%, 62% e 63% para Cu, Cr e As, respectivamente. Com a quitosana, no entanto, as remoções foram menos efetivas, com percentagens de 57%, 43% e 30% para Cu, Cr e As, respectivamente.

### Fungos

Através de processos biotecnológicos alguns microorganismos, assim como fungos, são capazes de liberar ácidos orgânicos em diferentes concentrações dentro de meios de cultura. Deste modo, os ácidos liberados pelos fungos podem ser utilizados na remediação de resíduos contendo os elementos Cu, Cr e As. Entre os ácidos que podem ser produzidos nos meios de cultura estão os ácidos oxálico, cítrico e glucônico. Várias espécies de fungos foram efetivas na remoção de metais pesados tóxicos de soluções aquosas, sendo por meio de processos de biosorção ou processos de bioacumulação, diretamente pela ação de grupos funcionais localizados na superfície externa da célula dos fungos (Kartal e Imamura, 2005).

Kartal *et al.* (2006) relataram um estudo no qual foram utilizadas dez diferentes espécies de fungos com o objetivo de avaliar a habilidade dos mesmos na produção de ácido oxálico para posterior remediação de madeira tratada com CCA. Os resultados mostraram que para o metal Cu, pode-se chegar a uma percentagem de remoção de até 90% com algumas espécies de fungos. No entanto, o elemento Cr, mostrou-se mais resistente à remoção pela ação dos fungos, sendo que a percentagem de remoção utilizando diferentes espécies variou de 20 a 50%. Para o elemento As, dependendo da espécie de fungo empregada, houve uma percentagem variada de remoção. Algumas espécies possibilitaram uma remoção de até 90% enquanto outras apenas 30%.

### Remediação eletrodialítica

O método de remediação eletrodialítica que emprega uma corrente direta de baixa voltagem como agente de limpeza, é uma combinação de remediação eletrocínética com eletrodialise. O princípio de funcionamento deste método é mostrado na Figura 4.



**Figura 4.** Princípio da remediação eletrolítica. AN= membrana de troca aniônica. CAT = membrana de troca catiônica. Adaptação: Pedersen, 2005.

O material poluído é colocado em um compartimento (compartimento II). Os compartimentos II e III são compartimentos que contêm os eletrodos inertes e onde circulam soluções de eletrólitos. Os compartimentos, onde estão os eletrodos, são separados do material poluído por uma membrana de troca iônica. No lado onde se encontra o ânodo usa-se uma membrana de troca aniônica e no lado onde se encontra o cátodo, usa-se uma membrana catiônica. Quando uma corrente direta é aplicada ao sistema, íons (incluindo íons de metais pesados) irão se mover no campo elétrico de acordo com sua carga. As membranas de troca iônica garantem eficiência no fluxo por não permitir que os íons sejam transportados de um eletrólito para o outro, mas somente da madeira em direção ao eletrólito. O princípio de funcionamento do método de remediação pode ser modificado dependendo do tipo de material a ser remediado (Pedersen *et al.*, 2005).

Alguns parâmetros a serem otimizados neste tipo de processo incluem (Pedersen *et al.*, 2005).

- distância entre os eletrodos;
- densidade de corrente;
- soluções de eletrólitos;
- dimensões das amostras;

- duração do tratamento.

Após a otimização dos referidos parâmetros, uma corrente elétrica de baixa voltagem é aplicada no sistema e, por meio desta, os íons na fase aquosa são forçados a migrar (incluindo metais pesados) para o campo elétrico, cada um em direção ao ânodo ou ao cátodo, dependendo da especiação. Como resultado, os íons são transportados para fora da madeira, indo diretamente para dentro do eletrólito nas unidades coletoras dos eletrodos (Pedersen *et al.*, 2005).

Pedersen *et al.* (2005) empregaram o método acima para remoção de Cu, Cr e As de amostras de madeira tratada com CCA. Antes e após serem submetidos ao processo de remediação, os elementos em estudo foram quantificados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Os resultados obtidos, em termos de eficiência de remoção, mostraram percentagens de Cu, Cr e As na faixa de 88%, 82% e 96%, respectivamente.

## CONCLUSÕES

No Brasil, até o presente momento, pouco interesse foi demonstrado em relação aos resíduos que são gerados após a vida útil de materiais confeccionados com madeira tratada com CCA. Entretanto, trabalhos de grupos diferentes (IPT e PUCRS) comprovaram a toxicidade dos resíduos de madeira tratada comercializada no país. Os estudos realizados por estes grupos seguiram a metodologia padrão de classificação de resíduos sólidos (ABNT 10004), mostrando que esses materiais não podem ser descartados da mesma forma que os demais resíduos, considerados não perigosos. Entretanto, por desconhecimento dos riscos, a maior parte dos usuários/consumidores não utiliza procedimentos adequados para o re-uso e disposição final desses resíduos. Desta forma, espera-se que o país siga a tendência mundial de restringir o uso de preservativos a base principalmente de As e Cr e, adote normas severas de gestão dos resíduos gerados. Além disso, é extremamente necessário o investimento no desenvolvimento de metodologias seguras, economicamente viáveis e rápidas para a remoção dos elementos tóxicos desses resíduos uma vez que, o grande passivo ambiental relacionado aos resíduos existente, tende a

umentar significativamente no futuro devido à substituição mássica dos postes de madeira por postes de concreto.

## AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e a AES Sul - Distribuidora Gaúcha S.A pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Appel, J. S. L.; Terescova, V.; Rodrigues, V. C. B.; Vargas, V. M. F.; Rev. Bras. Toxicol. **2006**, 19(1), 33.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10.004: Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8456: Postes de eucalipto preservado para redes de distribuição de energia elétrica. Rio de Janeiro: ABNT, 1985.
- Chang, Fang-Chih.; Wang, Ya-Nang.; Chen, Pin-Jui.; Ko, Chun-Han.; J. Environ. Manage. **2013**, 122, 42.
- Clausen, C. A.; Int. Biodeterior. Biodegrad. **1996**, 37(1-2), 101.
- Clausen, C. A.; Kartal, S. N.; Muehl, J.; For. Prod. J. **2001**, 51(7-8), 61.
- Conselho Brasileiro de Construção Sustentável, Proposta de correção da Resolução CONAMA 307 referente à reclassificação da madeira industrializada, São Paulo, 2009.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 307: gestão dos resíduos da construção civil. Brasília, 2002.
- Cooper, P. A.; and Associates, 2001. Analysis of consumer lumber waste management options. Final report prepared for Wood Preservation Strategic Options Process, Manufacturers/Treaters Steering Committee and Consumer Waste Lumber Working Group.
- Coudert, L.; Blais, Jean-François.; Mercier, G.; Cooper, P.; Janin, A.; Gastonguay, L.; J. Environ. Manage. **2014**, 132, 197.
- Cruz, M. A. O.; Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, 2011.

13. Ferrarini, S. F.; dos Santos, H. S.; Miranda, L. G.; Azevedo, C. M. N.; Pires, M.; Maia, S. M.; Quím. Nova. **2012**, 35, 1767.
14. Ferrarini, S. F.; Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, 2012.
15. Hamula, C.; Wang, Z.; Zhang, H.; Kwon, E.; Li, X. F.; Gabos, S.; Le, X. C.; Environ. Health Perspect. **2006**, 114(3), 460.
16. Helsen, L.; Van den Bulk, E.; Environ. Pollut. (Oxford, U. K.). **2005**, 134(2), 301.
17. Hemond, H. E.; Solo-Gabriele, H. M.; Risk Analysis. **2004**, 24(1), 51.
18. Hirata, T.; Inoue, M.; Fukui, Y.; Wood Sci. Technol. **1993**, 27(1), 35.
19. <http://www.chartherm.com/english/chartherm/index.html>, acessada em Outubro 2013.
20. <http://www.tclmouros.com.br>, acessada em Janeiro 2014.
21. <http://www.twbrazil.com.br/artigostecnicos.php>, acessada em Fevereiro 2014.
22. Humar, M.; Pohleven, F.; Sentjere, M.; Wood Science Technology. **2004**, 37(6), 463.
23. Isosaari, P.; Marjavaara, P.; Lehmus, E.; J. Hazard. Mater. **2010**, 182, 869.
24. Jang, Y. C.; Townsend, T. G.; Ward, M.; Bitton, G.; Bull. Environ. Contam. Toxicol. **2002**, 69(6), 808.
25. Janin, A.; Blais, J. F.; Mercier, G.; Drogui, P.; J. Hazard. Mater. **2009a**, 169(1), 136.
26. Janin, A.; Blais, Jean-François.; M.ASCE.; Mercier, G.; Drogui, P.; Kervella, H.; J. Environ. Eng. **2012c**, 138, 200.
27. Janin, A.; Blais, Jean-François.; Mercier, G.; Drogui, P. J. Hazard. Mater. **2009c**, 169, 1099.
28. Janin, A.; Coudert, L.; Blais, Jean-François.; Mercier, G.; Cooper, P.; Gastonguay, L.; Morris, P. Sep. Purif. Technol. **2012a**, 85, 90.
29. Janin, A.; Coudert, L.; Riche, P.; Mercier, G.; Cooper, P.; Blais, Jean-François.; J. Hazard. Mater. **2011**, 186, 1880.
30. Janin, A.; Riche, P.; Blais, Jean-François.; Mercier, G.; Cooper, P.; Morris, P.; Environ. Technol. **2012b**, 33(18), 2111.
31. Janin, A.; Zaviska, F.; Drogui, P.; Blais, Jean-François.; Mercier, G. Hydrometallurgy. **2009b**, 96, 318.
32. Kakitani, T.; Hata, T.; Kajimoto, T.; Ymamura, Y. J.; Environ. Qual. **2006**, 35(3), 912.
33. Kartal, S. N.; Imamura, Y.; Bioresour. Technol. **2005**, 96(3), 389.
34. Kartal, S. N.; Katsumata, N.; Imamura, Y.; For. Prod. J. **2006**, 56(9), 33.
35. Kartal, S. N.; Kose, C.; Holz Roh- Werkst. (1937-2008). **2003**, 61(5), 382.
36. Kartal, S. N.; Waste Manage. (Oxford, U. K.). **2003**, 23(6), 537.
37. Kin, Y. S.; Kin, Singh, A. P.; Iawa Journal. **2000**, 21(2), 135.
38. Kwon, E.; Zhang, H.; Wang, Z.; Lu, X.; Jhangri, G. S.; Fok, N.; Gabos, S.; Li, X. F.; Le, X. C.; Environ. Health Perspect. **2004**, 112(14), 1375.
39. Lelis, A. T. Biodeterioração de madeiras em edificações. Instituto de Pesquisa Tecnológica, IPT: São Paulo, 2001.
40. Lepage, E. Informativo Técnico: destinação final de madeira tratada com CCA. São Paulo, 2010. Disponível em: <http://www.montana.com.br/Comunicacao/Publicacoes/Informativo-Tecnico>. Acesso Maio 2014.
41. Lepage, E. S. Manual de Preservação de Madeiras: Vol. I e II. IPT – Divisão de Madeiras: São Paulo, 1986.
42. Moghaddam, A. H.; Mulligan, C. N.; Waste Manage. **2008**, 28(3), 628.
43. Moreschi, J. C.; Rocha, M. P.; Borges, C. C.; Carvalho, R. C.; Revista da Madeira. **2002**, 68, (ano 12).
44. Papassiopi, N.; Tambouris, S.; Kontropoulos, A.; Water, Air, Soil Pollut. **1999**, 109(1), 1.
45. Pedersen, A. J.; Kristensen, I. V.; Ottosen, L. M.; Ribeiro, A. B.; Villumsen, A.; Eng. Geol. (Amsterdam, Neth.). **2005**, 77(3-4), 331.
46. Reed, K.; Jimenez, M.; Freeman, N. C. G.; Lioy, P. J.; J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol. **1999**, 9(5), 513.
47. Shiau, R. J.; Smith, R. L.; Avellar, B.; Wood Sci. Technol. **2000**, 34(5), 377.
48. Sierra-Alvarez, R.; Waste Manage. (Oxford, U. K.). **2009**, 29(6), 1885.
49. Silva, G. A.; Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil, 2008.
50. Silva, J. C.; Revista da Madeira. **2006**, 16 (ano 100).
51. Solo-Gabriele, H. M.; Townsend, T.; Waste Manage. Res. **1999**, 17(5), 378.
52. Thomas, R. A. P.; Lawlor, K.; Bailey, M.; Macaskie, L. E.; Appl. Environ. Microbiol. **1998**, 64(4), 1319.
53. Vidor, F. L. R.; Dissertação de Mestrado,

Pontifícia Universidade Católica do Rio  
Grande do Sul, Brasil, 2003.  
54. Wasay, S. A.; Wasay, S.; Barrington, S.

Tokunaga.; Water, Air, Soil Pollut. **2001**,  
127(1-4), 301.



## LUMINÁRIA “LAVA-LUZ”: UMA PROPOSTA PEDAGÓGICA PARA O ENSINO DE CIÊNCIAS



### “LAVA-LUZ” LUMINAIRE: A PEDAGOGICAL PROPOSAL FOR SCIENCE TEACHING

SILVA, Cleydivan Cunha<sup>1</sup>; DA SILVA, José Ailton Costa <sup>1</sup>; COSTA, Maurício Bezerra<sup>1</sup>; DE  
CARVALHO, Rusbene Bruno Fonseca<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual do Maranhão – UEMA, Centro de Educação, Ciências Exatas e Naturais  
Programa Darcy Ribeiro – PDR, Coelho Neto - MA, Brasil.

\* Autor correspondente  
e-mail: [kleydivan@gmail.com](mailto:kleydivan@gmail.com)

Received 25 September 2014; received in revised form 11 December 2014; accepted 14 December 2014

## RESUMO

Ensinar e aprender ciências são grandes desafios que requerem meios como recursos didáticos, audiovisuais, aulas expositivas, aulas de campo, entre outros. Para melhorar as aulas de ciências no ensino fundamental, é necessário que professores recebam melhores condições de trabalho e assim possam se empenhar em aulas dinâmicas que proporcionem facilitar a compreensão do aluno, levando-o a interagir como meio. Nesse contexto, nosso estudo tem como objetivo avaliar e observar, a participação, o estímulo e o conhecimento adquirido pelos alunos por meio de uma proposta pedagógica, podendo assim discutir como o ensino de ciências esta sendo desenvolvida em uma escola de rede municipal da cidade de Coelho Neto no Maranhão, bem como caracterizar o professor e a turma onde o estudo foi realizado. A pesquisa foi dividida em três etapas: levantamento de dados relacionados às características da escola, perfil dos professores e dos alunos, aula teórica expositiva e dialogada, e por fim, a atividade experimental. Os resultados revelam que a atividade experimental estimulou à assimilação de conteúdos, a criatividade, a participação, aprimorando a capacidade de observação e registro de informações, os fazendo propor hipóteses e questionamento sobre os fenômenos envolvidos no experimento.

**Palavras chaves:** Recurso didático, Ensino, Atividades experimentais.

## ABSTRACT

Teaching and learning of sciences are huge challenges that require means such as didactic resources, audiovisual, expositive classes, field classes and so forth. To improve science classes in elementary school, it is necessary that teachers receive better working conditions and so can engage in dynamic classes that provide facilitate student understanding, leading him to interact as a means. In this context, our study aimed to evaluate and observe participation, stimulus and acquired knowledge by students through a new pedagogical proposal, enabling the discussion of how the teaching of sciences is being developed in a public municipal school from Coelho Neto, Maranhão, as well as characterize the teacher and the class where the study was conducted. Our study was divided in three steps: study of data regarding characteristics of the school, profile of students and teachers, then theoretical exposition and dialogue lectures, and finally the experimental activity. The results show that the experimental activity stimulated the understanding of content, creativity, participation, improving the capacity of observation and register of information, leading them to propose hypothesis and questions about the phenomena involved in the experiment.

**Keywords:** Didactic resources, Teaching, Experimental activities.

## INTRODUÇÃO

Uma das maiores dificuldades no ensino fundamental e médio é a falta de disciplina e educação dos alunos com relação a aulas ministradas, seja qual for à disciplina. Uma alternativa para motivar e a atrai-los para as aulas é a dinamização, e apesar do professor estar ciente dessa importância muitos ainda prende-se a aulas tradicionais, porém, insegurança, falta de apoio e infraestrutura das escolas são as principais dificuldades apresentadas aos professores na busca de uma melhor didática de ensino (ANDRADE; MASSABNI, 2011).

Atualmente tem se pesquisado muito sobre novas metodologias que visem incentivar os alunos a buscar conhecimento (MARCOS; SILVA, 2010; CASTRO; COSTA, 2011; JOAQUIM, CAMACHO; 2014; COSTA; PINHEIRO, 2014), e a experimentação é uma forma de atrai-los para as aulas de ciências, articulando sempre teoria e prática (GIORDAN, 1999; CARVALHO, 2011; LIMA; SILVA, 2013; SILVA *et al.*, 2014).

Porém, muitas escolas ainda não possuem infraestrutura que permita uso da experimentação no ensino de ciências, a grande maioria não possui laboratórios adequados e muito menos reagentes necessários para a elaboração desses experimentos (RAMOS; ROSA, 2008; CUNHA, 2012; ANDRADE; MASSABNI, 2011). No entanto, o ensino de ciências nos oferece um vasto campo de opções, podendo realizar experimentos de baixo custo e fácil acesso, empregando materiais presentes no cotidiano, sem prejudicar os objetivos e metas da aprendizagem (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2010).

Assim, ensinar e aprender ciências tornam-se grandes desafios que requerem estratégias correspondentes como recursos didáticos, audiovisuais, aulas expositivas, aulas de campo, feira de ciências, entre outros. Mediante isso, Golomambek (2004) ressalta que, a única forma de aprender ciências é fazendo-a, quer dizer que a sala de aula tanto de alunos de ensino fundamental como dos institutos de formação docente pode e deve transformar-se em um âmbito ativo de geração de conhecimento, afastado da mera repetição formalística e apoiado na experimentação e indagação constantes.

A ideia de experimentação está presente na história da humanidade. Desde os primeiros homens até os nossos dias, tudo começa de um pensamento, de uma necessidade. Depois vêm as tentativas, os erros e os acertos até acontecer o fato concreto. A ciência tem evoluído a tal ponto que traz inúmeras facilidades à vida diária, tendo em vista que, em quase todos os campos da atividade humana, existe a participação efetiva da comunidade científica (CRUZ, 2009).

As lâmpadas de lava são objetos que fazem parte da cultura pop dos anos de 1970 e são associadas a hippies e ao psicodelismo da época. Quando as lâmpadas de lava apareceram pela primeira vez, nos anos 70, elas estavam presentes em dormitórios de colégios e em quartos de adolescentes ao redor do mundo (DOMINGOS, 2012).

Em alguns países, como Inglaterra e Estados Unidos, estas lâmpadas se tornaram um ícone da cultura popular, depois de todos esses anos, as pessoas ainda compram estas lâmpadas e os fabricantes oferecem centenas de opções de design. As lâmpadas de lava são dispositivo bastante simples, baseado em princípios científicos básicos, composto de poucos componentes. Elas possuem compostos que forma as "bolhas" flutuantes, clássico exemplo de compostos imersíveis em água e óleo (DOMINGOS, 2012).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar e observar, a participação, o estímulo e o conhecimento adquirido pelos alunos por meio de uma proposta pedagógica, podendo assim discutir como o ensino de ciências esta sendo desenvolvida em uma escola de rede municipal da cidade de Coelho Neto no Maranhão, bem como caracterizar o professor e a turma onde o estudo foi realizado.

## METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida em uma instituição de ensino da rede pública, localizada no centro da cidade de Coelho Neto, Maranhão. A realização desse trabalho foi dividida em três etapas. Inicialmente, na primeira etapa foi realizado um levantamento de dados relacionados às características da escola, perfil dos professores (Tabela 1) e alunos. O trabalho de coleta de dados contribui-o para a identificação dos participantes da pesquisa.



Foi utilizado como instrumento de pesquisa um questionário abrangendo questões abertas. Nesse contexto, Chaer, Denis e Ribeiro (2011), afirmam que as perguntas abertas trazem a vantagem de não haver influência das respostas pré-estabelecidas pelo pesquisador, pois o informante escreverá aquilo que lhe vier à mente. Pois as perguntas fechadas não permitem que o sujeito/informantes expresse suas ideias ou opiniões porque as perguntas são pré-definidas e restringe a liberdade às respostas (BOAVENTURA, 2004).

**Tabela 1.** Questionário aplicado ao docente responsável pela disciplina de ciências da instituição.

PERGUNTAS	PONTOS ABORDADOS
1. Idade 2. Sexo 3. Reside em que zona?	<b>Perfil da turma</b>
4. Sua formação? 5. Quanto tempo atua como professor? 6. Ministra aulas em quais turmas?	<b>Perfil do professor</b>
7. Quais recursos são utilizados nas suas aulas? 8. Como você descreve o método de ensino que você utiliza em sala?	<b>Recursos e metodologia</b>
9. Você faz uso de atividades experimentais em sua disciplina? 10. Há incentivo a aulas práticas? 11. Como melhorar a aulas de ciências?	<b>Atividades Experimentais</b>

Na segunda etapa para melhor correlacionar a teoria ao experimento foi ministrada uma aula expositiva e dialogada abordando os conteúdos: densidade, misturas e reações químicas, apresentando exemplos de experimentos simples e pequenos vídeos, tornado a aula mais dinâmica e de melhor compreensão. Na realização da aula foi utilizado como recurso, o data show, ferramenta que até então era pouca utilizada, é interessante que essa ferramenta acabou por despertar ainda mais a atenção e o interesse dos alunos.

Na terceira e última etapa, foi realizada a atividade experimental intitulada “Lâmpada lava-

luz”, envolvendo os conteúdos abordados anteriormente. Na realização do experimento foram utilizados materiais facilmente encontrados no dia a dia, tais como: garrafa de vidro transparente e vazia, óleo de cozinha, água, corante alimentar, comprimido efervescente.

É válido ressaltar que os alunos foram avaliados constantemente com relação à participação e colaboração com a aula experimental.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1. Caracterizações da turma

A pesquisa foi realizada na turma do nono ano do ensino fundamental no turno vespertino, em que a faixa etária dos alunos participantes da pesquisa variava entre quatorze e dezoito anos, onde foi constatado que dos vinte e dois alunos matriculados, apenas dezessete alunos frequentam regularmente as aulas, sendo onze são do sexo masculino e seis do sexo feminino e destes, 24% residem na zona rural e 76% na zona cidade.

Esses números podem representar a realidade e a estrutura do ensino na zona rural, pois esse não se encontra estruturado e organizado, e não atende totalmente a demanda de alunos na região. A ausência de uma boa infraestrutura das escolas rurais no município faz com que esses alunos acabem por migrar para escolas na cidade, consideradas de melhor qualidade, deixando assim em segundo plano a vida no campo e partindo em buscar de novas formas de conhecimentos (REIS NETO, 2005; CUNHA, 2012).

### 2. Caracterização do professor

O professor responsável pela turma ao qual a pesquisa foi desenvolvida é formado em licenciatura plena em matemática e física, possui especialização em estatísticas e atualmente está cursando Direito, ele leciona a quinze anos, ministrando a disciplinas de ciências e matemática no sexto ao ano do ensino fundamental.

Com o objetivo de conhecer os recursos e a metodologia utilizada pelo professor, questionou-se sobre “Quais recursos são utilizados nas suas aulas?” e “Como você descreve o método de ensino que você utiliza em sala?”. O professor apresentou as seguintes respostas,



*Meu método de ensino utilizado nas aulas é bem dinâmico e vários livros e revistas são utilizados para elaborar as aulas.*

*Em minhas aulas uso os seguintes recursos, giz, quadro acrílico, data show, retro-projetor, luneta e diversos materiais para experimentos científicos.*

As respostas do professor descrevem bem a melhor maneira de conciliar aulas de ciências com atividades experimentais, demonstrando utilizar-se de vários recursos, porém na prática isso não acontece.

Em conversas informais com os alunos da turma que foi desenvolvida a pesquisa, os mesmos alegaram nunca terem participado de aulas experimentais ou qualquer outra atividade prática que difere da aula tradicional. Diante desses comentários vimos à importância da nossa proposta pedagógica ser aplicada nessa escola.

Machado e Mol (2008) salientam que a experimentação exerce um papel importante no ensino-aprendizagem, nessa perspectiva, analisou-se a visão do professor sobre as atividades experimentais através das seguintes perguntas, “Você faz uso de atividades experimentais em sua disciplina?”.

*Sim, poucas, mas essas seguem os conteúdos e eles são avaliados com sua participação e empenho nas atividades experimentais.*

“Há incentivo na realização de aulas práticas?” e “Como melhorar a aulas de ciências?”.

*Já que há pouco incentivo, para melhorar seria necessário o investimento em recursos para a construção de um laboratório na própria escola, com microscópios, vidrarias, entre outros, tornando assim, as aulas mais dinâmicas, colocando o aluno em contato com a natureza e os fenômenos que fazem parte dela.*

O desenvolvimento de aulas experimentais é um grande desafio para os professores tendo em vista que na grande maioria das vezes não existe incentivo e muito menos estrutura para a realização de experimentos ou de qualquer outra atividade prática (ANDRADE; MAS-SABNI, 2011), porém existem diversas maneiras de diversificar as aulas, podendo conciliar materi-

ais recicláveis com algumas atividades experimentais, utilizar aulas de campo, feiras de ciências e a criação de projetos que mobilize até mesmo professores de outras disciplinas.

Infelizmente, seja por falta de interesse, por pressa, seja pela correria do dia a dia ou até mesmo por priorizar sua qualificação, muitos professores acabam por “ensinar” de qualquer forma e de qualquer jeito, prejudicando todo o processo de ensino-aprendizagem.

### **3. Aplicações da proposta**

#### **3.1 Desenvolvendo a aula teórica**

No decorrer da aula foi observada as dificuldades dos discentes com os termos abordados, pois segundo eles, eram conteúdos bem complexos e que não chamava a atenção para os conteúdos expostos, dificultando assim a assimilação.

Segundo Gagliardi (1988), os conceitos de mistura, substância simples, substância composta, e elemento químico são considerados estruturantes em química. Sendo esses conteúdos abordados no início do ano letivo na disciplina de ciências, acredita-se que não seria encontrado tanta dificuldade. É importante destacar que todos esses conteúdos podem ser encontrados facilmente no livro didático entregue aos mesmos no início do ano.

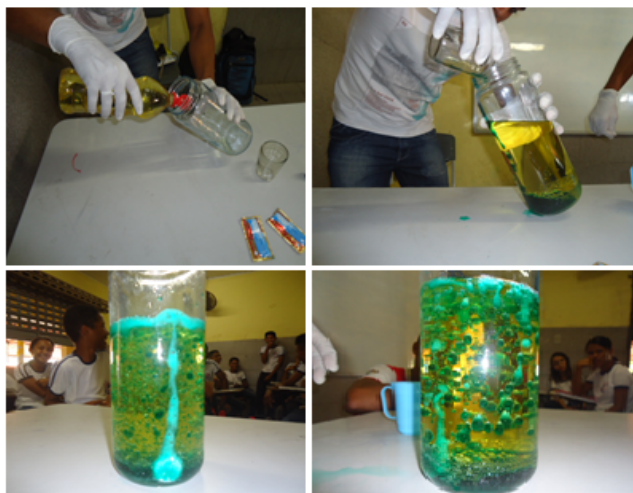
#### **3.2 Realização do experimento**

Percebeu-se a necessidade da realização da atividade experimental após o término da aula teórica, pois os alunos pouco questionaram e participaram timidamente. De acordo com Cruz (2009), para realizar aulas experimentais, precisamos planejar, antecipadamente, como a atividade será proposta, verificar todo o material que será utilizado, qual o melhor arranjo físico e qual a disposição dos alunos para tal experimento seja desenvolvido.

Dentro desse contexto, realizou-se a proposta pedagógica e na realização da atividade (Figura 1), foi colocado o óleo vegetal em uma garrafa de vidro transparente, até cerca de um quinto de sua altura. A partir daí misturou a água com o óleo até a formação de uma substância de duas fases, e em seguida o comprimido efervescente foi inserido na solução para que esse desse o efeito de uma luminária de lava. Embora os componentes da lâmpada de lava comercial se-

jam patenteados, obtemos o mesmo efeito de forma bem mais simples.

No experimento, para a segurança dos alunos, optou-se por uma atividade demonstrativa, pois de acordo com Araújo e Abib (2003), os alunos apenas observam os fenômenos que são apresentados no experimento enquanto o professor é o responsável por realizar toda a atividade.



**Figura 1.** Realização do experimento em sala de aula.

Observou-se através da participação dos alunos que a atividade motivou e despertou a atenção, estimulou a criatividade, aprimorando a capacidade de observação e registro de informações, os fazendo propor hipóteses e questionamento sobre o fenômeno envolvido no experimento. Dentre esses questionamentos, podemos citar como exemplo,

*Por que o corante verde e o óleo não se misturam?*

*Por que o óleo ficou na parte de cima e não na de baixo?*

*Por que o comprimido efervescente não faz bolinha em contato com o óleo?*

Por meio das discussões criadas a partir dos questionamentos levantados pelos os alunos foi possível verificar que é necessário utilizar novas metodologias, objetivando melhorar a assimilação dos conteúdos expostos na aula teórica, e nossa perspectiva, nossa proposta pedagógica da atividade experimental luminária "lava-luz" mostrou ser um ótimo exemplo para trabalhar conteúdos relacionados mistura, substância simples, substância composta, reações química, entre outros.

## CONCLUSÃO

A atividade experimental realizada mostrou ser uma alternativa simples e viável para o ensino de ciências, podendo ser realizada mesmo em instituições que não apresentem infraestrutura adequada para realização de experimentos. Tal experiência vivenciada pelos alunos possibilitou uma reflexão crítica do conhecimento científico possibilitando interagir, e levantar questões e ideais.

É válido ressaltar que o professor tem papel fundamental no desenvolvimento dessas atividades, devendo sempre estimular os alunos a explorarem suas ideias e opiniões para explicar fenômenos apresentados nas atividades. Nesse contexto, surgiu a necessidade da criação de laboratórios de ensino nas escolas da rede pública, seja ele fixo ou móvel, para que mais atividades sejam realizadas, transformando o aluno em sujeito ativo no processo de ensino-aprendizagem.

## AGRADECIMENTOS

Ao Programa Darcy Ribeiro da Universidade Estadual do Maranhão (UEMA).

## REFERÊNCIAS:

1. Agostinho, E. C.; Geglio, P. C. Resumo do XII Encontro de Iniciação à Docência UFPB-PRG, João Pessoa, Paraíba, Brasil. **2010**.
2. Andrade, M. L.; Massabni, V. G. Ciênc. educ. , **2011**, 17(4), 835.
3. Araújo, M. S. T.; Abib, M. L. S. Rev. Bras. Ens. Fis. **2003**, 25(2), 176.
4. Assumpcao, M. H. M. T.; Freitas, K. H. G.; Souza, F. S.; Fatibello-Filho, O. Eclat. Quím. **2010**, 35(4), 133.
5. Boaventura, E. M. Metodologia da Pesquisa: monografia, dissertação e tese. São Paulo: Atlas, **2004**.
6. Carvalho, R. B. F. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Piauí, Brasil, **2011**.
7. Castro, B. J.; Costa, P. C. F. Rev. electrón. investig. educ. cienc. **2011**, 6(2) 25.
8. Chaer, G.; Diniz, R. R. P.; Ribeiro, E. A. Evidência. **2011**, 7(7), 251.
9. Costa, J. M.; Pinheiro, N. A. M. Rev.

- SBEM RS. **2014**, 1(15), 6.
10. Cruz, J. B. Laboratórios. Brasília: Universidade de Brasília, **2009**.
  11. Cunha, R. ComCiência. **2012**, 135, 0.
  12. Domingos, G. 2012. Disponível em: <<http://georgequimica.blogspot.com.br>>. Acesso em 24 de abril de 2014.
  13. Fracalanza, H; Amaral, I. A.; Gouveia, M. S. F. O ensino de ciências no primeiro grau. São Paulo: Atual, **1986**.
  14. Gagliardi, R. Como utilizar la historia de las ciencias em la enseñanza de las ciencias. Rev. electrón. enseñ. cienc. **1988**, 6(3), 291-296.
  15. Giordan, M. Quím. Nova Esc., **1999**, 10, 43.
  16. Golombek, D. A. Aprender e ensinar Ciências: do laboratório à sala de aula e vice-versa. 2<sup>a</sup> ed. Sangari do Brasil: Fundação Santillana, **2009**.
  17. Guimarães, S. S. M.; Favetta, L. R. A. EccoS – Rev. Cient. **2013**, 31, 181.
  18. Joaquim, F, L.; Camacho, A. C. L. F. JNUOL. **2014**, 8(4), 1081.
  19. Krasilchik, M. O professor e o currículo de Ciências. São Paulo: EPU/EDUSP, **1987**.
  20. Lima, D. S.; Silva, C. C. Itinerarius Reflections. **2013**, 2(15), 1.
  21. Maia, R. Programa Completo de Matérias. São Paulo: DCL, **2004**.
  22. Machado, P. F. L; Mól, G. S. Quím. Nova Esc. **2007**, 27, 57.
  23. Marques, F. F.; Silva, K. C. Rev. Igapó. **2010**, 1(1), 1.
  24. Ramos, L. B. C.; Rosa, P. R. S. Experiencia em ensino de ciências. **2008**, 13(3), 299.
  25. Reis Neto, A. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, Brasil, **2005**.
  26. Silva, G. S.; Braibante, M E. F.; Braibante, H. T. S.; Pazinato, M. S.; Trevisan, M. C. Ciênc. educ. **2014**, 20(2), 481.



## ACREDITAÇÃO DO ENSAIO DE IMPACTO CHARPY: ESTUDO DE CASO NO LAMEF



### CHARPY IMPACT TESTING ACCREDITATION: LAMEF CASE STUDY

FABRICIO, Daniel Antonio Kapper<sup>1\*</sup>; COSTA, Vagner Machado<sup>2</sup>; MENDES, Etiene Benini<sup>3</sup>; REGULY, Afonso<sup>4</sup>; STROHAECKER, Telmo Roberto<sup>5</sup>

<sup>1,2,3,4,5</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Laboratório de Metalurgia Física.  
Av. Osvaldo Aranha, 99/610, CEP 90035-190, Porto Alegre – RS, Brasil  
(fone: +55 51 3308 4251; fax: +55 51 3308 3988)

\* Autor correspondente  
e-mail: [danielkapper@gmail.com](mailto:danielkapper@gmail.com)

Received 19 December 2014; received in revised form 5 January 2015; accepted 10 January 2015

### RESUMO

O ensaio de impacto permite avaliar a energia absorvida por um corpo de prova padronizado de acordo com as normas ASTM E23 e ASTM E2298. O presente trabalho tem como objetivo relatar a adequação do Sistema de Gestão da Qualidade do Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da UFRGS para a acreditação do ensaio de impacto em corpos de prova do tipo Charpy. Foi realizada uma análise dos requisitos gerenciais e técnicos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 visando identificar quais eram os pontos que necessitavam adequação. Além disso, o ensaio foi submetido a uma auditoria externa que apontou algumas não conformidades. Após a realização das ações necessárias, o ensaio foi acreditado com sucesso, passando a fazer parte do escopo do LAMEF.

**Palavras-chave:** ABNT NBR ISO/IEC 17025; Sistema de Gestão da Qualidade; Laboratório de Ensaios; Ensaio de Impacto.

### ABSTRACT

The impact test evaluates the energy absorbed by a standardized test specimen in accordance with ASTM E2298 and ASTM E23 standards. This study aims to report the adequacy of the Quality Management System of Physical Metallurgy Laboratory (LAMEF) of UFRGS for the accreditation of the test impact on the Charpy type specimens. An analysis of ISO/IEC 17025 managerial and technical requirements has been performed to identify which points required adjustment. In addition, an external audit was executed, pointing some nonconformities. After performing the necessary actions, the impact test has been successfully accredited, being included in the LAMEF scope.

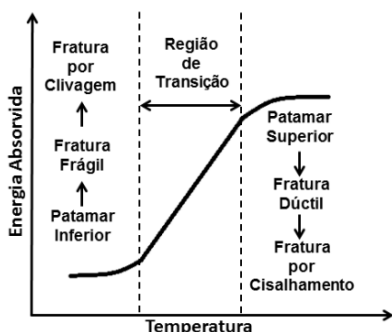
**Keywords:** ISO/IEC 17025; Quality Management System; Testing Laboratory; Impact Testing.

### INTRODUÇÃO

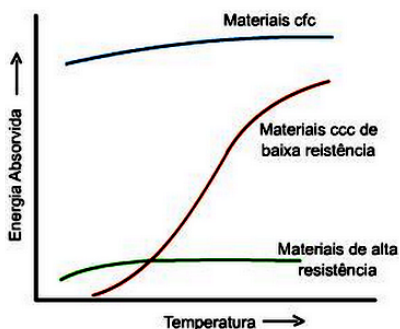
O ensaio de impacto é um ensaio dinâmico utilizado para análise do comportamento de fratura de materiais. Esse ensaio fornece a energia necessária para fraturar uma amostra padronizada de acordo com as normas ASTM E23 e BS EN ISO 148-1. Entretanto, deve ser enfatizado que a energia de impacto absorvida pelo corpo de prova fornece

uma informação qualitativa de tenacidade à fratura, sendo que seus resultados podem ser somente comparados entre si ou com um valor determinado em uma especificação. Uma das principais funções do ensaio de impacto Charpy está em determinar se um material apresenta ou não uma transição dúctil-frágil com a variação da temperatura de ensaio e, caso isso ocorra, qual a faixa de temperatura que acontece este fenômeno (GARCIA *et al.*, 2012). As Figuras 1 e

2 apresentam exemplos de curvas de transição dúctil-frágil obtidas com a realização do ensaio Charpy.



**Figura 1.** Curva típica de um material que apresenta uma transição dúctil-frágil significativa  
Fonte: CIMM (2014).



**Figura 2.** Comportamento de diferentes materiais submetidos ao ensaio de impacto  
Fonte: CIMM (2014).

A implantação de sistemas de gestão em ambiente laboratorial traz inúmeros benefícios, tais como: garantia da qualidade dos resultados e rastreabilidade das medições; aumento do número de serviços prestados e da satisfação dos clientes; melhoria da eficácia do laboratório, facilitando o trabalho e a integração de novos membros e a conscientização do pessoal; melhoria das atividades de pesquisa; aumento da qualificação da equipe de trabalho (ABDEL-FATAH, 2010; GROCHAU *et al.*, 2010; RODIMA *et al.*, 2005; ZAPATA-GARCIA *et al.*, 2007).

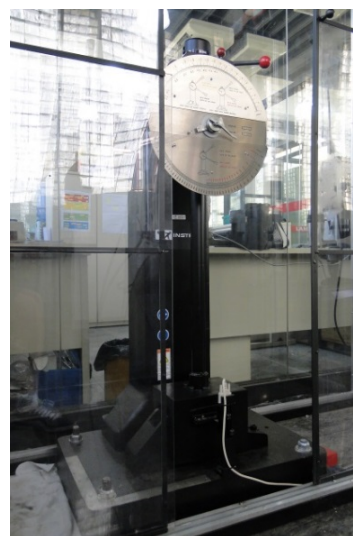
A norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 especifica requisitos gerais para a competência em realizar ensaios e/ou calibrações, cobrindo métodos normalizados, não normalizados e métodos desenvolvidos pelo próprio laboratório

(ABNT, 2005). A acreditação de ensaios e/ou calibrações de laboratórios que prestam esses serviços requer que o laboratório tenha um sistema de gestão implantado para todos os ensaios/calibrações de seu escopo, atendendo também a uma série de requisitos técnicos.

O Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) é acreditado desde 2010 na execução de ensaios mecânicos metalúrgicos. Em 2013, ocorreu um processo de aumento de escopo de acreditação, passando o LAMEF a ser acreditado, também, no ensaio de impacto Charpy. Nesse contexto, o objetivo do trabalho é descrever o processo de adequação do Sistema de Gestão da Qualidade do LAMEF para a acreditação do ensaio de impacto em corpos de prova do tipo Charpy, assim como as não conformidades encontradas e as ações corretivas tomadas até a consolidação do aumento de escopo.

## MATERIAL E MÉTODOS

O laboratório possui um equipamento para ensaio de impacto Charpy da marca Instron modelo SI-1D3 com capacidade de 400 J e velocidade de impacto do pêndulo igual a 5,19 m/s (Figura 3). A leitura da energia absorvida é através de escala analógica.

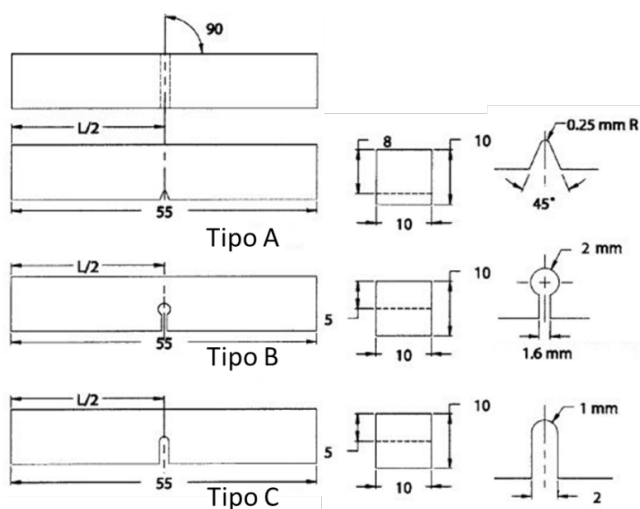


**Figura 3.** Equipamento utilizado para ensaio de impacto Charpy

Os corpos de prova utilizados para o ensaio de impacto Charpy devem ser retirados do material conforme a especificação de



aplicação, tendo suas dimensões padronizadas pelas normas ASTM E23 e BS EN ISO 148-1. A Figura 4 apresenta as dimensões padronizadas pelas normas e os 3 tipos de entalhes possíveis, sendo o entalhe do tipo A o mais utilizado.



**Figura 4.** Tipos de corpos de prova para ensaio de impacto Charpy  
Fonte: ASTM (2007).

As etapas seguidas no processo para inclusão do ensaio de impacto no escopo de acreditação são apresentadas na Figura 5. A Adequação Gerencial e a Adequação Técnica consistiram em adaptar-se aos requisitos do item 4 e 5 da ABNT NBR ISO/IEC 17025, focando no ensaio de impacto Charpy. Após essa adequação inicial, o LAMEF passou por Auditoria Externa pela Coordenação Geral de Acreditação (Cgcre) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) para o aumento de escopo e identificação de não conformidades, em agosto de 2013. Para cada não conformidade encontrada, foi realizada investigação de causa, utilizando-se o método dos 5 porquês (CYGER *et al.*, 2014), para tomada de Ações Corretivas. Após a tomada de tais ações, foram enviadas evidências das mesmas para a Cgcre em um prazo de 90 dias após a auditoria.



**Figura 5.** Etapas de trabalho

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A aplicação de cada uma das etapas descritas na Figura 5 é apresentada nas subseções a seguir.

### Adequação Gerencial

Com um Sistema de Gestão da Qualidade implementado desde 2008 e acreditado pela Cgcre/Inmetro desde 2010, as adequações necessárias em termos gerenciais foram pequenas. O Manual da Qualidade tem como escopo “Ensaio Mecânicos”, não sendo necessária assim nenhuma alteração, já que o Ensaio de Charpy está inserido neste contexto.

O procedimento técnico e os formulários específicos criados foram inseridos na Lista Mestra e disponibilizados para uso no *software* de controle de documentos utilizados pelo laboratório.

O ensaio foi acompanhado e avaliado durante o processo de Auditoria Interna. O Relatório gerado foi encaminhado à Cgcre/Inmetro para análise junto com os demais documentos necessários para a extensão de escopo. Portanto, em termos de adequações gerenciais foi necessário fazer poucas mudanças no Sistema.

### Adequação Técnica

Para operação do equipamento, foi elaborado um procedimento interno baseado na norma ASTM E23. O procedimento descreve passo a passo como realizar o ensaio de impacto e os respectivos cuidados para realização dos ensaios.

Ao receber as amostras de Charpy, as mesmas são identificadas pelo número de solicitação interna e dígito com identificação unívoca nas duas extremidades da amostra. Após a ruptura, as partes rompidas são unidas e armazenadas por pelo menos 30 dias.

Foram registradas através de declaração do coordenador técnico do Laboratório as pessoas capacitadas e autorizadas para a execução do ensaio de impacto.

Antes da realização dos ensaios, os corpos de prova têm seus entalhes medidos em um projetor de perfil e registrados em um formulário de ensaio. Neste formulário também

são registradas as dimensões de espessura e largura das amostras, com o objetivo de certificar que as dimensões estão de acordo com o dimensional informado pela norma, além de registrar outras informações adicionais, tais como: orientação de retirada dos corpos de prova, temperatura de ensaio, tipo de material e energia absorvida no ensaio para cada amostra.

O equipamento onde o ensaio é executado (Figura 3) recebeu uma identificação e seus dados foram registrados em um Sistema de Gerenciamento de Equipamentos. Para garantir a rastreabilidade das medições realizadas, a máquina de ensaios é calibrada periodicamente.

Para atender ao requisito relacionado à incerteza de medição, foi elaborada uma planilha eletrônica (Figura 6) segundo os passos do Guia para Expressão da Incerteza de Medição (JCGM, 2008). Como a leitura da energia absorvida é direta e analógica, foram consideradas como fontes de incerteza a resolução do equipamento, o desvio padrão de repetitividade entre as amostras e a incerteza herdada do certificado de calibração.

#### **Auditoria Externa**

Em agosto de 2013, o LAMEF passou por auditoria pela Cgcre/Inmetro. Foram relatadas as não conformidades descritas na Tabela 1.

#### **Ações Corretivas**

Foi realizada investigação da causa raiz das não conformidades, para a tomada de ações corretivas. No caso da não conformidade número 01, a ação tomada foi elaborar um documento com uma tabela comparativa entre a incerteza de medição dos equipamentos (incluindo a máquina de impacto) e as normas de ensaio correspondentes. No caso da norma ASTM E23, havia exigência de erro máximo de 0,75% no total de perda por atrito, sendo que o equipamento possui erro de 0,422%, estando este valor dentro do critério.

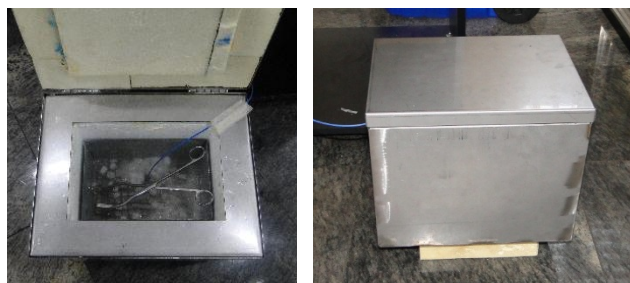
Para a não conformidade 02, não havendo disponibilidade de ensaio de proficiência de impacto após a auditoria, o LAMEF organizou, em parceria com a Rede Metrológica RS, um programa de comparação interlaboratorial para o referido ensaio. Os resultados obtidos pelo LAMEF para o parâmetro energia absorvida foram considerados

satisfatórios.

No caso da não conformidade 03, foi realizada uma comparação intralaboratorial para o ensaio de impacto variando-se o operador. Para análise do resultado, utilizou-se o método do erro normalizado, obtendo-se um resultado satisfatório. Além disso, identificou-se que o procedimento de garantia da qualidade do laboratório não estava claro quanto à necessidade de controle de qualidade para todos ensaios, nem sobre a forma de execução. Assim, o procedimento foi revisado, e realizou-se um treinamento sobre a nova metodologia de monitoramento da qualidade.

Para a não conformidade número 04, o procedimento de ensaio foi revisado, prevendo o método de execução para ensaios a baixa temperatura. Foi realizado, também, treinamento em tal procedimento.

Por fim, para a última não conformidade, foi projetada uma cuba criogênica (Figura 7) para permitir o resfriamento das amostras e a execução de ensaios a baixa temperatura. A aquisição da temperatura é realizada por um medidor de temperatura, o qual passou a ser calibrado para a faixa de -40° C até 120° C.



**Figura 7.** *Cuba criogênica*

#### **CONCLUSÕES:**

O trabalho descreveu o processo de aumento de escopo de acreditação do Laboratório de Metalurgia Física visando abranger o ensaio de impacto em corpos de prova tipo Charpy. Após a realização de adequações gerenciais e técnicas, o LAMEF passou por auditoria externa, na qual foram identificadas não conformidades.

Após a tomada de ações corretivas para eliminar a causa raiz dessas não conformidades, as evidências foram submetidas ao Inmetro. Ao

final, consolidou-se o aumento de escopo do LAMEF, incluindo o ensaio de impacto Charpy, na faixa de temperatura de -40° C até a temperatura ambiente.

#### AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao Eng. Bill Paiva dos Santos e ao Eng. Jefferson Haag pelo auxílio nas atividades relacionadas à acreditação do ensaio de impacto, e à Alta Direção do LAMEF pelo apoio nesse processo.

#### REFERÊNCIAS:

55. Abdel-Fatah, H. T. M. ISO/IEC 17025 accreditation: between the desired gains and the reality. *The Quality Assurance Journal*. **2010**, 13, 21-27.

56. ABNT. NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, **2005**.

57. ASTM. ASTM E23: Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. American Society for Testing and Materials: Pennsylvania, **2007**.

58. CIMM. Temperatura de transição. Disponível em: [www.cimm.com.br/portal/material\\_didatico/65](http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/65)

[80-temperatura-de-transicao](#). Acessada em: 02 setembro **2014**.

59. Cyger, M.; Ducceschi, E.; Barry, K.; Siteanu, L. Determine the Root Cause: 5 Whys. Disponível em: [www.isixsigma.com/tools-templates/cause-effect/determine-root-cause-5-whys](http://www.isixsigma.com/tools-templates/cause-effect/determine-root-cause-5-whys). Acessada em: 04 setembro **2014**.

60. Garcia, A.; Spim, J.; Santos, C. A. Ensaio dos Materiais. 2 ed., LTC: Rio de Janeiro, **2012**.

61. Grochau, I. H.; Ferreira, T. A.; Ferreira, J. P.; Caten, C. S. T. Implementation of a quality management system in university test laboratories: a brief review and new proposals. *Accredit. Qual. Assur.* **2010**, 15, 681–689.

62. JCGM. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), 1st ed. Joint Committee for Guides in Metrology: **2008**.

63. Rodima, A. *et al.* ISO 17025 quality system in a university environment. *Accredit. Qual. Assur.* **2005**, 10, 369-372.

64. Zapata-Garcia, D.; Llauradó, M.; Rauret, G. Experience of implementing ISO 17025 for the accreditation of a university testing laboratory. *Accredit. Qual. Assur.* **2007**, 12, 317-322.

Inc			
n° amostras	Valor nominal	Incerteza	D
0			
Incert herdada [J]			
Resolução [J]	2	1,0000	
Desvio [J]	NA		

**Figura 6.** Planilha de incerteza de medição do ensaio de impacto



**Tabela 1.** Não conformidades da auditoria externa relacionadas ao ensaio de impacto Charpy

<b>Nº</b>	<b>Descrição da não conformidade</b>	<b>Requisito</b>
01	O LAMEF não garante que os equipamentos atendem às especificações da norma pertinente. Evidência: a análise crítica de calibração não inclui a comparação da incerteza relatada nos certificados de calibração com a incerteza especificada nas normas de ensaio	Item 5.5.2 da ABNT NBR ISO/IEC 17025
02	O Laboratório não apresentou evidência de participação satisfatória em ensaio de proficiência nos últimos dois anos em partes significativas do seu escopo do pedido de extensão, apesar da disponibilidade dos mesmos.	Item 9.1.5.1 da NIT-DICLA-026, rev. 08
03	O laboratório não evidenciou dados de controle de qualidade para monitorar os ensaios do escopo, incluindo o ensaio de impacto Charpy.	Item 5.9.1 da ABNT NBR ISO/IEC 17025
04	O procedimento de ensaio GEM PE 013 rev 02 não faz menção ao ensaio de impacto Charpy em baixas temperaturas.	Item 5.4.2 da ABNT NBR ISO/IEC 17025
05	O laboratório não possui equipamentos auxiliares (dispositivos de resfriamento de corpos de provas) para realizar ensaios de impacto Charpy em baixas temperaturas	Item 5.5.1 da ABNT NBR ISO/IEC 17025



## AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON FOSFATO EM RECURSOS HÍDRICOS DE ALGUMAS CIDADES DO LITORAL PARANAENSE



### EVALUATION OF THE CONCENTRATION OF PHOSPHATE ION IN WATER RESOURCES OF SOME CITIES OF PARANAENSE COAST

CUNHA, Ellen Joana Nunes Santos; ROCHA, José Roberto Caetano da\*;

Universidade Estadual do Paraná - Campus Paranaguá, Departamento de Ciências Biológicas, R. Comendador Correia Júnior, 117, CEP 83203-560, Paranaguá - PR, Brasil  
(fone: +55 41 3423 3644; fax: +55 41 3423 1611)

\* *Autor correspondente*  
*e-mail: jose.rocha@unespar.edu.br*

Received 19 November 2014; received in revised form 10 December 2014; accepted 14 December 2014

#### RESUMO

Neste trabalho são apresentados os resultados da concentração do macronutriente fósforo, na forma do íon fosfato. Esses resultados foram obtidos espectrofotometricamente pelo método azul de molibdênio, em amostras de águas de rios retiradas de quatro locais de cidades do litoral Paranaense. Durante os ensaios se percebeu que a concentração, do referido íon, apresentou valores muito acima daqueles preconizados pela Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Também se relacionou e se discutiu esses valores com outros valores publicados anteriormente por outros pesquisadores, indicando as possíveis implicações que essas altas concentrações ocasionam ao meio ambiente do litoral Paranaense. Por fim, se avaliou as possíveis causas do aumento significativo da concentração desse íon próximo aos Portos de Paranaguá e de Antonina.

**Palavras-chave:** Fósforo, macronutriente, atividade antrópica, eutrofização.

#### ABSTRACT

This paper presents the results of the concentration of macronutrient phosphorus in the form of phosphate ion. These results were obtained spectrophotometrically by the molybdenum blue method using river water samples from four locations in the coastal cities of Paraná state. The tests showed that the concentration of this particular ion was much higher than the amount recommended in Resolution 357 of the National Environmental Council (CONAMA). These findings were discussed and compared to the results of previous research, aiming to demonstrate the implications these high concentrations have on the environment of Paraná's coastline. Finally, the study assessed the possible causes for the significant increase in the concentration of this ion close to the Port of Paranaguá and Antonina.

**Keywords:** Phosphorus, macronutrient, anthropogenic activity, eutrophication.

#### INTRODUÇÃO

A região litorânea Paranaense é constituída por sete municípios: Antonina, Guaraqueçaba, Guaratuba, Matinhos, Morretes, Paranaguá e Pontal do Paraná, e que representa apenas 3% da superfície do Estado do Paraná existe a prática da agricultura intensiva e da agricultura orgânica, sendo que elas são importantes fontes de renda para a população local. Na agricultura

intensiva, que visa garantir a produção agrícola máxima, são adicionadas quantidades elevadas de nitrogênio e fósforo, frequentemente superiores à própria capacidade de assimilação dos vegetais (Roberts, 2008). Esse fato prejudica os agricultores orgânicos, visto que esta prática não é permitida em áreas de produção de culturas orgânicas. Além do que "se considera

sistema orgânico de produção agropecuária, todo aquele em que se adotam técnicas específicas, mediante a otimização do uso dos recursos naturais e socioeconômicos disponíveis”. Sendo que outro fator é do respeito à integridade cultural das comunidades rurais, tendo por objetivo a sustentabilidade econômica e ecológica, a maximização dos benefícios sociais, à minimização da dependência de energia não renovável. Empregando, sempre que possíveis métodos culturais, biológicos e mecânicos, em contraposição ao uso de materiais sintéticos. Com a eliminação do uso de organismos geneticamente modificados e radiações ionizantes, em qualquer fase do processo de produção, processamento, armazenamento, distribuição e comercialização, e a proteção do meio ambiente (Brasil, 2003).

Esse contraponto é intensificado pelo fato do Brasil ser um dos maiores produtores mundiais de alimentos e de agronegócio que utiliza grande quantidade de fertilizantes, pois a maioria dos seus solos é pobre nas concentrações de macronutrientes como o P, K e N. Não esquecendo que o agronegócio é um dos mais fortes segmentos da economia brasileira representando um terço da riqueza do país. Assim, o agronegócio responde por 42% da receita de exportações, além de ser responsável por 17,7 milhões de trabalhadores no campo (ANDEF, 2004).

No município de Paranaguá está localizado o maior porto graneleiro do hemisfério sul. Por esse porto escoam a maior parte da produção nacional de grãos, sendo que este fato está diretamente ligado a infra-estrutura logística para o embarque de grãos e a proximidade dos grandes centros produtores do agronegócio. Devido a esses fatores o complexo paranaense é um dos maiores corredores de exportação da produção agrícola nacional, bem como de importações de fertilizantes que apresentam em sua composição os elementos fósforo, nitrogênio e potássio (APPA, 2011).

O fósforo existe em certa abundância na natureza, sendo o décimo elemento químico mais comum. Ele é encontrado principalmente na forma de fosfatos neutros e fosfatos alcalinos (Leprevost, 1978). Seus minérios são rochas naturais que se formam em ambientes geológicos variados. Quando em quantidade e

concentração suficientes, formam depósitos de valor econômico ideal para exploração. Cerca de 90% destes minérios são utilizados diretamente, ou após o seu beneficiamento na agricultura como fertilizante (Loureiro *et al*, 2008).

O fósforo juntamente com o nitrogênio e o potássio são os principais macronutrientes, sendo que o fósforo é fundamental no processo de conversão da energia solar em alimento, fibra e óleo vegetal pelas plantas. O mesmo desempenha função chave na fotossíntese, no metabolismo de açúcares, no armazenamento e transferência de energia, na divisão celular, no alargamento das células e na transferência da informação genética (Oliveira *et al*, 2013). Em razão de sua baixa disponibilidade em regiões de clima tropical, esse nutriente é considerado o mais importante para o crescimento de plantas aquáticas. Todavia à presença em excesso dessa substância afeta o comportamento químico do recurso hídrico, sendo que um deles é o crescimento exacerbado das plantas aquáticas que impede a penetração dos raios solares em áreas mais profundas, alterando todo o equilíbrio biológico e químico ali presente. Esse fenômeno é conhecido como eutrofização (Brasil, 2006).

As fontes naturais de fósforo para os ambientes aquáticos são o intemperismo de rochas fosfáticas (apatita), lixiviação dos solos e deposição atmosférica. Enquanto que o aporte de compostos fosfatados oriundos de fontes antrópicas, ou seja, em decorrência da ocupação e do uso do solo, como os esgotos domésticos, efluentes industriais e o uso de fertilizantes químicos na agricultura e aquicultura representam sérios problemas ambientais (Baird, 2008).

Os ecossistemas aquáticos, quando recebem esses resíduos, incorporam, ao longo do tempo, as substâncias provenientes de fontes naturais, visto que essas concentrações raramente são elevadas. Entretanto, as outras substâncias fosfatadas que são lançadas nos corpos d'água pela ação antrópica, resultam em sérios problemas de qualidade de água, que demandam investigações e investimentos para sua recuperação (Reis *et al*, 2014).

Nesse contexto foram avaliadas as concentrações de fósforo na forma de fosfato em amostras de águas superficiais para avaliar a

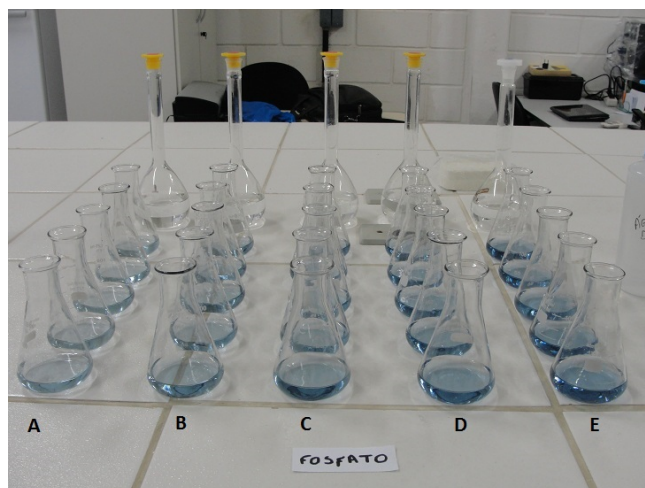
contaminação antrópica da região litorânea. Também são discutidos valores produzidos por outros pesquisadores em amostras de água (APPA, 2013), de solo (Reis *et al*, 2014) e de sedimentos (Cazati, 2010) localizados nessa região litorânea.

## DESENVOLVIMENTO:

Foram retiradas amostras superficiais de água, ou seja, menor do que 30 cm de profundidade, em quatro pontos de coleta, que apresentam utilizações diversas como: agricultura, pesca, descarte de efluentes, entre outros. De cada um desses locais foram retiradas amostras de três pontos distintos para melhor avaliar a região estudada. O primeiro local de coleta foi o Rio Itiberê - Paranaguá/PR (Ponto 1: S 25° 52' 305 / W 48° 50' 506; Ponto 2: S 25° 51' 866 / W 48° 50' 330; Ponto 3: S 25° 51' 728 / W 48° 50' 191), nesse local ocorre muito traslado náutico e pescaria moderada. Essa área está localizada na região central da cidade de Paranaguá, e ocorre descarte de águas pluviais em suas margens. O segundo ponto de amostragem foi no Rio Peri (Ponto 1: S 25° 69' 807 / W 48° 50' 232; Ponto 2: S 25° 69' 711 / W 48° 50' 204; Ponto 3: S 25° 69' 665 / W 48° 50' 183) localizado no município de Pontal do Paraná/PR, que fica próximo ao 'Lixão' de Pontal do Paraná. Esse rio cruza a Rodovia Engenheiro Arghus Thá Heyn (PR-407) no Km 17, sendo um dos afluentes do Rio Guaraguaçu. A região mais profunda desse rio é utilizada para movimentação náutica e em toda sua extensão ocorre a prática de pescaria. O terceiro ponto de amostragem foi o Rio Guaraguaçu - Pontal do Paraná/PR (Ponto 1: S 25° 36' 695 / W 48° 29' 037; Ponto 2: S 25° 36' 970 / W 48° 29' 239; Ponto 3: S 25° 37' 678 / W 48° 29' 906), um local com movimento náutico moderado, muito utilizado para pescaria e lazer, sendo que no seu entorno encontra-se uma comunidade ribeirinha que descarta seus efluentes no rio. O quarto local de amostragem foi o Rio Jacareí (Ponto 1: S 25° 34' 065 / W 48° 42' 258; Ponto 2: S 25° 34' 042 / W 48° 42' 242; Ponto 3: S 25° 34' 023 / W 48° 42' 331) localizado no município de Morretes/PR, o mesmo fica próximo à comunidade rural conhecida por Floresta. Nessa região a atividade agrícola é intensa e tem muita relevância para o litoral Paranaense. Em 11 de março de 2011, o local foi atingido por deslizamentos de terra na Serra da Prata na

Serra do Mar devido às intensas chuvas localizadas. Todos os resíduos produzidos no deslizamento foram escoados até o rio, acontecendo significativa alteração física do mesmo, inclusive na profundidade, e que é de fácil constatação após o acidente ambiental.

O período de amostragem desses locais foi realizado no mês de outubro de 2013, sendo que em cada um dos rios foram retiradas três amostras em posições distintas.

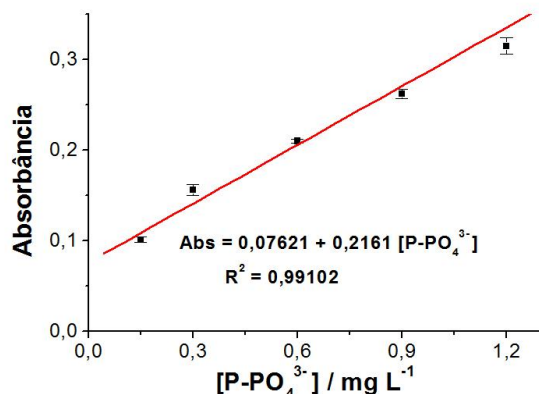


**Figura 1.** Imagem das soluções padrão 0,15(A); 0,30(B); 0,60(C); 0,90(D) e 1,20(E) mg.L<sup>-1</sup> de fosfato após adição das soluções reagentes.

As amostras foram transportadas para o Laboratório de Bioquímica e Microbiologia da UNESPAR – Campus Paranaguá/PR onde foram realizados ensaios físico-químicos para quantificar alguns parâmetros segundo metodologias consideradas padrão (Rice *et al*, 2012). O elemento químico fósforo disponível foi determinado por espectrofotometria, na forma de fosfato utilizando espectrofotômetro U2M Quimis. Após a mistura da amostra e das soluções padrões (Figura 1) com soluções de molibdato de amônio, ácido ascórbico, ácido nítrico e glicerina ocorreu a formação da coloração azul de molibdênio (Masini, 2008). Em seguida realizaram-se as medições dos valores de absorvância em 660nm, incluindo a calibração do equipamento e também obtenção do branco.

Todos estes ensaios analíticos foram realizados com cinco repetições, para que dessa forma os possíveis erros, que comumente ocorrem em um processo analítico, fossem minimizados. O resultado apresentado foi obtido

pela média e o desvio padrão desses valores. Com esses valores se traçou a curva padrão (Figura 2), e dela foi obtida a equação da reta utilizada para obter os valores de fósforo presente nas amostras retiradas dos diferentes locais amostrados.



**Figura 2.** Representação gráfica da curva padrão de fósforo e da equação da reta obtida.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na Tabela 1 são apresentados os resultados analíticos obtidos nos ensaios realizados para quantificar o fósforo na sua forma mais estável, que é o íon fosfato. Avaliando esses resultados pode se afirmar que os valores estão muito acima do valor máximo preconizado pela Resolução 357/2005 do CONAMA (Brasil, 2005) que é 0,150 mg L<sup>-1</sup>, avaliados em ambientes lóticos, sendo esses locais de água corrente. O local denominado como 1 é o braço de mar do Rio Itiberê Paranaguá/PR; o 2 é o Rio Peri Pontal do Paraná/PR; o 3 é o Rio Guaraguaçu Pontal do Paraná/PR e o 4 é o Rio Jacareí Morretes/PR.

**Tabela 1 – Concentração do íon fosfato em rios da região litorânea paranaense.**

LOCAIS	AM1(mg.L <sup>-1</sup> )	AM2(mg.L <sup>-1</sup> )	AM3(mg.L <sup>-1</sup> )
1	0,28±0,02	0,74±0,04	0,22± 0,02
2	1,63±0,04	1,83±0,01	1,94± 0,02
3	1,90±0,10	1,75±0,13	1,88± 0,07
4	0,85±0,04	0,74±0,02	0,72 ±0,02

1 - Braço de mar do Rio Itiberê Paranaguá/PR; 2 - Rio Peri Pontal do Paraná/PR; 3 - Rio Guaraguaçu Pontal do Paraná/PR; 4 - Rio Jacareí Morretes/PR.

Os locais avaliados nesse estudo apresentam forte atividade antrópica em suas adjacências, tais como moradias sem tratamento de esgoto, presença de lixões em suas margens, atividades

agrícolas, a movimentação portuária de fertilizantes e de grãos, principalmente naqueles localizados no município de Paranaguá/PR.

Os valores de concentração de fósforo encontrados são concordantes com aqueles encontrados por Reis *et al* (2014) e também por outros pesquisadores (França *et al* 2013; Cordeiro *et al* 2014; Cazati 2010). Nos seus estudos realizados em propriedade rural de produtos orgânicos, na cidade de Paranaguá/PR, que é abastecida por nascente, Reis *et al* (2014) encontrou valores de até 4,28 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo. Nesse mesmo estudo eles encontraram até 96,0 mg.kg<sup>-1</sup> de fósforo no solo próximo aos locais de retirada de amostra das águas avaliadas. Para amostras de solos até o momento não existem valores de referência preconizados pelo CONAMA, porém não é possível esquecer que esse fósforo presente nas amostras de solo podem se solubilizar e aumentar ainda mais a concentração do referido ânion nas águas de irrigação da propriedade.

Em outro estudo França *et al* (2013) encontrou, no Rio da Vila localizado no município de Paranaguá/PR, concentrações na ordem de 2,85mg.L<sup>-1</sup> de fósforo. Esse rio apresenta fortes influências da maré e atravessa diversos bairros do referido município, com altos índices demográficos quando relacionados com outros bairros da cidade.

Já Cordeiro *et al* (2014) avaliando o Rio São Joãozinho, afluente do Rio Guaraguaçu encontrou concentrações de fósforo na ordem de até 2,80 mg.L<sup>-1</sup>. Esse rio apresenta baixa profundidade, porém é muito influenciado pelas marés. Suas margens estão relativamente preservadas, pois não existem residências construídas próximas às mesmas, sendo que o único momento que o homem tem acesso a esse rio é quando o mesmo cruza a Rodovia Engenheiro Argus Thá Heyn (PR-407). Cazati (2010) realizou estudo detalhado da concentração de fósforo em sedimentos superficiais do complexo estuarino de Paranaguá. Nele o autor relata que a concentração de fósforo no sedimento ao longo do ambiente estuarino do litoral paranaense é alto, sendo assim, um indicador de poluição antrópica. Na região portuária de Antonina o autor encontrou valores entre 800 e 900 mg.kg<sup>-1</sup>. Já na região portuária de Paranaguá esses



valores são menores ficando entre 500 e 600 mg.kg<sup>-1</sup>. Em ambos os casos, os valores são altíssimos, visto que nessas regiões ocorre a movimentação de fertilizantes e grãos, e esses produtos utilizam o fósforo em seu processo produtivo.

## CONCLUSÕES:

Com os resultados obtidos e a avaliação realizada também por outros autores pode-se afirmar que, o fosfato está presente tanto nos rios da região como no Complexo Estuarino, em altos índices. Acredita-se que esse íon está chegando por vias antrópicas a esses ambientes e seguindo um rastro de contaminação por todo o seu curso natural. Esse processo antrópico ocorre nas baías de Paranaguá e de Antonina faz com que os rios da região que deságuam na mesma, e que sofrem fortes influências das marés, levem concentrações de fósforo até regiões mais distantes.

## AGRADECIMENTOS:

Aos acadêmicos da disciplina de Introdução a Química Ambiental de 2013, pelo auxílio na obtenção dos resultados apresentados nesse trabalho.

## REFERÊNCIAS:

1. APPA. <http://www.appa.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=488> acesso 14/07/2011 as 11h20.
2. Relatório de Impacto Ambiental. “Novo Porto Terminais Portuários Multicargas e Logística Ltda.”, IBAMA, 2013, 106p.
3. Baird, C. Química Ambiental. 2ª Edição. Bookman: Porto Alegre, 2008, p. 498-501.
4. Brasil, Lei Nº 10831 de 23 de dezembro de 2003, dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. Diário Oficial da União de 24/12/2003, Executivo.
5. Brasil, Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União de 18/03/2005, Executivo.
6. Brasil, Ministério da Saúde. Secretaria de

Vigilância em Saúde. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. – Brasília: Ministério da Saúde, 2006.

7. Cazati, C. A. Fracionamento do Fósforo em Sedimentos Superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá. Dissertação de Mestrado. UFPR: Centro de Estudos do Mar, Pontal do Paraná, PR, 2010, 95p.

8. Cordeiro, T. S.; Motyl, T.; Rocha, J. R. C. Avaliação dos Nutrientes Presentes nas Águas do Rio São Joãozinho-PR. Holos, submetido para publicação, 2014.

9. França, H. T. S. Caracterização Físico-Química das Águas do Rio da Vila em Paranaguá – PR. TCC, 2013, 33p.

10. Leprevost, A. Minerais para a Indústria. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 1978, p.71-73.

11. Loureiro, F. E. L.; Monte, M. B. M.; Nascimento, M. Agrominerais Fosfato. In. Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações. 2ª Edição. Rio de Janeiro, CETEM, 2008, p. 141-174.

12. Masini, J. C. *Demonstrando os Fundamentos, Potencialidades e Limitações da Análise por Injeção Seqüencial*. Química Nova, Vol. 31, n. 3, p. 704-708, 2008.

13. Oliveira, F. T.; Mendonça, V.; Hafle, O. M.; Moreira, J. N.; Maracajá, P. B.; Augusto, J.; Lopes, J. D. A. Fontes orgânicas e doses de fosfato natural na produção de porta-enxertos de goiabeira. Agropecuária Científica no Semi-Árido, v. 9, n. 1, p. 36-42, 2013.

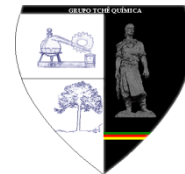
14. Reis, C. S.; Cavallet, L. E.; Rocha, J. R. C. Macronutrientes nas Águas de Irrigação em uma Propriedade de Produção Orgânica em Paranaguá – PR. Periódico Tchê Química. v. 11, n. 22, p. 85-91, 2014.

15. Rice, E. W.; Baird, R. B.; Eaton, A. D.; Clesceri, L. S. (ed.) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition. Washington: American Public Health Association, 2012.

16. Roberts, T. L. Princípios das Melhores Práticas de Manejo de Fertilizantes: Produto Correto, Dose Certa, Época Adequada e Local Adequado. Informações Agronômicas. n. 121, p.11-12, 2008.



## O IMPACTO DO "PROJETO WASTENET" SOBRE A ECOLOGIA DA TURQUIA E GEORGIA



## THE IMPACT OF "WASTENET PROJECT" ON THE ECOLOGY OF TURKEY AND GEORGIA

KIZILÖZ, Burak<sup>1</sup>; KUPATADZE, Ketevan<sup>2\*</sup>;

<sup>1</sup> Kocaeli Great Municipality, Water and Sewerage Administration, Manager of Darica Branch  
Çağdaşkent, 526 Ave. 21/22 Çayirova 41400, Kocaeli, Turkey

(phone: +90 535 555 53 88; fax: +90 262 745 04 97)

<sup>2\*</sup> Ilya State University, Faculty of natural sciences and engineering , Kakutsa Cholokashvili Ave 3/5 Tbilisi 0162,  
Georgia

(phone: +995 599 290905; )

\* *Corresponding author*

*e-mail: ketevan\_kupatadze@iliauni.edu.ge*

Received 17 December 2014; received in revised form 19 December 2014; accepted 22 December 2014

### RESUMO

O artigo descreve o projeto: "A rede do Mar Negro promovendo sistemas naturais integrados de tratamento água – *WASTEneT*", que é dedicada a sistemas de tratamento de águas residuais. É dada a discussão de todos os tipos de Sistemas de Tratamento Natural, sua especificidade, processos químicos e biológicos que ocorrem durante o seu funcionamento. É mostrado o impacto deste projeto e NTS no exemplo de ecologia da Turquia e da Geórgia. O projeto apresentado ajuda as autoridades locais e regionais e as partes interessadas para obter uma visão sobre o papel das tecnologias inovadoras e amigas do ambiente, na melhoria do ambiente da região do Mar Negro.

**Palavras-chave:** Sistemas de tratamento natural; Terras alagadas construídas; Desperdício de água; Mecanismos de tratamento químico e biológico; *WASTEneT*.

### ABSTRACT

The article describes the project: "A Black Sea network promoting integrated natural Waste water treatment systems – *WASTEneT*," which is dedicated to wastewater treatment systems. There is given a discussion of all types of Natural Treatment Systems, their specificity, chemical and biological processes which take place during their functioning. There is shown the impact of this Project and NTS on the example of ecology of Turkey and Georgia. The presented Project helps local and regional authorities and stakeholders to gain insight on the role of innovative and environmentally-friendly technologies, in improving the environment of the Black Sea region.

**Keywords:** Natural Treatment Systems; Constructed wetlands; Waste water; Chemical and biological treatment mechanisms; *WASTEneT*;

## INTRODUCTION

One of the main problems in the 21st century is Polluted Environment. From all the environmental factors I would like to emphasize the importance of water, because every polluted agent can be solved in water yielding different pollutant substances. Ions of heavy metals can be transformed into soluble forms in water and can be spread into soil (by underground wastewater) and into troposphere with the aerosols spreading from water surfaces. The most important factor in water pollution is untreated domestic, industry, animal wastewater.

Wastewater is the liquid end-product, or by-product, of municipal, agricultural, and industrial activity. As such, the chemical composition of wastewater naturally reflects its origin. The term 'wastewater', however, implies that it is a waste product to be discarded in an environmentally sound manner. On the average, the overall wastewater generation rate varies significantly from country to country.

The Black Sea project "A Black Sea network promoting integrated natural Waste water Treatment systems – WASTEnet" where participate seven country from Black Sea region, is dedicated to this problem. This countries are: Greece, Moldova, Armenia, Georgia, Turkey, Romania, Ukraine. The project is educational and the main purpose is spreading information about the Natural Treatment System (NTS) especially about constructed wetlands. That is why in scope of project different educational printed material are relised. In every participant country was held technical seminar and workshop.

In general, Natural Treatment Systems are divided in four broad types:

### Terrestrial treatment methods

These methods depend on the physical, chemical and biological reactions on and within the soil matrix. The wastewater after a preliminary treatment step is disposed on the soil (vegetated or not). Technologies comprise slow rate, rapid infiltration and overland flow systems, as well as combinations of these types. In slow rate (SR) and overland flow (OF) methods, vegetation constitutes a significant treatment component while in rapid infiltration, vegetation is not necessary (Figure1).

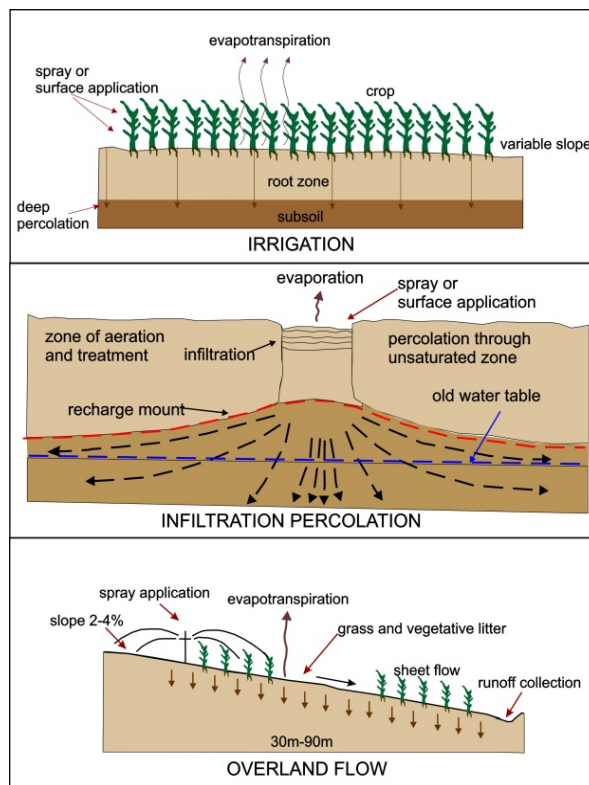


Figure 1. Methods of land application

### Wastewater stabilization ponds

They are open ponds, whose treatment function depends on sun light, the microbial life and the lower forms of plants and animals. Organic matter is decomposed naturally, i.e., biologically. With the contribution of bacteria and algae, wastewater is stabilized and its pathogens are reduced. Generally organic content of the effluent is converted to more stable forms. Stabilization ponds include various types, as: sewage lagoons, and oxidation, redox, maturation, facultative, anaerobic, aerobic and aerated ponds. They can be used in a wide range of weather conditions alone, in series of various pond types (the common series is anaerobic, facultative and maturation ponds), or in combination with other wastewater treatment systems.

### Aquatic plant systems

They are similar to stabilization ponds but they also treat wastewater through their content



of higher plants and animals. Such systems may be divided in those with floating plants and those with submerged plants. Their extensive root system generates a substrate for micro-organism growth, which contributes to the removal of pollutants, thus achieving the best possible treatment.

### Constructed wetlands

CWs are man-made, engineered systems designed to simulate the function of natural wetlands in pollutant removal. To achieve wastewater treatment, a series of physical, chemical and biological processes take place in CWs, based on water, soil, atmosphere (i.e. sun and wind) and micro-organism interactions. Wetland plants play a vital role in the removal and retention of organic matter, nutrients, heavy metals and various toxic substances. The common reed (*Phragmites australis*) and the cattail (*Typha latifolia*, *T. angustifolia*) are good examples of marsh species that can effectively uptake pollutants, and therefore, are commonly used in CWs.

Three are the most common CW types: Free Water Surface (FWS) systems, Horizontal Subsurface Flow (HSF) systems and Vertical Flow (VF) systems.

### Free-water surface CWS

They consist of one or more vegetated shallow impermeable basins or channels (40 to 60 cm deep) filled with soil, planted native vegetation (e.g., cattails, reeds and/or rushes), and equipped with appropriate inlet and outlet structures. The wastewater flows at depths 10 to 30 cm or even 45 cm, and is exposed to the atmosphere, the wind and direct sunlight.

An anoxic/anaerobic zone prevails at the bottom of the wetland, while an aerobic zone exists near the surface oxygenated through atmospheric re-aeration aided by the plant movement by the wind. As the wastewater flows through the wetland, simultaneous physical, chemical and biological processes remove the pollutants. Although the soil layer below the water is anaerobic, the plant roots release oxygen into

the area creating an environment of complex biological and chemical activity (Figure 2).

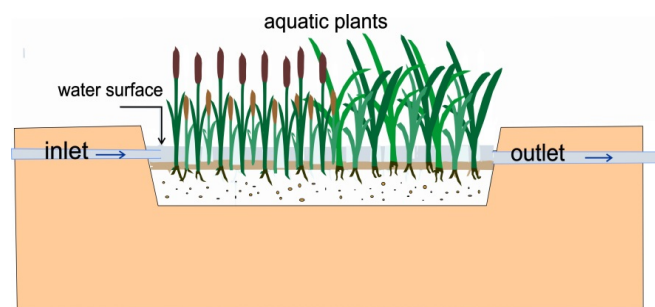


Figure 2. Schematic of a free-surface wetland

### Horizontal Subsurface Flow CWS

They are large gravel and sand-filled channels, planted with aquatic vegetation. The bed is 0.5 to 1 m deep (3–32 mm in grain size diameter) and is lined over an impermeable liner (clay or impermeable geo membrane) in order to prevent leaching. Wastewater is intended to stay beneath the surface of the porous media flowing within the pores and around the roots and the rhizomes of the plants. The bed should be wide and shallow so that the flow path of the water is maximized. A wide inlet zone is used to evenly distribute the flow. The bottom slope is normally 1%. Regarding wetland vegetation any plant with deep, wide roots that can grow in the wet, nutrient-rich environment may be considered as appropriate for such systems. Wastewater is purified as it comes in contact with the filter media and plant roots (Figure 3).

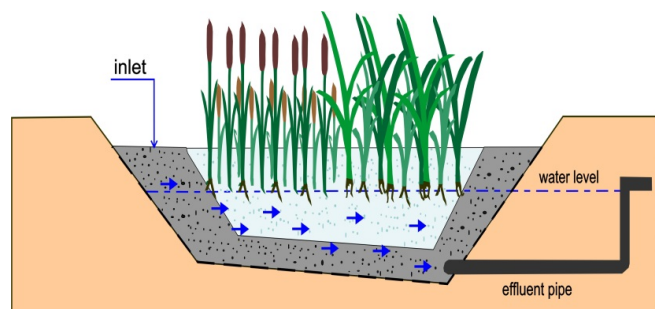


Figure 3. Schematic of a horizontal subsurface flow CW

## Vertical flow CWS

They are filter beds planted with aquatic plants. Wastewater is introduced to the wetland surface through a network of perforated pipes in order to achieve uniform flooding. The water percolates by gravity downwards through the filter matrix. It reaches then the drainage layer (bottom), which contains a network of perforated collection and aeration tubes. The bed contains various layers of different gradation. The first layer near the bed comprises gravel used for drainage (at minimum 20 cm thick), followed on top by layers of gravel and sand (surface layer 10-30 cm thick). The top layer is planted and the vegetation is allowed to develop deep, wide roots which permeate the filter media. The total depth varies from 0.90 m to 1.20 m. A bed slope of 1% is needed for drainage.

Vertical flow CWs can operate with: Intermittent flow, unsaturated downflow, saturated up or downflow and tidal flow. Two phases appear on these systems: the flush and the drying phase. Depending on the climate, *Phragmites australis*, *Typha latifolia* or *Echinochloa Pyramidalis* are common options. The important difference between a vertical flow and the horizontal subsurface flow CWs is not simply the direction of the flow path, but rather the fill and dry cycles and the enhanced aerobic conditions in the VF case, factors leading to reduced area requirements [1-3].

## Constructed wetland treatment mechanisms

Constructed wetlands utilize the natural processes (wetland vegetation, soil, microbial activity) within a more controlled environment in order to remove pollutants. The main removal mechanisms can be divided in abiotic (physical and chemical) and biotic (biological) processes. The abiotic processes that are responsible for removing pollutants in a constructed wetland are:

- Settling and sedimentation, which contribute to particulate matter and suspended solids removal
- Adsorption and absorption, which take place on the surfaces of plants, substrate, sediments, and litter and result in short-term retention or long-term immobilization of contaminants
- Chemical oxidation / reduction / precipitation, where influent metals convert to an insoluble solid form and are

immobilized when water comes in contact with the substrate and litter

- Photodegradation, oxidation and degradation of compounds in the presence of sunlight
- Volatilization - which occurs when volatile compounds partition to the gaseous state

Respectively, the biotic processes are:

- Aerobic/anaerobic biodegradation by microorganism metabolic activities
- Phyto-accumulation of inorganic elements
- Phyto-stabilization - the ability to sequester inorganic compounds in plant roots
- Phyto-degradation of organic and inorganic contaminants that enter into the plant during transpiration by enzymes that plants produce
- Rhizo-degradation by exudates that plant produce which lead to microbial degradation of organic compounds
- Phyto-volatilization/evapotranspiration achieved by plant leaves (Table 1).[4-5]

**Table 1.** Removal mechanisms of certain contaminants

<b>Pollutant removal</b>	<b>Process</b>
Organic matter	Biological degradation, sedimentation, microbial consumption
Suspended solids	Sedimentation, filtration
Nitrogen	Sedimentation, nitrification/denitrification, microbial consumption, plant uptake, gasification
Phosphorus	Sedimentation, filtration, adsorption, plant and microbial consumption
Pathogens	Natural death, sedimentation, filtration, UV degradation, adsorption
Heavy metals	Sedimentation, adsorption, plant uptake
Organic compounds (pesticides, etc)	Adsorption, gasification, photolysis, biotic/abiotic degradation

## **NTS vs. CONVENTIONAL TREATMENT SYSTEMS**

Conventional Treatment Systems (CTS) for wastewater offer a combination of physical, chemical, and biological processes and operations taking place within an artificial environment, in order to remove solids, organic matter and even nutrients from wastewater. The Natural Treatment Systems (NTS) attempt to simulate the naturally occurring processes of wastewater degradation and contribute to the removal of pollutants. When natural systems are incorporated into a natural landscape or a building design, they can provide added benefits compared to a conventional treatment system.

Compared to conventional wastewater treatment systems, natural systems are more ecologically and economically efficient. NTS use natural processes and renewable energy sources in order to treat wastewater. These systems may also provide indirect benefits, such as aesthetic improvement of the landscape, creation of wildlife habitat, and recreational and educational opportunities.

The design and construction of NTS is very simple in comparison to CTS. NTS require low construction, labor and maintenance costs in comparison to the CTS for the treatment of the same volume of wastewater. In addition, CTS require frequent monitoring and specialized staff, while these requirements do not appear on a NTS. The only limiting factor is the availability and the cost of land to place the treatment plants.

For the construction of wastewater treatment plants, various materials are used, such as concrete, steel, polyvinyl chloride (PVC), polyethylene (PE), soil materials, etc. Wastewater treatment is based on several processes where there is need of chemicals, electricity, air supply, etc.; treatment by products are also produced, such as sewage sludge, methane, carbon dioxide, etc. The use and production of these materials and substances have a certain, low or high, environmental impact. Natural systems, on the contrary, do not require these materials or chemicals.

While conventional systems consume large quantities of energy for their operation, natural systems do not require mechanical devices and depend only on natural processes and renewable energy sources. When a CTS

experiences an occasional process upset (unexpectedly high loads), these leads to worse effluent values, thus worse efficiency. Worth noting is the fact that CTS create secondary problems in sludge disposal. This problem not only does not appear on NTS but also NTS are very reliable even in extreme operating conditions. They can absorb a wide variety of hydraulic and organic feed. In addition, NTS plants can perform as well as CWT plants do for the removal of most of the pollutants.

A NTSs drawback is the fact that they are vulnerable and susceptible to climate, while CTSs are well protected. Climatic variations in particular may affect the performance of the NTS [6-7].

## **RESULTS AND DISCUSSION:**

According the study done in scope of the project situation in the two neighbouring countries - Turkey and Georgia, is following.

### **Waste water treatment in Georgia**

According the study which is made in different countries bordering on the Black Sea coast (such as: Turkey, Georgia, Ukraine, Moldova, Armenia, Romania, Greece) the main water pollutant agent are: heavy metals, nitrites, nitrates, ammonia, phosphates, organic compounds, phenol and ect.

From already mentioned country only in Georgia there is no practice of construction of natural treatment systems. Others have quite interesting experience in this field.

Presently in Georgia, almost all wastewater treatment plants are inoperable. Nationally, there is only one fully operational waste water treatment plant (WWTP) in Sachkhere. Another, in Gardabani, provides only primary, mechanical treatment. The Gardabani WWTP receives municipal wastewaters from the capital, Tbilisi, and the city of Rustavi (in this city there is a huge factory which make fertilizers and other chemicals. It has his own laboratory and cares about own waste). However, a significant volume of untreated urban wastewater from Tbilisi and Rustavi discharges directly into the Mtkvari River.

As we mentioned already In Georgia there no experience using NTS. The first attempt was in 2010 when the Wood Service in partnership with Dutch company Ecofynt initiated launch of a natural alternative system of wastewater treatment in Georgia – Constructed Wetlands. This system represented an artificial treatment reservoir with main purpose of water purification.

In 2011 Wood Services was planning to build two constructed wetlands: first one at Eco-hotel on Bazaleti Lake and second one at Aragvi Adventure Center in Tvalivi village. Though, later, due to various causes, these plans have not been implemented.

After above mentioned unsuccessful attempt, WASTnet project in Georgia is the first and very important in scope of which the information about Natural Treatment System (NTS) especially about constructed wetlands will be spreading and the main goal of this project is convince local authorities in advantage of NTS towards conventional cleaning systems.

We want underlined one circumstance. All above listed places in Georgia are included in the touristic routes because they are interested places in ecological point of view. Ecotourism is a very good mean to spread information about types of natural treatment systems. Despite the fact, that there is long time since such natural treatment systems exist, information about them is still limited and needs to be spread within wider audiences.

In eco touristic point of view Zoo are also very interested places for constructed wetland and according the world experience they exist in many Zoo of European country and USA.

So, if we summarized the WESTnet project has quiet large impact to spreading information about NTS advantage towards conventional cleaning system and Georgia in future can successfully use experience from other countries participating in the project.

## **Waste water treatment in Turkey**

In Turkey, wastewater treatment facilities or natural treatment methods are used. In places where both population and flow rate is high, activated sludge, activated sludge with extended aeration activated system, stabilization pool,

sequential batch reactor, trickling filter and membrane systems are used in wastewater treatment facilities as treatment methods. Constructed wetlands, which are one of the natural wastewater treatment methods, are used in settlements with low population. Using treated wastewater in irrigation is also a common method in countries with water scarcity. Treated wastewater obtained by applying advanced treatment and disinfected with extended aeration activated sludge method in some of the wastewater treatment projects done by Iller Bank in Turkey, are discharged to dams with purposes of irrigation or to irrigation ponds and water collected here are used as irrigation water.

In Turkey, generally, wastewater treatment plants which treat wastewater in extended aeration activated sludge process are used. For the places where there is low population and large empty land (if adequate for a treatment plant), stabilization ponds, natural treatment with constructed wetland and modular wastewater treatment systems with activated sludge system principle are used. Since natural treatment methods such as leaking the raw wastewater directly underground, letting it into slanted land or evaporating are highly dangerous from the point of human health, these are not used in Turkey. Stabilization ponds are the simplest of all the wastewater treatment methods, and provide an advantage of not having any energy expenditure, high reliability, ease in maintenance and operation. Constructed wetlands with subsurface runoff are preferred in general due to odor and fly problems, which are the main problems of constructed wetlands with subsurface runoff. Constructed wetlands with subsurface runoff are divided into two: with vertical and horizontal runoff. In domestic wastewater treatment with different wetlands which have different types of plants and runoff, 80-99% BOD<sub>5</sub>, COD and bacteria removal, 92-95% SS, 30-80% total nitrogen and 20-70% total phosphorus is obtained.

## **Kocaeli Treatment Plants**

Kocaeli is a province of Turkey. Its capital is Izmit, which is also sometimes called Kocaeli. The largest towns in the province are Izmit and Gebze. The province is located at the

easternmost and of the Marmara Sea around the Gulf of Izmit. Kocaeli is bordered by the province of Sakarya and the Marmara Sea to the west, the Black Sea to the north, the province of Istanbul to the east, the province of Bursa to the south and the province of Yalova to the south west. Kocaeli is industrial place which is necessary for city development and at the same time it is necessary to keep ecological systems in good conditions for city. Marmara Sea, Black Sea and Gulf basin have to be protected from pollution stem from waste water. For his reason a lot treatment plants which are operated by Kocaeli Water and Sewerage Administration (KWSA) refined to %100 waste water of Kocaeli in 2014 (Table 2 and 3) [8].

**Table 2.** Management of Waste Water Treatment Plants by KWSA

Operating W.W.T.P	Operating Modular W.W.T.P
42 Evler	Bağıranlı
Kullar	Valide köprü
Körfez	Akmeşe
Yeniköy	Hakkaniye
Karamürsel	Cavuslu
Plajyolu	Tavsancıl
Gebze	Mutlukent
Kandıra	-----
Cebeci	-----

**Table 3.** Management of Waste Water Treatment Plants by KWSA

PARAMETETERS	IN TWO HOUR COMPOSITE SAMPLE ALLOWED VALUE
COD (mg/l) (a)	800
SS (mg/l)	350
Total Nitrogen (mg/l)	100
Total Phosphorus (mg/l)	10
Oil and Grease (mg/l)	50
Arsenic (As) (mg/l)	3
Antimony (Sb) (mg/l)	3
Tin (Sn) (mg/l)	5
Iron (Fe) (mg/l)	5
Boron (B) (mg/l)	3
Cadmium (Cd) (mg/l)	2
Total Chromium (Cr) (mg/l)	5
Copper (Cu) (mg/l)	2

Lead (Pb) (mg/l)	3
Nickel (mg/l)	5
Mercury (Hg) (mg/l)	0,2
Silver (Ag) (mg/l)	5
Total Cyanide (CN) (mg/l)	10
Phenol (mg/l)	20
Total Sulfur (mg/l)	2
Free Chlorine (mg/l)	5
Sulfate (SO <sub>4</sub> ) (mg/l)(c)	1700
Temperature (O°C)	40
pH	6-10

Domestic, Agricultural and Industrial wastewater located in Kocaeli province should not exceed the discharge limits indicated Wastewater Sewage Discharge Regulation in order to be discharged in sewage system. Wastewater sources which are above the discharge limits indicated in Table 4. must be pre-treated and lowered to below the discharge limits or must be disposed in firms which obtained the Industrial and Domestic Wastewater treatment license before discharging in the sewage system, and such disposal must be proven to Izmit Water and Sewage Administration with the disposal documents (Pre-treatment cost belongs to the wastewater source owner) (Table 4) [9].

**Table 4.** Limit values, which must be complied with Izmit Water and SewageAdministration Collector System in Wastewater discharges

Opreating NTS	Planning W.W.T.P.
Balçık	Sucuali Modüler
Kullar	Akcova Modüler
Körfez	Dilovası

## CONCLUSIONS:

Constructed wetlands have been recognized as a reliable wastewater treatment technology and, at present, they represent a suitable solution for treatment of many types of wastewater. However, constructed wetlands are better suited for smaller applications. The use of constructed wetlands for various industrial effluents is now also common. At present, constructed wetlands are a viable alternative in wastewater treatment technology and there are tens of thousands of applications in all parts of



the world.

In the first decades of the 21st century, the technology of wastewater treatment in constructed wetlands could be characterized by the following:

- a) combination of various types of constructed wetlands in hybrid systems to achieve better treatment performance, especially for nitrogen;
- b) treatment of specific compounds present in wastewaters;
- c) search for suitable media with high capacity for phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands;
- d) identification of bacteria which assist in treatment processes;
- e) modeling of hydraulics and pollution removal in various types of constructed wetlands.

The projects like “WASTEnet” are very useful for The popularization Natural Treatment System (especially, Constructed wetlands) for the county with no experience – as Georgia and also for country with large experience in this field –as Turkey (and others).

#### ACKNOWLEDGMENTS:

The authors would like to express their warm acknowledgments to Prof. Georgios Sylaios (Democritus University of Thrace, Greece) and to all the team of the project- *A Black Sea network promoting integrated natural WASTewater Treatment systEms – WASTEnet*. The project is financed by the EU INTERREG IV “Black Sea Basin Joint Operational Programme 2007-2013”.

#### REFERENCES:

1. Kadlec R.K., Wallace S.D. Treatment Wetlands. Second Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York. **2009**, p. 27-40.
2. Tsihrintzis V.A., Gikas G.D. Constructed wetlands for wastewater and activated sludge treatment in north Greece: a review. *Water Science and Technology*, **2010**, 61 (10): 2653-2672.
3. Vymazal J., Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience. *Environmental Science and Technology*, **2011**, p. 61–69.
4. Sylaios G. Educational Material. Press of Iliia State University (translation in Georgian). **2014**, p.10-11.
5. Zhi W., Ji G. Constructed wetlands, 1991–2011: A review of research development, current trends, and future directions. *Science of the Total Environment*, **2012**, p. 19–27.
6. Vymazal J., Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, **2007**, p. 48–65.
7. Ronald W., Crites E., Bastian K. Natural Wastewater Treatment Systems. Second Edition. CRC Press. **2014**. P. 34-37.
8. Kiziloz B., Kapatadze K.. Natural Treatment Technologies (Dogal Aritma Teknolojileri, in Turkish). *iMOKOCAELI*. **2014**.59-63.
9. Kapatadze K., Kiziloz B. Utilization of WASTnet project in water purification process. *Annals of Chemistry. Journal of Association of Professional Chemists of Georgia (in Georgian)*. **2014**. P.5-9.



## ANÁLISE DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE DIFERENTES EXTRATOS FOLIARES DE *RUTA GRAVEOLENS*



### ANALYSIS OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF DIFFERENT LEAF EXTRACTS OF *RUTA GRAVEOLENS*

SANTOS, Vanessa Freitas<sup>1\*</sup>; ALVES, Blyeny Hatalita Pereira<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Itumbiara, Av Furnas, 55, cep 75524-010, Itumbiara – GO, Brasil  
(fone: +55 64 21035600)

\* *Autor correspondente*  
e-mail: lab.cienciasifg@gmail.com

Received 23 July 2014; received in revised form 31 July 2014; accepted 5 August 2014

#### RESUMO

O interesse pelo estudo dos produtos naturais cresce sistematicamente em todo o mundo. No Brasil isso ocorre devido à grande quantidade de espécies da flora brasileira que são utilizadas popularmente na medicina alternativa, culinária, e até mesmo como cosméticos. No entanto, devido à grande diversidade, ainda são poucas as que foram alvos de estudos mais sistemáticos pelas comunidades científicas. A *Ruta graveolens* (arruda) é uma planta conhecida em diversas regiões do país por apresentar atividade analgésica, antihemorrágica e calmante quando ingerido o chá das folhas e abortiva quando o suco das folhas é misturada com alho e cominho. A infusão das folhas é usada contra cólicas menstruais, diarreia, febre, e o xarope das folhas usado contra tosses graves ( Di Stasi e Hiruma- Lima 2002). Porém, poucas pesquisas foram realizadas com intuito de analisar sua composição química e sua atividade antioxidante. Neste sentido, esta pesquisa consistiu em analisar a atividade antioxidante dos extratos foliares de *Ruta graveolens*. As extrações foram realizadas pelos métodos de infusão das folhas secas e através do extrator de lipídeos com folhas frescas e secas com os solventes hexano, álcool e água. A atividade antioxidante foi determinada pelo radical livre estável 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH<sup>\*</sup>) seguindo o método descrito por Lima (2008). Os extratos aquosos atingiram melhor rendimento em relação às extrações com os solventes hexano e álcool e as folhas frescas apresentaram um rendimento inferior às folhas secas. A espécie apresentou atividades antioxidantes confirmadas através dos cálculos de CE<sub>50</sub>, o extrato aquoso de folha seca apresentou a maior atividade antioxidante, inibindo 78,98% dos radicais DPPH<sup>\*</sup>.

**Palavras-chave:** *Química dos Produtos Naturais, Plantas curativas, radicais livres, 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH)*

#### ABSTRACT

The interest in the study of natural products has grown steadily worldwide. In Brazil, it has occurred due to the large number of species of flora which are popularly used in alternative medicine cuisine, and even as cosmetics. However, due to big diversity, there are few that have been targets of more systematic studies by the scientific communities. The *Ruta graveolens* (rue) is known in various regions of the country by presenting analgesic, antihemorrhagic and soothing activity when ingested tea leaves and abortive when the juice of the leaves is mixed with garlic and cumin plant. The infusion of the leaves is used against menstrual cramps, diarrhea, fever, and syrup from the leaves used against severe coughs (Di Stasi and Hiruma-Lima 2002). However, few researches have been conducted with a view to analyzing their chemical composition and their antioxidant activity. In this sense, this research was to examine the antioxidant activity of leaf extracts of *Ruta graveolens*. The extractions were performed by the methods of infusion of dried leaves and through the extractor lipids with fresh and dried leaves with hexane solvents, alcohol and water. The antioxidant activity was



determined by 2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazyl stable free radical (DPPH\*) following the method described by Lima (2008). The aqueous extracts achieved better performance compared to extraction with hexane solvents and alcohol and fresh leaves have presented a lower yield than dried leaves. The specie has presented antioxidant activities confirmed through calculations of EC50, the aqueous extract of dried leaf has showed the highest antioxidant activity, inhibiting 78.98% of DPPH\* radicals.

**Keywords:** *Chemistry of Natural Products, healing plants, free radical, 2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazyl (DPPH\*)*

---

## INTRODUÇÃO

Atualmente, ainda é possível perceber, com relativa frequência o uso de plantas no tratamento de doenças. Essa prática, eficaz ou não, é tradicional e utilizada há milhares de anos. Em busca de melhores condições de vida, o homem necessitou recorrer à natureza para obter fontes de alimentação e proteção à saúde e a partir de suas observações e experiências, sofreu um processo biológico evolutivo descobrindo, nas plantas, o tratamento de injurias e doenças (MIGUEL, 1999).

Esses conhecimentos ancestrais e que foram repassados através de gerações são, em grande parte, empíricos. Pouco se conhece sobre as suas composições e os efeitos químicos e biológicos em seres vivos. Segundo Cechinel Filho e Yunes (1998), a vegetação mundial contém cerca de 500 mil espécies de plantas, dentre as quais somente 5% são estudadas por comunidades científicas. Esses dados revelam a necessidade de investir cada vez mais em pesquisas voltadas para a área de produtos naturais, já que, de acordo com os autores supracitados, 80% da população utilizam basicamente medicamentos de origem vegetal, devido ao seu baixo custo.

Além das propriedades medicinais, os compostos extraídos das plantas permitem uma ampla aplicação em indústrias agrícolas, cosméticas e alimentícias. No uso agrícola, o estudo é voltado às ações alelopáticas e à extração de substâncias usadas no controle de pragas. Nas indústrias cosméticas e alimentícias, o interesse é pela busca de nutrientes importantes para o corpo humano, em especial compostos que possuam ação antioxidante, pois estes apresentam efeitos benéficos, principalmente contra o envelhecimento precoce (LIMA, 2008).

Este trabalho focalizou o estudo e a análise da atividade antioxidante de uma planta medicinal originária da Europa Meridional e

cultivada em vários países, como o Brasil, e especialmente da Europa Oriental: *Ruta graveolens* L., conhecida popularmente por sua versatilidade, é usada por apresentar propriedades fitoterápicas e condimentares.

Apesar da espécie em questão ser bastante conhecida e utilizada no país, uma busca bibliográfica realizada em sites de pesquisa com as palavras-chaves: arruda, *Ruta graveolens*, composição química da *Ruta graveolens* e atividade antioxidante de *Ruta graveolens*, indicam que até o presente momento, poucos estudos científicos referentes aos constituintes químicos e a potencial ação antioxidante da planta são encontrados na literatura. Com isso, o objetivo deste trabalho foi Avaliar a atividade antioxidante dos extratos foliares de *Ruta graveolens* (arruda).

## METODOLOGIA DA PESQUISA

### 2.1 Coleta da espécie

As amostras de folhas foram coletadas em hortas e residências no município de Itumbiara – GO, respectivamente nos bairros Vila Vitoria I e Santos Dumont. As coletas foram realizadas nos meses de Setembro de 2011, Janeiro e Fevereiro de 2012. Todas as coletas foram realizadas no período da manhã.

### 2.2 Análise Química

As análises químicas foram realizadas no IFG-Campus Itumbiara e no laboratório de Produtos Naturais do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. No IFG, foram realizadas as extrações e no laboratório de Produtos Naturais do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia foram realizados os testes de atividade antioxidante.

## 2.3 Preparo das amostras

A coleta das folhas e preparo das amostras iniciou-se no mês de Setembro. Imediatamente Após a coleta, as folhas foram embaladas em sacos plásticos que foram lacrados e levados ao Laboratório de Química do IFG-Campus Itumbiara e colocadas para secar em uma estufa à temperatura de 36°C e deixadas por cerca de 76 h. Após isso, foram trituradas, pesadas e condicionadas em béqueres plásticos vedados com parafilme em freezer e utilizadas gradativamente para as extrações.

Posteriormente coletou-se mais folhas nos meses de janeiro e fevereiro de 2012 foram lacradas em sacos plásticos e levadas ao Laboratório do IFG-Campus Itumbiara, onde foram cortadas, pesadas e de imediato levadas para extração.

## 2.4 Determinação de umidade

Para determinação de umidade, colocou-se três amostras de folhas em uma estufa por aproximadamente 24 h a uma temperatura de 105,0°C (Estufa de esterilização e secagem-DL-SE). Após esse tempo, as amostras foram pesadas e calculou-se a umidade por diferença de peso (massa inicial – massa final). O teor de umidade foi expresso em %.

## 2.5 Extração

### 2.5.1 Extração por extrator de lipídeos

Em um primeiro momento, foram pesadas cerca de 5 g da folha seca, em uma balança analítica e colocada em um cartucho de celulose próprio para este método. O cartucho juntamente com a amostra foi inserido em um extrator de lipídeos da Solab Científica, e a extração foi realizada com três (03) solventes, hexano, etanol e água, em sequência. Depois, a extração foi realizada com aproximadamente 5 g de folhas frescas do mesmo modo da primeira. O tempo necessário para cada extração foi de aproximadamente 9 horas. O extrato recolhido foi separado do solvente por rotoevaporação, condicionado em frascos com tampa e armazenados em freezer até a utilização.

### 2.5.2 Extração por Infusão.

Para extração por infusão, foram colocados em um béquer 100g de folhas secas com 250 mL de água destilada e em outro a mesma quantidade de folhas em 250 mL de etanol e tampadas com vidro de relógio vedado por parafilme, essa mistura foi deixada em extração por sete dias e então foi filtrada e rotoevaporada para separação do solvente.

## 2.6 Atividade antioxidante e cálculo de CE<sub>50</sub> (concentração de inibição de 50% do DPPH)

A atividade antioxidante foi determinada através do radical livre estável 2,2-di(4-t-octilfenil)-1-picrihidrazila (DPPH\*) seguindo o método descrito por Lima (2008). Preparou-se uma solução de DPPH\*, 40 µg/ mL em metanol, construindo-se uma curva analítica com diferentes concentrações (40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 µg/mL).

Para quantificação dos extrativos solúveis, 1,00 mL de cada extrato foi recolhido e seco num frasco calibrado a 105°C, durante 6 horas em estufa e depois, resfriado à temperatura ambiente em dessecador e pesado. Os extratos foram diluídos em metanol nas concentrações de 600, 480, 360, 240, 120 e 60 µg/mL. Para avaliar a atividade antioxidante foram colocados 0,3 mL de cada concentração das amostras e 2,7 mL da solução previamente preparada de DPPH\* em tubos de ensaio em duplicata. Foi feito um branco nas mesmas condições, com todos os reagentes, exceto a amostra. Posteriormente foram feitas as leituras a cada 15 minutos durante 1 hora no comprimento de onda de 517 nm, em um espectrofotômetro Shimatzu UV- 160 1 PC.

Seguindo ainda a metodologia de Lima (2008), para obtenção do CE<sub>50</sub> (concentração de inibição de 50% do DPPH\*), calculou-se a porcentagem de DPPH\* remanescente, empregando a equação 1:

$$\% \text{ DPPH}^* \text{ rem} = \left\{ \frac{[\text{DPPH}^*]_{\text{am}}}{[\text{DPPH}^*]_{\text{bran}}} \right\} * 100$$

(Eq. 1)

Em que: [DPPH\*] am: concentração de DPPH\* na concentração avaliada (extrato), [DPPH\*] bran: concentração de DPPH\* no branco (todos os reagentes exceto a amostra)

Para obter-se a porcentagem de DPPH\* inibido pelas amostras, utilizou-se a equação 2:

$$\% I = 100 - \% \text{ DPPH}^* \text{ REM} \quad (\text{Eq. 2})$$

E para obtenção da CE<sub>50</sub>, plotaram-se os valores de % DPPH\* versus as concentrações das amostras analisadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

### 3.1 Determinação de umidade

A determinação de umidade foi feita por diferença de peso. As folhas de arruda apresentaram um teor de umidade, em porcentagem, de 72,50 ± 0,59 %.

### 3.2 Extrações

#### 3.2.1 Extração por extrator de lipídeos

Nas extrações pelo extrator de lipídeos foram obtidos os extratos hexanólico, etanólico e aquoso das folhas secas e frescas de *Ruta graveolens*. Na extração das folhas frescas com hexano, não foi possível quantificar os extrativos, devido ao alto teor de umidade. Pois segundo Dias et al.(2004) a secagem afeta sobremaneira o rendimento e a composição química das espécies, especialmente as aromáticas por possuírem substâncias muito voláteis, que são facilmente perdidas devido à variação de temperatura. A secagem das plantas minimiza a perda de princípios ativos e retarda a deterioração em decorrência da redução da atividade enzimática, permitindo a conservação das plantas por um período maior e um melhor rendimento extrativo (COSTA *et.al*, 2005).

#### 3.2.2 Infusão

A infusão etanólica e aquosa foi realizada com as folhas secas devido à conservação pela atuação regressiva na ação enzimática e a maior quantidade de princípios ativos em relação à folha fresca (COSTA *et.al*, 2005). Os rendimentos dos extrativos por infusão foram inferiores a extração por extrator de lipídeos conforme é apresentado na tabela 1.

#### 3.3 Atividade antioxidante e cálculo de CE<sub>50</sub> (concentração de inibição de 50% do DPPH\*)

A atividade antioxidante foi calculada pela

inibição do radical DPPH\*, que segundo Lima (2008), mede a capacidade de consumo do radical livre (1,1- Difenil-2- picrilidrazila), de coloração púrpura, formando um radical estável e incolor pelo recebimento de átomos de hidrogênio radicalar e elétrons.

Para a análise da atividade antioxidante, foi construída uma curva de calibração do DPPH\* (Figura 1), que permite determinar a concentração desse radical em função do tempo da reação. Essas concentrações foram usadas para o cálculo da % de inibição do radical DPPH\*.

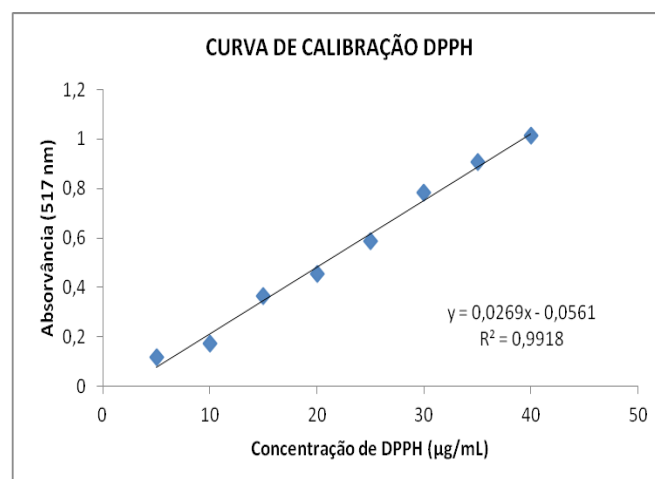


FIGURA 1- Curva de Calibração do DPPH\*

Os extratos analisados foram diluídos em metanol em concentrações de 600, 480, 360, 240, 120 e 60 µg/mL e destas soluções foram retirados 0,3 mL de cada concentração, em duplicata, para reação com DPPH\*.

As soluções foram cobertas por papel alumínio e manuseadas em baixa iluminação para evitar a fotodegradação do DPPH\* e a cada 15 minutos eram submetidas à leitura no espectrofotômetro por 1 hora, conforme método utilizado por Lima (2008).

A figura 2, mostra a variação da coloração do DPPH\*, cada cor representa a intensidade da reação e conseqüentemente a atividade antioxidante em cada concentração.

A solução de DPPH\* originalmente apresenta uma coloração violeta e quando em contato com uma substância antioxidante, que consegue sequestrar o radical DPPH\*, este muda a coloração para um tom amarelado (DUARTE-ALMEIDA, 2006).



**FIGURA 2-** Reatividade do radical DPPH\* com diferentes concentrações de extrato aquoso de folhas secas de *Ruta graveolens*

Os resultados obtidos de cada amostra, pelas absorvâncias em cada tempo seguem na tabela 2.

As equações utilizadas para o cálculo da porcentagem de DPPH\* remanescente, porcentagem inibitória de DPPH\* e concentração de inibição de 50% do DPPH\* (CE<sub>50</sub>), estão expressas na metodologia, e foram respectivamente as Equações 1 e 2.

A CE<sub>50</sub> é o indicador de presença ou não de atividade antioxidante na amostra, de acordo com Chang *et al.* (2001), quanto maior o consumo de DPPH\* por uma amostra, menor será a sua CE<sub>50</sub> (concentração de inibição de 50% do DPPH\*) e maior a sua atividade antioxidante.

Os valores demonstrados na tabela anterior indicam que o extrato aquoso da folha seca apresentou o menor valor de CE<sub>50</sub>, apresentando a maior atividade antioxidante dentre os extratos analisados. Os extratos aquosos apresentaram maior atividade antioxidante que os extratos etanólicos, o mesmo foi observado para os extratos de folhas secas em comparação com as frescas.

A elevada atividade antioxidante das folhas secas, em detrimento às folhas frescas, pode ser explicada pelo melhor rendimento dos extratos, devido à redução da degradação enzimática e a consequente minimização das perdas de princípios ativos (COSTA *et al.*, 2005).

Foram feitas comparações com outras plantas que tiveram os efeitos antioxidantes testados. Dentre as plantas apresentadas, o

extrato alcoólico (folha fresca e seca) e o extrato hexano (folha seca) de *Ruta graveolens* apresentaram atividade antioxidante bastante inferior em relação às outras, já o extrato aquoso (folha seca) demonstrou uma boa atividade antioxidante sendo superior em relação à *Eugenia uniflora L* conforme apresentado na Tabela 3.

## CONCLUSÕES

Verificou-se que as extrações aquosas atingiram um melhor rendimento de extratos em relação aos solventes etanol e hexano, devido a interação polar do grupo carbonila, presente nas cetonas, componentes majoritários da *Ruta graveolens*.

Também foi possível analisar que as folhas frescas apresentaram um rendimento inferior e conseqüentemente menor atividade antioxidante, devido ao alto teor de umidade, que favorece a perda de princípios ativos pela volatilização devido à variação de temperatura.

A espécie apresentou atividades antioxidantes confirmadas através dos cálculos de CE<sub>50</sub> e comparadas com outras espécies já analisadas. O extrato aquoso da folha seca foi o que melhor solubilizou substâncias com princípios antioxidantes, apresentando o menor valor de concentração de inibição de 50% de DPPH\*.

Outros estudos poderão ser realizados com óleos essenciais e extratos desta planta, a fim de comparar a atividade antioxidante e analisar as possíveis atividades fungicidas e antimicrobianas por diferentes métodos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Campus Itumbiara pelo financiamento da pesquisa. Ao laboratório de Química dos Produtos Naturais da Universidade Federal de Uberlândia.

## REFERÊNCIAS

1. Chang, S.T., Wu, J.H., Wang, S.Y., Kang, P.L., Yang, N.S., Shyur, L.F. Antioxidant activity of extracts from *Acacia confusa* bark and heartwood. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 3420-3424, 2001.
2. Costa, L.C.B., Corrêa, R.M., Cardoso, J.C.W., Pinto, J.E.B.P., Bertolucci, S.K.V., Ferri, P.H. Secagem e fragmentação da matéria seca no rendimento e composição do óleo essencial de capim-limão. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.23, n.4, p.956-959, 2005.
3. DI STASI, L.C., HIRUMA-LIMA, C.A. Plantas medicinais na Amazônia e na Mata Atlântica. São Paulo: Editora UNESP, 2002.
4. Dias, A.G; COSTA, M.A., GUIMARÃES, I.C. **Guia prático de química orgânica técnicas e procedimentos: aprendendo a fazer**. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.
5. DUARTE-ALMEIDA, J.M., SANTOS, R.J., GENOVESE, M.I., LAJOLO, F.M. Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico e métodos de sequestro de radicais DPPH. **Ciência, tecnologia. E alimentos**, Campinas, v.26, n.2, p. 446-452, 2006.
6. CECHINE FILHO, V., YUNES, R.A. Estratégia para a obtenção de compostos farmacologicamente ativos a partir de plantas medicinais. Conceitos sobre modificação estrutural para otimização da atividade. **Química Nova**, v.21, n. 1, 1998.
7. LIMA, R.K. **Óleos essenciais de *Myristica fragrans* Houtt. e de *Salvia microphylla* H. B. K.: caracterização química, atividade biológica e antioxidante**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2008.
8. MIGUEL, M.D., MIGUEL, O.G. **Desenvolvimento de fitoterápicos**. São Paulo: Probe Editorial, 1999.
9. NUNES, X.P., MESQUITA, R.F., SILVA, D.A., LIRA, D.P., COSTA, V.C.O., SILVA, M.V.B., XAVIER, A.L., DINIZ, M.F.F.M., AGRA, M.F. Constituintes químicos, avaliação das atividades citotóxica e antioxidante de *Mimosa paraibana* Barneby (Mimosaceae). **Revista brasileira de farmacognosia**. João Pessoa, v.18, 2008.
10. RIBEIRO, S.R., FORTES, C.C., OLIVEIRA, S.C.C., CASTRO, C.F.S. Avaliação da atividade antioxidante de *solanum paniculatum* (solanaceae). **Arq. Ciênc. Saúde Unipar**. Umuarama, v. 11, n. 3, p. 179-183, 2007.
11. SILVA, F.G.E., MENDES, F.R.S., CAVALCANTE, F.L., BARBOSA, F.G., ASSUNÇÃO, J.C.C. **Composição Química e atividade nematocida do óleo essencial de *Ruta graveolens* (arruda)**. V CONNEPI, 2010. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceara. Quixada, 2010.
12. SILVA, J.K.R., GIRARD, C.K.T., ANDRADE, E.H.A; GUIMARÃES, E.F; MAIA, J.G. **Polifenóis totais e capacidade antioxidante de extratos de espécies de Piper (Piperaceae) com ocorrência na Serra de Carajás, PA**. 32º encontro anual da sociedade brasileira de Química. Fortaleza, 2009. Disponível em: <http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T1259-1.pdf>. Acesso em: 09/04/2012.
13. TORIANE, A.L.T., OLIVEIRA, L. **Ruta graveolens L.: O conhecimento e suas particularidades**. 2006. 70p. Monografia de especialização- Faculdades Integradas “espitira”. Curitiba, 2006.
14. VICENTINO, A.R.R., MENEZES, F.S. Atividade antioxidante de tinturas vegetais, vendidas em farmácias com manipulação e indicadas para diversos tipos de doenças pela metodologia do DPPH. **Revista brasileira de farmacognosia**. João Pessoa, v.17, 2007.
15. VICTORIA, F.N., SAVEGNEGO, L., LENARDÃO, E.J. Atividade antioxidante *in vitro* do óleo essencial de Pitanga. XIII ENPOS. Londrina, 2011. Disponível em: <http://www.ufpel.edu.br/enpos/2011/anais/>

**Tabela 1-** Quantificação dos extratos de *Ruta graveolens* para cada extração realizada

Extratos de <i>Ruta Graveolens</i>	Rendimento
1 Extrato hexano- folha seca	670 µg/mL
2 Extrato etanólico- folha seca	1260 µg/mL
3 Extrato aquoso- folha seca	3000 µg/mL
4 Extrato etanólico - folha fresca	800 µg/mL
5 Extrato aquoso- folha fresca	4570 µg/mL
6 Infusão alcoólica	13170 µg/mL
7 Infusão aquosa	19833 µg/mL

**Tabela 2-** Valores da % DPPH remanescente, porcentagem de inibição e concentração inibitória de 50% dos radicais DPPH

Amostras	% DPPH remanescente	% de inibição	Concentração inibitória de 50% de DPPH
1- Extrato hexano- folha seca	67,40	32,60	1062,52 µg/mL
2- Extrato alcoólico- folha seca	67,47	30,27	959,09 µg/mL
3- Extrato aquoso- folha seca	21,02	78,83	370,9 µg/mL
4- Extrato alcoólico- folha fresca	86,73	13,27	2709,2 µg/mL
5- Extrato aquoso- folha fresca	84,89	14,62	2237,0 µg/mL
6- Infusão alcoólica	86,92	13,08	2173,67 µg/mL
7- Infusão aquosa	75,62	24,38	1280,81 µg/mL

**Tabela 3-** Comparação do CE<sub>50</sub> dos extratos alcoólicos, aquosos e hexanólicos de *Ruta graveolens* e de folhas de diferentes espécies.

Espécie	CE <sub>50</sub> (µg/ mL) Extrato Alcoólico	CE <sub>50</sub> (µg/ mL) Extrato Aquoso	CE <sub>50</sub> (µg/ mL) Extrato Hexanólico
<i>Pseudobombax</i> (LIMA, 2010)	108,2		
<i>Eugenia uniflora</i> L (VICTORIA et al, 2011)		833,3	
<i>S. paniculatum</i> (RIBEIRO et.al, 2007)	23,4	35,2	134,3
<i>Piper aleyreanum</i> (SILVA et al, 2009)	48,9		
<i>Piper marginatum</i> (SILVA et al, 2009)	44,8		
<i>Piper dilatatum</i> (SILVA et al, 2009)	330,6		
<i>Mimosa paraibana</i> (NUNES et al, 2008)			73,1
<i>Ginkgo biloba</i> (VICENTINO; MENEZES, 2007)		38,9	
<i>Ruta graveolens</i> - Folha Fresca	2709,2	2237	
<i>Ruta graveolens</i> - Folha Seca	959,1	370,9	1139,3





# MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA DE LENÇÓIS FREÁTICOS NO RESIDENCIAL SHANGRI-LÁ - REGIÃO NORTE DE GOIÂNIA



## WATER QUALITY MONITORING OF GROUNDWATER IN THE RESIDENTIAL SHANGRI-LÁ- GOIÂNIA NORTH AREA

SILVA, Ana Paula Teodoro<sup>1</sup>; PEREIRA, Jaqueline Sântia<sup>1</sup>, LUZINI, Julio Cesar<sup>1</sup>, ANDRADE, Káryta Soares<sup>1</sup>; GUERRA, Paulo Cesar de Souza<sup>1</sup>; BRITO, Núbia Natália<sup>1</sup> \*.

<sup>1</sup> Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química. Campus Samambaia CEP 74001-970, Goiânia – GO, Brasil. (fone: +55 62 3521-1094 ramal 240; fax: +55 62 3521-1167)

\* *Autor correspondente*  
e-mail: [nubiabrito@ufg.br](mailto:nubiabrito@ufg.br)

Received 17 December 2014; received in revised form 11 January 2015; accepted 15 January 2015

### RESUMO

A realização desse estudo se justifica pela importância da água para sobrevivência do ser humano, uma vez que esse recurso contaminado de alguma forma pode trazer danos irreversíveis à saúde da população. A hipótese que norteou a efetivação deste trabalho constituiu em demonstrar que a população utiliza cisternas e poços semi artesianos como meio alternativo para a obtenção de água, pois não conta com abastecimento de água convencional. Para a efetivação deste estudo foram coletadas amostras de água no residencial e fez-se análises físico-químicas (oxigênio dissolvido, turbidez, cor verdadeira, pH e fósforo total) e microbiológicas (contaminação heterotrófica, escherichia coli e coliformes totais). Constatou-se com o monitoramento e análises que por mais que a água subterrânea utilizada no Residencial Shangri-lá não esteja em níveis alarmantes de contaminação sejam por atividades industriais, fossas sépticas ou outros fatores, a saúde das pessoas pode estar comprometida pelas falhas de potabilidade da água consumida por moradores do condomínio, demonstrando assim a necessidade de acompanhamento frequente e a reavaliação das medidas de manuseio higiênico nestes locais, devido às possibilidades de contaminação de ordens diversas.

**Palavras-chave:** *análises ambientais, interdisciplinaridade, poluição.*

### ABSTRACT

The water is one human fundamental rights, however, the simple access the water doesn't guarantee the health of who consumes it, considering that if the water is not inside of the established quality patterns it can bring serious damages so much to the human, as the fauna and the flora of an area. The accomplishment of that study is justified like this for the importance of the water for the human survival, once that resource being contaminated in some way it can bring irreversible damages to the population health. The objective constituted in monitoring the water quality of the groundwater in a division into lots, Residential Shangri-Lá located in the north area of Goiânia, through analyses of environmental control. The hypothesis that orientated of this work constituted in to show that the population uses cisterns as alternative for the obtaining of water, because the population has no access to conventional water supply. For the realization of this study samples of water were collected in the residential and it was made analyses physical-chemistries (dissolved oxygen, turbidity, true color, pH and total phosphorus) and microbiological heterotrophic contamination, escherichia coli and total coliforms). It was verified with the monitoring and analyses that the underground water used Shangri-Lá in the Residential it is not in alarming levels of contamination not even for industrial activities, septic sewages or other factors, the people's health can be committed for the failures of potability of the water consumed by residents of the condominium, demonstrating like this the need of frequent accompaniment and the reevaluation of the measures of hygienic handling in these places, due to the possibilities of contamination of several orders.

**Keywords:** *environmental analysis, public health, pollution.*

## INTRODUÇÃO

Um olhar retrospectivo abrangendo os avanços científicos e tecnológicos, ocorridos nas últimas décadas, indica o papel fundamental desempenhado pela química neste amplo universo de conquistas e descobertas que alteraram modos de vida, de subsistência e de consumo, influenciando também no meio ambiente que está se degradando a ponto de tornar o prognóstico para as futuras gerações uma incógnita em termos de qualidade de vida (Silva *et al.*, 2010).

Afirmar que a situação de degradação do meio ambiente encontra-se em níveis alarmantes torna-se já um tema recorrente, sendo notório atribuir aos químicos sintéticos à responsabilidade, em larga medida, pelos inúmeros problemas relacionados com a poluição, embora seja relevante lembrar que passa despercebido que a maioria dos problemas ambientais das décadas e dos séculos passados, como, por exemplo, a contaminação biológica da água potável, foi resolvida unicamente quando foram aplicados métodos da ciência em geral e da química em particular (Baird, 2002).

Uma situação de degradação bastante importante refere-se aos recursos hídricos que sofrem ação direta das atividades desenvolvidas no entorno da bacia e se tornam indicadores potenciais das condições dos ecossistemas. Dentre os recursos que vem sendo degradados de maneira irresponsável, destaca-se a água, que por ser considerada uma fonte renovável, o ser humano possuiu a falsa idéia de que a mesma seja inesgotável (Junior *et al.*, 2013).

O esgotamento das reservas de água potável e as doenças de origem hídrica conduzem a um aumento na procura de água de boa qualidade, e poderá ser um dos principais problemas socioambientais. As atividades humanas podem contaminar as águas e as superficiais por estarem mais expostas e tendem a ser mais frágeis que as subterrâneas, sendo as subterrâneas normalmente de boa qualidade. A água subterrânea é utilizada frequentemente para abastecimento doméstico, irrigação, recreação, parques aquáticos e para uso industrial, é considerada um recurso natural indispensável para a humanidade e para o

meio ambiente, pois mantêm a umidade do solo, garante o fluxo de base dos cursos d'água, sendo responsável pela sua perenização em épocas de estiagem. (Espindula, 2004).

Segundo a Declaração Universal dos Direitos da Água, "o direito à água é um dos direitos fundamentais do ser humano". Porém, o simples acesso a água não garante a saúde de quem a consome, sendo que se a mesma não estiver dentro dos padrões de qualidade estabelecidos pode trazer graves danos tanto aos seres humanos, quanto a fauna e a flora de uma região.

Portanto, a Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde estabelece que, é considerada água para o consumo humano aquela destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos à higiene pessoal, independentemente de sua origem. Além disso, para ser considerada potável deve atender ao padrão de potabilidade estabelecido na portaria e que não ofereça risco à saúde. Portanto, a água para o consumo humano pode ser de várias origens, rios, lagos, poços, desde que, esta esteja em boas qualidades, sem nenhum tipo de contaminação e não traga nenhum risco de contaminação para a população que a consome.

Tendo em vista o crescimento acelerado dos núcleos urbanos, diversas vezes sem obedecer aos códigos e legislações dos municípios, algumas pessoas enfrentam desafios quanto à demanda de água potável (Arantes *et al.*, 2013).

Sendo assim, a exploração de águas subterrâneas torna-se uma alternativa bastante atraente, apresentando baixo custo de captação, embora a quantidade e a qualidade possam estar comprometidas se não houver um planejamento de uso sustentável

Em Goiânia o crescimento urbano é resultado de um processo desordenado de ocupação do solo ocorrido ao longo da história, apesar de ser uma cidade planejada, a zona urbana cresceu de forma rápida e irregular. Devido ao crescimento acelerado e à falta de políticas eficazes de ordenamento urbano foram surgindo áreas urbanas descontínuas, loteamentos clandestinos e irregulares, e construções em áreas de preservação permanente poluindo recursos

hídricos, constituindo-se num dos maiores desafios aos gestores das políticas públicas.

Levando em consideração a forma de ocupação do solo, a luta pelo direito da moradia, a evolução das áreas irregulares na região norte de Goiânia, e principalmente a falta de saneamento básico, sendo necessária a utilização de cisternas, poços semi artesianos e fossas sépticas, escolheu-se o loteamento Residencial Shangri-lá para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Outro aspecto importante é a proximidade do Residencial com a subestação Xavante, uma estação termo elétrica da Companhia Energética de Goiás - CELG, que está ligada ao Sistema Nacional Elétrico. Esta proximidade pode comprometer o meio ambiente e a saúde da população em caso de um acidente com vazamento de óleo diesel, além da poluição sonora gerada, quando a mesma entra em funcionamento.

Tendo em vista a importância da qualidade da água para o consumo humano, este trabalho tem o seguinte questionamento: O uso da água subterrânea no Residencial Shangrilá pode ter sido contaminado por atividades industriais, bem como por fossas sépticas construídas dentro do loteamento?

Dessa forma, a realização deste estudo se justifica pela importância da água para sobrevivência do ser humano. O uso do lençol freático para o abastecimento da comunidade do loteamento em questão deve ser monitorado, pois essa água pode ser alvo de contaminações oriundas de atividades industriais perto do local, bem como dentro do próprio Shangri-lá, por fossas sépticas construídas.

Nessa direção, o objetivo geral desta pesquisa consistiu em monitorar a qualidade da água de lençóis freáticos em um loteamento, Residencial Shangri-lá localizado na região norte de Goiânia, através de análises de controle ambiental.

Diante da exposição da problemática e dos objetivos desta pesquisa, convém esclarecer que foram construídos a partir da hipótese de que a população utiliza cisternas

e poços semi artesianos como meio alternativo para a obtenção de água, pois não conta com abastecimento de água convencional, portanto essas famílias não têm outra opção.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Área de estudo

Realizou-se uma visita no loteamento Shangri-lá, localizado na região norte de Goiânia, entre as coordenadas x1 16°35'09.35" e y1 49°16'09.370" ao sul, e x2 16°34'4109" e y2 49°15'45.87" ao norte, cerca de 20 km do centro da cidade, a margem direita da GO-462, saída para as cidades de Santo Antônio, Nova Veneza e Nerópolis. Esta área pertencia à antiga fazenda Planície, quando foi loteada no início da década de 1990, e foram colocadas a venda as primeiras unidades do então condomínio Shangri-lá.

O loteamento foi realizado em três etapas, sendo a primeira fase de vendas e ocupação dos lotes no início dos anos de 1990, e as suas duas últimas etapas a partir de 2001.

No início de 2000 foram colocadas à venda as segunda e terceira etapas do loteamento com pouco mais de trezentas unidades, e em uma situação ainda pior, pois, estas duas áreas não contam nem mesmo com energia elétrica e sem regularização do loteamento pelo poder público, se encontrando na mesma situação nos dias atuais

A vista aérea do Residencial *Shangri-lá* pode ser visualizado na figura 1. Portanto, o residencial sofre com vários problemas de falta de infraestrutura, sendo um deles o uso de cisternas e poços semi artesianos para o abastecimento de água, que pode ser alvo de contaminações oriundas de atividades industriais em torno do mesmo, e também atividades desenvolvidas dentro do próprio Shangri-lá, sendo a principal o uso de fossas sépticas para o descarte do esgoto doméstico.

## Coleta e análises de dados

As amostras foram coletadas quinzenalmente, sempre no período vespertino de maio de 2013 até junho de 2013, em cinco pontos distintos (pontos P1, P2, P3, P4 e P5 correspondendo a cinco lotes dos residenciais Shangri-lá II e III, sendo os pontos P1 e P3 coletados de poços semi artesianos e os P2, P4 e P5 de cisternas). As coletas foram realizadas de acordo com a Norma NBR 9898 (ABNT, 1987). As legislações utilizadas para avaliação da qualidade da água monitorada foram a Resolução Federal Conama 357/2005 e a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde.

As análises realizadas nas amostras de água coletadas foram físico-químicas: oxigênio dissolvido, turbidez, cor, alcalinidade, pH e fósforo total e também análises microbiológicas: contaminação heterotrófica, *Escherichia coli* e coliformes totais. Os métodos analíticos utilizados foram estabelecidos pela American Public Health Association (APHA) no Standard methods for the examination of water and wastewater (1998). Os ensaios físico-químicos foram executados no Laboratório de Química Analítica Quantitativa e no Laboratório de Química Instrumental, da Universidade Federal de Goiás no Instituto de Química. Os ensaios microbiológicos foram realizados pelo Laboratório Aqualit na cidade de Goiânia. Para construção das tabelas e dos gráficos foi utilizado a média e o desvio padrão de cada ponto de coleta.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 podem ser visualizados os valores médios e o desvio padrão dos resultados obtidos das análises físico-químicas para os parâmetros avaliados experimentalmente em cada ponto de coleta os quais foram comparados com os valores de referência da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde bem como os da Resolução Federal Conama 357/2005.

Neste trabalho a análise dos dados quando realizada utilizando a Resolução Conama 357/2005, será de acordo com o padrão de Águas Doces - Classe I, pois a

mesma é destinada ao consumo humano após tratamento simplificado.

## Estudo de Oxigênio Dissolvido (OD)

Em condições normais, a água contém oxigênio dissolvido que é o agente oxidante mais importante em águas naturais, pois é indispensável à sobrevivência dos organismos aeróbicos, portanto é essencial para o processo de autodepuração em sistemas aquáticos naturais (Cetesb, 1997). Dessa forma, o (OD) é necessário para a sobrevivência dos organismos aeróbicos e também outras formas aeróbicas de vida (Fiorucci e Benedetti Filho, 2005). Os resultados obtidos durante as análises desse parâmetro podem ser observados na Figura 2.

Os valores de oxigênio dissolvido nas águas desse manancial nos pontos de amostragem variaram de 6,83 a 8,10 mg.L<sup>-1</sup> conforme mostra a Tabela 1, encontrando-se dentro dos limites estabelecidos na Resolução Conama 357/2005 para corpos de água doce de Classe I não inferior a 6,0 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>.

## Estudo da Turbidez

A medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar certa quantidade de água é chamada de turbidez, que é causada por matérias sólidas em suspensão: silte, argila, colóides, matéria orgânica, dentre outros (Correia, 2008). Os resultados das análises realizadas estão presentes na Figura 3.

O material em suspensão quando elevado, as partículas podem alojar uma alta quantidade de poluentes, inclusive micro-organismos patogênicos, tornando a análise e determinação desse parâmetro essencial neste trabalho. Segundo a Portaria 2914/2011 a turbidez pode ter seu valor máximo em 5,0 uT, portanto todas as amostras coletadas estão de acordo com a legislação. Esse fator influencia as comunidades biológicas aquáticas e afeta adversamente o uso doméstico, industrial e recreativo das águas (Cetesb, 2001). Dessa forma, essa água pode ser melhor aceita pela população, uma vez que uma alta turbidez altera o aspecto incolor da água.

## Estudo de cor

A existência na água de partículas coloidais ou em suspensão determina o aparecimento de cor. Essas partículas podem aparecer através do contato da água com folhas, matéria orgânica, e outras substâncias coradas (Ferreira e Brito, 2013).

A cor também é uma característica da água que pode fornecer ao observador importantes indícios de fenômenos naturais (lavagem do solo pelas enxurradas) ou da agressão antrópica (proliferação de algas devido o lançamento de esgotos) (Ferreira e Brito, 2013).

Sendo assim, esse parâmetro também foi analisado, e os seus resultados podem ser observados na Figura 4.

Segundo o gráfico, nenhum dos pontos de coleta se mostrou fora dos padrões para a cor, uma vez que a Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, estabelece o valor máximo permitido de 15 uH. Portanto, com os valores dentro da média a população que consome essa água tende a ter uma maior aceitação, considerando que o maior problema de coloração das águas, geralmente, é estético devido o efeito repugnante aos consumidores (Cetesb, 2001). Entretanto, a cor devida a substâncias orgânicas pode possibilitar a formação de precursores de trihalometanos, um subproduto tóxico da cloração (Ministério da Saúde, 2006).

## Estudo de alcalinidade

A alcalinidade em uma fonte de água pode advir de fontes naturais como, rochas, matéria orgânica, atmosfera e fotossíntese, como também de fontes antropogênicas como, despejos domésticos e industriais.

Este parâmetro refere-se a medida da água de neutralizar um ácido se caracteriza pela presença de hidróxido, carbonato e bicarbonato. Em elevada quantidade confere a água um sabor amargo. Uma água com características alcalinas pode ser benéfica para o meio, uma vez que esta controla o pH da água agindo como uma solução tampão (Santana e

Brito, 2012). Na Figura 5 estão expostos os resultados das análises realizadas

Embora não haja nenhuma legislação vigente em relação a alcalinidade, segundo Vasconcelos e Souza (2011), para fins potáveis, a alcalinidade não deve exceder 250 mg.L<sup>-1</sup>. Conforme observado no gráfico acima e com base nos valores de referência, todos pontos de coleta estão abaixo deste valor (250 mg.L<sup>-1</sup>), no entanto, os pontos de coleta P2, P4 e P5 possuem concentração de alcalinidade abaixo de 20 mg.L<sup>-1</sup>, uma água com baixa alcalinidade perde sua característica de reação com os íons de hidrogênio, sendo assim, se de alguma forma for adicionado ácido a essa água, a mesma não terá uma adequada capacidade de neutralização.

## Estudo de valores de pH

Os valores de pH influenciam na vida de organismos aquáticos que estão adaptados às condições de neutralidade. As alterações bruscas do pH podem acarretar o desaparecimento de determinados organismos aquáticos que são mais sensíveis a tais mudanças (Brito e Brito, 2013).

Valores fora das faixas recomendadas podem alterar o sabor da água e contribuir para a corrosão do sistema de distribuição, bem como, proporcionar uma possível extração do ferro, cobre, chumbo, zinco e cádmio dificultando a descontaminação das águas (Brito e Brito, 2013). Sendo assim, os resultados obtidos das análises são mostrados na Figura 6.

A Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde determina que o pH deva ficar entre 6,0 e 9,5. Portanto, as amostras se encontram levemente alteradas em relação à legislação vigente, os pontos de coleta P1, P2, P4, e P5 estão abaixo do padrão estabelecido, isso pode ocasionar o desaparecimento de determinados organismos aquáticos presentes na água, bem como alterar o sabor da mesma, auxiliar no processo de corrosão da tubulação e dessa forma extrair alguns metais e dificultar o processo de descontaminação da água (Cetesb, 2001).

## Estudo de valores de Fósforo Total

Outro parâmetro analisado foi o de fósforo total, este se constitui-se principalmente em sólidos em suspensão e solutos, ocorre naturalmente da decomposição da matéria orgânica, ou de fonte antrópica (Danelon *et al.*, 2012). Assim, os resultados das análises podem ser observados na Figura 7.

Como pode ser observado, os pontos de coleta P1, P3 e P4, estão acima do valor permitido pela Resolução Conama 357/2005, que estabelece que o máximo de fósforo total é de 0,025 mg.L<sup>-1</sup>P. Portanto o exesso de fósforo pode indicar que há fontes de poluição como despejos industriais, detergentes e excrementos animais, além de possibilitar o crescimento de algas causando eutrofização (Danelon *et al.*, 2012).

Na Tabela 2 podem ser visualizados os valores médios dos resultados obtidos durante as análises microbiológicas para os parâmetros avaliados experimentalmente em cada ponto de coleta os quais foram comparados com os valores de referência da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde.

### **Estudo de Bactérias Heterotróficas**

Utiliza-se a contagem das bactérias heterotróficas para se obter informações sobre a qualidade bacteriológica da água, tais bactérias são utilizadas para avaliar as condições higiênicas e sanitárias das águas, e se encontradas em número elevado nas águas, podem ocasionar riscos para a saúde. O teste de contagem inclui a detecção, inespecífica, de bactérias ou esporos de bactérias, às vezes de origem fecal, componentes da flora natural da água ou resultantes da formação de biofilmes no sistema de distribuição (Domingues *et al.*, 2007).

Atualmente em vigor, a Portaria MS nº 2914/2011 determina parâmetros de tolerância que indicam se a água está em condições pra consumo humano. Em relação às bactérias heterotróficas a portaria determina o máximo de 500 UFC/mL, das cinco amostras coletadas nenhuma evidenciou mais de 500 UFC/mL. De acordo com a tabela 2, a amostra P3 foi a que mais

se aproximou do máximo permitido pela portaria com 425 UFC/mL representando um percentual de 85% do valor tolerável, mas assim como as demais amostras P1, P2, P4 e P5, não ultrapassaram os valores indicados pela portaria.

Segundo Sabioni e Silva (2006), as bactérias heterotróficas são encontradas naturalmente na água e enfatizam a importância do controle de sua densidade, pois em números elevados podem causar riscos à saúde do consumidor, uma vez que podem atuar como patógenos secundários.

### **Estudo de Coliformes Totais e Termotolerantes (*Escherichia coli*)**

Os coliformes termotolerantes, um subgrupo dos coliformes totais representados principalmente pela espécie *Escherichia coli*, tem sido extensivamente utilizados no monitoramento da qualidade de águas e são considerados os mais específicos indicadores de qualidade de águas destinadas a potabilidade e balneabilidade (López-Pila e Szewzyk, 2000; Youn-Joo *et al.*, 2002; Alm *et al.*, 2003; Nogueira *et al.*, 2003; Lebaron *et al.*, 2005). O Ministério da Saúde, através da portaria nº. 2914/2011 proíbe a presença de coliformes totais e *Escherichia coli* em amostras de 100mL de água para consumo humano.

De acordo com a tabela 2, pode-se observar a presença de coliformes totais em três amostras coletadas dos poços P1, P2 e P3, a contagem de coliformes totais são expressas em NMP (número mais provável) em 100mL de água. A presença desses coliformes na água sob o aspecto da Saúde Pública deve estar isenta na água para abastecimento humano independente de não ser de origem fecal (Cardoso, 2003). Conforme a portaria MS nº 2914/2011, a água deve estar isenta de coliformes totais, com isso, considera-se a água dos poços P1, P2 e P3 não atendem os padrões estabelecidos pela portaria vigente, portanto é imprópria para consumo humano. Já nos poços P4 e P5, não foi detectada a presença desses micro-organismos, logo, pode-se afirmar que não há proibição quanto ao consumo humano.



No que diz respeito à *Escherichia coli*, dentre as 5 amostras analisadas a contagem do micro-organismo foi detectada em apenas um dos poços, no poço P2 existe 2,6 NMP/100mL, no entanto é importante deixar claro que, todos os poços analisados, possuem 15 metros de distância das fossas sanitárias e 30 metros de profundidade. Os coliformes termotolerantes, mais especificamente *Escherichia coli*, fazem parte da microbiota intestinal do homem e outros animais de sangue quente. Estes micro-organismos quando detectados em uma amostra de água fornecem evidência direta de contaminação fecal recente, e por sua vez podem indicar a presença de patógenos entéricos (Pope *et al.*, 2003).

Depois de realizado o estudo, nota-se que embora a lei de zoneamento do município de Goiânia (Lei complementar nº 031, de 29/12/1994), determine as condições de preservação da qualidade do meio ambiente, da paisagem urbana, bem como a garantia da segurança e saúde dos seus usuários e da vizinhança devem ser mantidas em qualquer projeto imobiliário, pode-se constatar que não foram respeitadas as determinações ambientais e de saneamento. É notório a degradação de áreas verdes e o desmatamento das mesmas para construção de novas moradias.

Em suas várias etapas ainda não são oferecidos aos proprietários dos imóveis do residencial Sangri-lá benefícios básicos como asfalto, água tratada e rede de esgoto, lembrando que a energia elétrica só encontra disponível para os moradores da primeira etapa, embora do lado do residencial exista uma termoelétrica, os moradores não têm acesso à energia elétrica, sendo obrigados a se submeterem a ligações precárias e clandestinas.

Pode ser considerada também a situação de que em caso de um acidente dentro dessa termoelétrica com vazamento de óleo diesel o solo seria contaminado e conseqüentemente o lençol freático. Essa possibilidade é um motivo de preocupação, pois essa contaminação com substâncias tóxicas pode atingir as águas subterrâneas, que estão sendo usadas como fonte de

abastecimento para o consumo humano. Com a falta de saneamento básico que possa garantir aos moradores água tratada e uma rede de esgoto, esses moradores são obrigados a cavar poços e cisternas para suprir as suas necessidades diárias de água, bem como fossas sépticas para a coleta de todo esgoto gerado.

Diante do estudo proposto fica evidenciado que é necessário um controle do consumo dessa fonte de água, pois a mesma pode trazer danos à saúde das pessoas que a consomem. Sendo assim, a mesma deve passar por um tratamento de desinfecção antes de ser consumida. As alterações encontradas podem ter vários fatores, uma vez que o residencial não possui nenhum tipo de infraestrutura, principalmente de saneamento básico. Portanto a forma de captação pode favorecer a contaminação da fonte, uma vez que a mesma fica mais exposta aos contaminantes.

Fica clara a importância dos serviços de saneamento básico para a saúde da população. Não só água tratada, como também rede de coleta de esgoto e outros serviços básicos, dessa forma, pode se evitar vários problemas causados por contaminações através da água.

## CONCLUSÕES

Com o monitoramento da qualidade da água realizado neste estudo foi possível observar que por mais que a água subterrânea utilizada no Residencial Shangrilá não esteja em níveis alarmantes de contaminação sejam por atividades industriais, fossas sépticas ou outros fatores, a saúde das pessoas pode está comprometida pelas falhas de potabilidade da água consumida por moradores do condomínio, demonstrando assim a necessidade de acompanhamento freqüente, de realização de outras análises de controle ambiental e a reavaliação das medidas de manuseio higiênico nestes locais, devido às possibilidades de contaminação de ordens diversas.

Vale ressaltar que a falta de firmeza dos governantes municipais na exigência do cumprimento da lei tem levado a degradação

de áreas até então de preservação ambiental, ficando claro que a sensibilização dos governantes se faz necessário para o estrito cumprimento da lei, para que sejam evitadas situações como as que se encontram no loteamento Shangri-lá.

## REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 9898: **Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. 1987, Rio de Janeiro.

Alm, E.W., Burke, J., Spain, A. Fecal indicator bacteria are abundant in wet sand at freshwater beaches. *Wat. Res*, **2003**, 37, 3978.

American Public Health Association- APHA- Standard methods for the water and wastewater, 20 ed. New York: APHA (1998).

Arantes, A.G.S., Mendes, A.M., Azeredo, W.A., Brito, N.N. Environmental and Statistical Analysis on Water Quality of João Leite Creek in Goiânia-GO, Brazil, *International Journal of Lakes and Rivers*, **2013**, 6, 69.

Baird, C. **Química Ambiental**. 2th ed., Tradução de Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carreira. Bookman: Porto Alegre-RS, 2002.

Conselho Nacional Do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução 357**, de 18 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Brasil (1994). **Lei Complementar nº 031, de 29 de dezembro de 1994**. Dispõe sobre o uso e a ocupação do solo nas Zonas Urbana e de Expansão Urbana do Município de Goiânia e estabelece outras providências urbanísticas. Goiânia, 1994.  
<https://www.leismunicipais.com.br>, acessada em novembro 2013.

Brasil (2006). **Ministério da Saúde**. Secretaria de Vigilância em Saúde. Manual de procedimentos de vigilância em saúde

ambiental relacionada à qualidade da água para consumo humano. Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 284 p. (Série A. Normas e Manuais Técnicos).

Brasil (2011). **Portaria do Ministério da Saúde nº 2914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF, 2011b.

Brito, E.B.C.C., Brito, N.N. Avaliação da qualidade da água do Rio Paraguai nas proximidades da cidade de Ladário-MS. *Rev. Eng.Amb: Pesq e Tecnol*, **2013**, 10, 48.

Cardoso, A.L.S.P. Incidência de coliformes e Salmonella sp em água proveniente de abatedouro avícola. *Rev.Hig. Alim*, **2003**,17, 73.

Cetesb – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 224p.

Cetesb – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo, 1997. 288p.

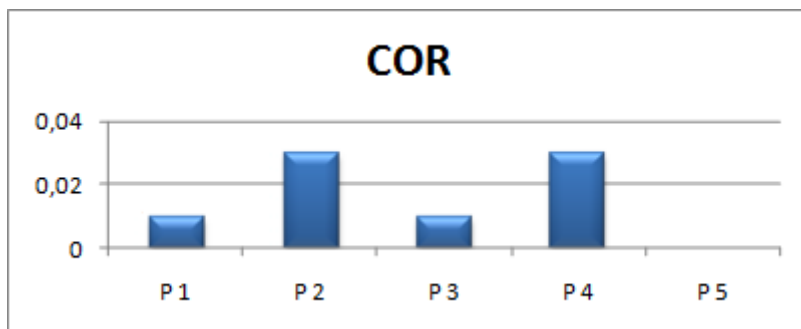
Correia, A., Barros, E., Silva, J., Ramalho, J. **Análise da Turbidez da Água em Diferentes Estados de Tratamento**. VIII ERMAC 8º Encontro Regional de Matemática Aplicada e Computacional. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Natal/RN, 2008.

Danelon, J. R. B., Luz Netto, F. M., Rodrigues, S.C. Análise do Nível de Fosforo total, Nitrogênio Amoniacal e Cloretos nas Águas do Córrego Terra Branca no Município de Uberlândia (MG). *Revista GEONORTE*, **2012**,1, 412.

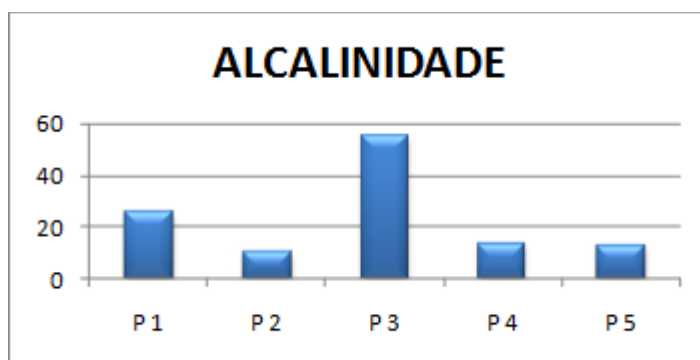
Domingues, V. O., Tavares, G.D., Stuker, F., Michelot, T.M., Reetz, L.G.B., Bertoncheli, C.M., Horne, R.R. Contagem de bactérias heterotróficas na água para consumo humano: comparação entre duas metodologias. *Saúde*, **2007**, 33, 15.

- Espindula, C. J. **Caracterização bacteriológica e físico-química das águas do aquífero freático do cemitério da Várzea - Recife.** Dissertação (Mestrado em Geociências) 2004. 131f. - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
- Ferreira, G. A., Brito, N.N. **Avaliação de parâmetros físico-químicos das águas naturais do lago do parque ecológico dos Buritis, Goiânia-GO.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental- ABES, Goiânia-GO, 2013.
- Fiorucci, A. R., Benedetti Filho, E. A. Importância do Oxigênio Dissolvido em Ecossistemas Aquáticos. *Revista Química Nova na Escola.* **2005**, 22, 10.
- Junior, G.O., Brito, E.B.C.C., Rabelo, D.A.F., Brito, N.N. Avaliação do Índice de Qualidade de Água (IQA) as margens da rodovia Brasileira (Br 135). *Rev. Eletr. Eng.Civi,* **2013**, 7, 16.
- Lebaron, P., Henry, A., Lepeuple, A.S. An operational method for the real-time monitoring of E. coli numbers in bathing waters. *Mar. Poll. Bull.,* **2005**, 50, 652.
- López-Pila, J.M., Szewzyk, R. Estimating the infection risk in recreational waters from the faecal indicator concentration and from the ratio between pathogens and indicators. *Wat. Res.,* **2000**, 34, 4195.
- Nogueira, G., Nakamura, C.V., Tognim, M.C.B., Abreu Filho, B.A., Filho, B.P.D. Qualidade microbiológica de água potável de comunidades urbanas e rurais. *Rev. Saúde Pública,* **2003**, 37, 232.
- Pope, M.L., Bussen, M., Feige, M.A., Shadix, L., GondeR, S., Rodgers, C., Chambers, Y., Pulz, J., Miller, K., Connell, K., Standridge, J. Assessment of the Effects of Holding Time and Temperature on Escherichia coli Densities in Surface Water Samples. *Appl Environ Microbiol,* **2003**, 69, 6201.
- Sabioni, J.G., Silva, I.T. Qualidade microbiológica de águas minerais comercializadas em Ouro Preto, MG. *Revista Higiene Alimentar,* **2006**, 20, 72.
- Santana, B.P., Brito, N.N. Atividades experimentais e iniciação científica para alunos do ensino médio: Estudo da poluição das águas. *Periódico Tchê Química,* **2012**, 9, 87.
- Silva, A. F., Soares, T. R., Afonso, J. C. Gestão de resíduos de laboratório: uma abordagem para o Ensino Médio. *Revista Química Nova na Escola,* **2010**, 32, 37.
- Vasconcelos, V.M., Souza, C.F. Caracterização dos parâmetros de qualidade de água do manancial Utinga, Belém, PA, Brasil. *Revista Ambiente e Água,* **2011**, 6, 305.
- Youn-Joo A.N., Kampbell, D.H., Breidenbach, G.P. *Escherichia coli* and total coliforms in water and sediments at marinas. *Environm. Poll.,* **2002**, 120, 771.

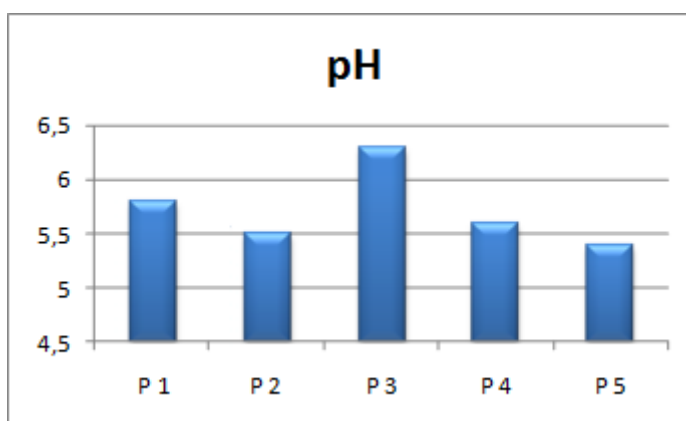




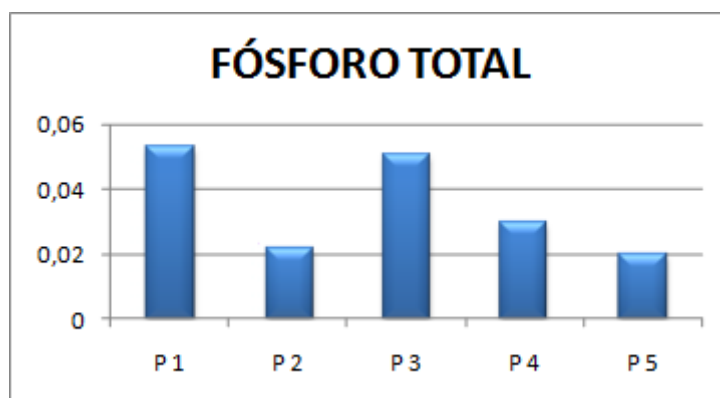
**Figura 4** - Valores médios do parâmetro cor.



**Figura 5** - Valores médios do parâmetro alcalinidade



**Figura 6** - Valores médios do parâmetro pH.



**Figura 7** - Valores médios do parâmetro fósforo total.

**Tabela 1 - Valores médios e desvio padrão dos parâmetros analisados**

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>
<b>Oxigênio dissolvido (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	Média	6,83	7,17	7,80	7,30	8,10
	Desvio Padrão	0,85	1,05	0,82	0,26	0,65
<b>Turbidez (uT)</b>	Média	2,64	1,70	1,74	2,59	1,35
	Desvio Padrão	0,20	1,53	1,21	0,27	1,27
<b>Cor (UH)</b>	Média	0,01	0,03	0,01	0,03	0,00
	Desvio Padrão	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
<b>Alcalinidade (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	Média	25,67	10,33	55,33	13,33	12,67
	Desvio Padrão	5,03	2,52	4,16	1,53	2,08
<b>pH</b>	Média	5,80	5,50	6,30	5,60	5,40
	Desvio Padrão	0,30	0,30	0,60	0,20	0,30
<b>Fósforo Total (mg.L<sup>-1</sup>P)</b>	Média	0,053	0,022	0,051	0,030	0,020
	Desvio Padrão	0,056	0,016	0,031	0,022	0,0022

**Tabela 2 – Valores dos parâmetros microbiológicos analisados Portaria MS nº 2914/2011**

<b>Parâmetros</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>Portaria MS nº. 2914, de 2011</b>
<b>Cont. bactérias heterotróficas (U.F.C/mL)</b>	210,0	320,0	425,0	16,0	308,0	500
<b>Coliformes Totais (N.M.P/100mL)</b>	1,1	>8,0	8,0	Ausente	Ausente	Ausente
<b>Escherichia coli (N.M.P/100mL)</b>	Ausente	2,6	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente





## ESTUDO TÉRMICO E ESTEREOQUÍMICO DO ACETATO DE URANILO DI-HIDRATADO



### THERMAL STUDY AND STEREOCHEMICAL OF THE DI-HYDRATED URANYL ACETATE

COSTA, Luiz Henrique Medeiros da<sup>1\*</sup>; LIMA, Francisco José Santos<sup>2</sup>;  
SILVA, Ademir Oliveira da<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN  
Av. Senador Salgado Filho s/n, Campus Universitário – CEP 59072-970

\*Autor correspondente  
e-mail: [medeiroslhc@hotmail.com](mailto:medeiroslhc@hotmail.com)

Received 04 January 2015; received in revised form 23 January 2015; accepted 26 January 2015

#### RESUMO

Pode-se inferir que quanto maior a interação, maior é a temperatura de saída da espécie, a Podemos inferir a intensidade da interação dessas espécies através da temperatura de decomposição. Realizamos a modelagem molecular para visualizar melhor o ambiente químico em torno do urânio e avaliar dados estereoquímicos do composto estudado. Através da modelagem, associamos as distâncias de ligações com a força das interações entre os átomos e entre as moléculas, sendo mostrada uma proporção inversa entre distância de ligação e energia necessária para decompor a espécie, ou seja, quanto maior a distância, menor a temperatura de decomposição. Correlacionamos também a modelagem molecular, com as temperaturas de quebra de ligação. Com os resultados das análises térmicas podemos observar que ocorreram dois eventos. No primeiro evento, ocorreu numa variação de temperatura entre 84 - 163 °C (com um pico de temperatura em 121 °C) e houve uma perda de massa de 7,982%, que está relacionado à saída de duas moléculas de água. Já no segundo evento, observou-se uma perda de massa de 24,503%, na qual foi atribuída a saída dos acetatos, que estão coordenados ao o íon urânio.

**Palavras-chave:** *Análise térmica, acetato de urânio di-hidratado, estereoquímica*

#### ABSTRACT

In our studies we can infer the intensity of the interaction of these species through the decomposition temperature. It is believed that the greater the interaction, a higher outlet temperature. We performed molecular modeling to better visualize the chemical environment around the uranium and evaluate stereochemical data of the studied compound. Through modeling, we associate the distances connections with the strength of interactions between atoms and between molecules and is shown an inverse ratio bond distance and energy required for decomposing the species, in other words, the greater the distance, the lower the temperature decomposition. Also correlated to molecular modeling with bond breaking temperatures. With the results of thermal analysis we can see that there were two events. The first event occurred at a temperature varying between 84-163 °C (with a peak temperature of 121 °C) and there was a weight loss of 7.982%, which output is related to two water molecules. In the second event, there was a mass loss of 24.503%, which was assigned the output of acetates, which are coordinated to the uranyl ion.

**Keywords:** *Thermal analysis uranyl, acetate dihydrate, stereochemistry*

## INTRODUÇÃO

O propósito do trabalho é avaliar o estudo térmico do acetato de uranila dihidratado e correlacionar com sua estrutura molecular. A associação dessas técnicas permite diferenciar os tipos de interação das moléculas de água presentes em sua estrutura, se estão fisicamente ligadas ou quimicamente ligadas, bem como, mostrar uma proposta de decomposição do íon acetato ligado ao íon uranilo, apoiado em referências bibliográficas e modelagem molecular. Durante os estudos térmicos notamos que normalmente os primeiros eventos são as saídas das águas. Podemos inferir a intensidade da interação dessas espécies através da temperatura de decomposição. Admite-se que quanto maior a interação, maior é sua temperatura de saída. Associando com informações da literatura, através da técnica do monocristal, podemos observar entre os diferentes tipos de interação das moléculas de água com o acetato de uranilo.

### 1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

É uma das técnicas analíticas que mede a perda/ganho de massa da amostra em função da temperatura ou tempo. Já a termogravimetria é um arranjo matemático para demonstrar a variação de massa em relação à variação do tempo, ou seja, matematicamente falando é a primeira derivada da TGA, podendo ser representada por DTG. As técnicas térmicas têm grande potencial e vem sendo utilizadas em diversas aplicações. Alguns materiais estudados como: materiais biológicos, cerâmicas, vidros, compostos inorgânicos, cristais líquidos, entre outros, têm sido vastamente estudados e caracterizados. Os estudos termoanalíticos desses materiais podem ser aplicados, respectivamente na determinação de constantes térmicas, estabilidades térmicas, caracterização de materiais, entre outras aplicações. (DENARI e CAVAHEIRO 2012)

De acordo com CLOUGH (CLOUGH, *et al.*, 1969), a decomposição térmica do acetato de uranilo tem estudos breves. Descobriu-se que o sal dihidratado era estável até 100°C, o qual inicialmente elimina água de cristalização. Após esse evento, ocorre a decomposição do acetato, segundo HOWATSON e GREV (HOWATSON, J. e GREV, D. M., 1975), que se encontra também

coordenado ao íon uranilo ( $\text{UO}_2^{+2}$ ), segundo medidas de condutância efetuadas por LIMA, *et al.* (2014). Sugere também, que ao final da decomposição, há um pequeno aumento de peso, e isso se deve ao fato de ser analisado em atmosfera de ar, do qual o composto sofre oxidação, originando o óxido  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Nakagawa e col., (NAKAGAWA *et al.*, 1987), estudaram com detalhes, o comportamento das águas de hidratação de compostos com picratos de lantanídeos por análise térmica. Concluíram que os lantanídeos leves (La-Gd) eram undecahidratados enquanto que os pesados (Tb-Lu) eram octahidratados. Observaram também que haviam dois tipos diferentes de água de hidratação ligados na estrutura do complexo. Para os leves, uma fracamente ligada que inicialmente saía a uma temperatura de 30°C, com um pico endotérmico a 50°C, causando uma significativa perda de massa, e um segundo pico, também endotérmico, que aparecia a 90°C, com perda de massa associada menor. Picratos de Sm, Eu e Gd apresentaram um pico adicional endotérmico a 140°C nas curvas TG. Dy e Yb, apresentaram dois picos em 55 e 85°C, com intensidades invertidas (endo- e exotérmicas), indicando que há dois tipos de água ligadas diferentemente. Uma fracamente ligada que poderia ser removida com  $\text{SiO}_2$  seco ou por aquecimento um pouco a cima da temperatura ambiente e outra ligada mais fortemente, sendo removida por  $\text{P}_2\text{O}_5$  sêco sob vácuo ou aquecendo entre 90-140°C. Em outro trabalho, Matos (MATOS *et al.*, 1990) observaram que os mesmos compostos obtidos a partir de outra rota de síntese, perdiam inicialmente todas as moléculas de água, através de um processo endotérmico até aproximadamente 150°C, temperatura na qual eram obtidos os compostos anidros, que permaneciam estáveis até 300°C.

### 1.2 Modelagem Molecular

A modelagem molecular compreende um número de ferramentas e métodos computacionais e teóricos que tem como objetivo entender e prever comportamento de sistemas reais. Além de fornecer dados estruturais, os cálculos teóricos são usados também na análise de propriedades químicas e farmacológicas, e são aplicáveis

tanto a átomos isolados como em biomacromoléculas (RODRIGUES, 2001).

Realizamos a modelagem molecular para visualizar melhor o ambiente químico em torno do urânio e avaliar dados estereoquímicos do composto estudado.

O interesse em modelagem molecular utilizando recursos computacionais vem aumentando em função do melhor desempenho apresentado pelos computadores nas últimas duas décadas. A modelagem molecular atualmente está sendo amplamente aplicada na interpretação de resultados experimentais e na construção de novos materiais com propriedades específicas. (COELHO *et. al.*, 1997)

A base da modelagem molecular está em relacionar todas as propriedades moleculares importantes, ou seja, estabilidade, reatividade e propriedades eletrônicas com a estrutura molecular. Desta forma é possível desenvolver algoritmos capazes de calcular uma estrutura molecular com uma estereoquímica específica e correlacioná-la com as propriedades moleculares apresentadas pela substância. (COELHO. *et. al.*, 1997)

O reconhecimento desta nova área de pesquisa pelo mundo científico veio com o prêmio Nobel em Química de 1998 concedido a John Pople e Walter Kohn, pelas contribuições no desenvolvimento da química computacional e modelagem molecular (FREITAS, 1998; SANTOS, 2001).

### 1.3 Cristalografia: um breve histórico

Quando se fala em raios-x, a primeira aplicação que vem à mente da maioria das pessoas é a radiografia, processo que usa os raios-x para visualizar o interior de objetos (ou de pessoas) ao colocá-los entre uma fonte de raios-x e uma chapa fotográfica. De fato, essa é a mais comum das aplicações desse tipo de radiação e a primeira a ser utilizada desde a descoberta desses raios. Porém, devido ao fenômeno da *difração* de raios-x, é possível estudar materiais a nível atômico, descobrindo e estudando sua

estrutura. (AZÁROFF, 1968; CULLITY, 1956)

O físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen passou a investigar os chamados “raios catódicos” (nome utilizado na época para designar o fluxo de elétrons gerado no tubo) em 1894, e em 1895 Röntgen descobriu os raios X, os quais imediatamente mostraram ser uma excelente ferramenta nos diagnósticos médicos. Porém levaria mais de uma década para que a radiação X e sua interação com átomos e moléculas fossem estudadas pelos físicos e levassem à elucidação da estrutura de materiais orgânicos e inorgânicos. (MARTINS, 1998; WARREN, 1969)

Em 1912, Max von Laue provou que um cristal atravessado por um feixe colimado de raios X provocava efeitos de difração. A imagem captada numa placa de filme perpendicular à direção de incidência revelava a simetria e a perfeição de uma rede cristalina. Essa experiência abriu caminho para o uso dos raios X como ferramenta fundamental no estudo dos materiais, e mereceu o prêmio Nobel de Física de 1914 (BLEICHER, 2000).

Dos experimentos de Röntgen, Laue sabia que o comprimento de onda dos raios-X era da ordem de  $10^{-8}$  cm. Logo, um cristal serviria como uma grade ideal para a difração dos raios-x. Experimentos foram feitos para detectar o fenômeno, e em 1912 Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração, utilizando o sulfato de cobre. Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria de difração de raios-X para estruturas tridimensionais (cristais), obtendo assim o prêmio Nobel de Física em 1912 (MARTINS, 1998; TORRIANI, 2014).

### METODOLOGIA

A metodologia para análise do sal complexo (MERCK) foi por três técnicas: análise térmica, modelagem molecular e cristalografia. Foi feita uma relação entre as distâncias das ligações, temperatura de decomposição, estereoquímica e a cristalografia. Essas relações nos pôde abstrair informações, no que diz respeito à força de ligação, associada à ligação coordenada ao metal e a interação intermolecular da água de

hidratação. A modelagem foi baseada na literatura, onde se mostra, não somente, as distâncias de ligações como também os ângulos e a estrutura (HOWATSON, 1975).

## 2.1 Análise Térmica

Foi realizada a análise térmica do acetato de urânio (MERCK), utilizado em nossas pesquisas preliminares. As curvas termogravimétricas foram registradas em uma termobalança Shimadzu TGA-50H com razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$  sob atmosfera dinâmica de ar, permitindo obter a composição e a estabilidade de compostos intermediários e resíduos. O estudo da análise térmica foi dividido em dois eventos: o primeiro relativo à perda de duas moléculas de água e o segundo, a decomposição do acetato, que está coordenado ao íon urânio. A Tabela 01 ilustra alguns dados relevantes no estudo de análise térmica.

## 2.2. Modelagem Molecular

A Modelagem Molecular compreende um número de ferramentas e métodos computacionais e teóricos que tem como objetivo entender e prever comportamento de sistemas reais. Além de fornecer dados estruturais, os cálculos teóricos são usados também na análise de propriedades químicas e farmacológicas, e são aplicáveis tanto a átomos isolados como em bio-macromoléculas (RODRIGUES, 2001). Realizamos a modelagem molecular para visualizar melhor o ambiente químico em torno do urânio e avaliar dados estereoquímicos do composto estudado, conforme a Figura 2.

## 2.3. Cristalografia

Com base nas informações da literatura, (HOWATSON, 1975), a recristalização do acetato de urânio hidratado foi realizada da seguinte forma: o cristal foi obtido pelo método da recristalização a partir da dissolução do sal em ácido acético 3M.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

No estudo da modelagem molecular, segundo a literatura (HOWATSON, 1975), a microsimetria em torno do urânio no  $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , apresenta no plano equatorial, coordenação através de dois átomos

de oxigênio de um ânion acetato bidentado, dois oxigênios em dois ânions acetatos monodentados (sendo que um dos ânions pertence à célula unitária vizinha) e um oxigênio de uma molécula de água. A segunda molécula de água está ligada por interação intermolecular com a primeira, e interage também através de ligações de hidrogênio com átomos de oxigênio dos acetatos bidentados de duas células adjacentes. Há também no plano axial, dois oxigênios (um abaixo e outro acima do plano equatorial), conforme ilustra a modelagem observada na Figura 2. São mostradas, também, as distâncias de ligação entre os átomos. Podemos observar, no plano equatorial, a distância entre o oxigênio que possui uma dupla ligação com o carbono da carbonila é de  $1,26\text{ \AA}$ , sendo a menor distância mostrada, por ser uma ligação dupla. Observa-se também a distância entre o oxigênio do acetato bidentado e o metal que é de  $2,45\text{ \AA}$ . Já entre o oxigênio do acetato monodentado e o urânio, é de  $2,37\text{ \AA}$ . E por fim, nesse plano, a distância entre o oxigênio da água de coordenação e o átomo central é de  $2,34\text{ \AA}$ . No plano axial, os oxigênios possuem uma distância similar, sendo  $1,74\text{ \AA}$  (acima do plano equatorial) e  $1,76\text{ \AA}$  (abaixo do plano equatorial), por fim, a distância entre o oxigênio da água de cristalização com o hidrogênio da água de coordenação, sendo a maior distância mostrada, representada por  $2,60\text{ \AA}$ , pois se trata de uma ligação de hidrogênio ( $\text{H}^{\delta+} \cdots \text{O}^{\delta-}$ ), forte, o suficiente para estar agregada a célula unitária. Assim, o urânio se encontra numa estrutura com número de coordenação 7 ( $\text{NC} = 7$ ). A Figura 2 mostra os dados relativos às distâncias de ligação, citada acima.

Podemos associar as distâncias de ligações com a força das interações entre os átomos e entre as moléculas. Sabemos que a água de hidratação possui a maior distância, assim, ela é a primeira molécula a sair, durante a decomposição (Figura 3). Já a água de coordenação possui uma distância de ligação menor que a água de hidratação e que a distância entre o oxigênio do acetato monodentado. Porém, a água coordenada é perdida no primeiro evento da curva térmica. Seria mais coerente à saída do acetato monodentado, por ter uma distância de ligação um pouco maior, no entanto, é necessário lembrar que esse acetato é proveniente de uma célula unitária vizinha, e a força da ligação não depende unicamente da distância, como também

da natureza dos elementos adjacentes, tornando assim a interação do grupo orgânico mais forte. Além disso, a espécie molecular orgânica em questão, interage também com o metal da célula unitária vizinha. Assim, como a água de coordenação está apenas interagindo com o urânio e também com a água de hidratação, torna-se uma interação mais fraca que a espécie aniônica, o acetato monodentado.

Os estudos da literatura pesquisada sobre a decomposição térmica de complexos dihidratados (SILVA *et al.*, 2010; ROSSO *et al.*, 2005; MÜLLER *et al.*, 2014), mostram que o primeiro evento está diretamente ligado a saída das águas, sendo válido tanto para o acetato de zinco dihidratado quanto para o cloreto de cobre II dihidratado complexado com o aspartame. Evidencia-se também que o próximo evento, é a perda das demais espécies, os acetatos e o aspartame. Podemos citar nesses estudos térmicos que, os exemplos dos sais de ferro hidratados (cloreto e nitrato férrico), estudados por SILVA, ROSSO e MÜLLER (SILVA *et al.*, 2010; ROSSO *et al.*, 2005; MÜLLER *et al.*, 2014), são similares aos complexos citados neste trabalho. Primeiro há uma perda de massa de 7,982%, que ocorre no intervalo de 84 - 163 °C (com um pico em 121 °C) e está associado à perda de duas moléculas de água (CLOUGH *et al.*, 1969). Podemos inferir que a água de cristalização sai numa temperaturas mais baixa, antes de 100°C, atribuindo assim uma interação intermolecular mais fraca, que a da água de coordenação. Segundo a literatura (HOWATSON, 1975), a análise da estrutura molecular do cristal, indica que há no plano equatorial, uma água ligada covalentemente por um átomo de oxigênio, com o urânio, e há outra água (de cristalização) que está ligada por interações do tipo ligações de hidrogênio com a água de coordenação (ligação covalente). A hidratação (H<sub>2</sub>O) dos sais é atribuída como água fracamente ligada (superficial), segundo IONASHIRO e col. (IONASHIRO *et al.*, 2005) e MÜLLER e col. (MÜLLER *et al.*, 2014). Estas duas moléculas (água de hidratação e de coordenação) são as primeiras a ser eliminadas. No segundo evento, nota-se uma perda de 24,503%, na qual está associada à eliminação dos acetatos, onde um deles se encontra bidentado ao urânio e o outro monodentado. Nesse evento ocorre consecutivamente a oxidação do urânio, formando o óxido de urânio U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, ficando como resíduo final da

decomposição, atingindo uma temperatura de 400°C, conforme ilustrado na Tabela 1. Na Figura 3, está mostrado uma associação da modelagem com as temperaturas de quebra de ligação na molécula estudada, relativas a termodecomposição dos grupos. De acordo com CLOUGH e col. (CLOUGH, *et al.*, 1969), observa-se que a diferencial térmica do acetato de urânio em atmosfera de ar, possui no primeiro evento, um pico endotérmico na referida variação de temperatura. Já no segundo pico, percebe-se uma decomposição exotérmica que ocorre de forma rápida, ocorrendo o que se chama pirólise dos acetatos. A Figura 3 ilustra a correlação entre a análise térmica e a modelagem molecular, indicando as faixas de temperaturas e as quebras de ligações com o urânio para a água e os acetatos coordenados.

## CONCLUSÕES

Observou-se com o resultado da análise térmica, através das perdas da massa em função da variação de temperatura, que a estabilidade térmica do sal hidratado ocorre até uma temperatura de 84 °C, de acordo com a Tabela 1. Essa técnica nos faz inferir que há perda das duas águas no primeiro evento mostrado na Figura 1. Analisando juntamente com a estrutura do mono cristal, percebemos que a água de coordenação, esta ligada quimicamente, e a água de cristalização, esta realizando uma interação tipo, ligação de hidrogênio em forma de ponte com outra estrutura de célula unitária, sendo uma interação comumente considerada mais fraca, que a água de coordenação. Já no segundo evento há perdas de massa referente aos acetatos, um ligado monodentado e o outro formando um quelato ligado bidentado conforme estudado na literatura. A modelagem molecular mostra que, através das distâncias de ligações, é possível evidenciar os eventos das análises térmicas e inferir o que está sendo decomposto em cada etapa da curva termogravimétrica. Percebemos geralmente que, quanto maior a distância de ligação menor será a energia para rompê-la, e portanto, menor temperatura. Analogamente, podemos dizer que quanto menor a distância de ligação, maior energia para decompor a espécie molecular, conforme nas Figuras 1-3. Obviamente, as ligações com os átomos de natureza diferentes, adjacentes ao

oxigênio neste sistema estudado, também interferem no teor energético e na termoestabilidade das ligações, não sendo portanto unicamente função das distâncias.

## AGRADECIMENTOS

(Agradecemos ao PIBIC (IC) / PPPg / UFRN / CNPq, pelo apoio financeiro a COSTA, L. H. M., (bolsista PIBIT) e aos incentivos à pesquisa em química fundamental e aplicada.

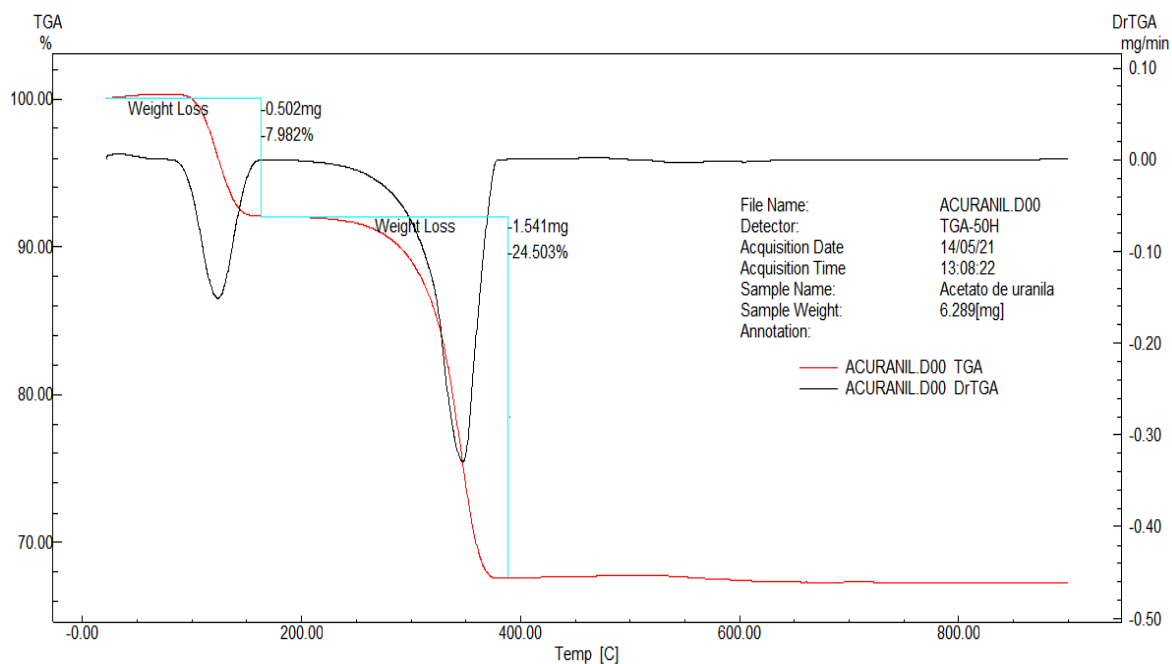
## REFERÊNCIAS:

1. AZÁROFF, L. V. "Elements of X-Ray Crystallography". McGraw-Hill Book Company, Inc. **1968**
2. BLEICHER L, SASAKI, J. M., - Introdução à difração de raios-x em cristais, *Apostila, Universidade Federal do Ceará*, **2000**.
3. CLOUGH, P. S.; DOLLIMORE, D. and GRUNDY, P. - The thermal decomposition of uranyl acetate, *J. inorg. nucl. Chem.*, **1969**, 31, 361-370
4. COELHO L. W., JUNQUEIRA, G. M. A., HERRERA, J. O. M. E MACHADO, S. DE P. - Aplicação de mecânica molecular em química inorgânica, *Química Nova*, **1999**, 22(3).
5. CULLITY, B. D. - "Elements of X-Ray Diffraction". Addison-Wesley Publishing Company, Inc. **1956**
6. DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T. G., Princípios e Aplicação de Análise Térmico, *Apostila, Universidade de São Paulo, São Carlo*, **2012**.
7. FREITAS, L.C.G. - Prêmio Nobel de química 1999, *Química Nova na Escola*, **1998**, n. 8, p.3-6,.
8. HOWATSON, J. and GREV, D. M. - Crystal and Molecular Structure of Uranyl Acetate Dihydrate\*, *J. inorg. Nact Chem.*, **1975**, 37, 1933-1935.
9. IONASHIRO, M. GIOLITO, I. - Fundamentos da Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial, São Paulo: Giz Editora, **2005**.
10. LIMA, Francisco José Santos; COSTA, L. H. M.; SILVA, A. O. - Estudos espectroquímico do Íon  $UO_2^{2+}$  coordenado no Acetato de uranila  $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$ , *Periódico Tche Química*, **2014**, vol. 11(22).
11. MARTINS, R. A. - A Descoberta dos Raios X: O primeiro comunicado de Röntgen. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **1998**, 20, 373-39.
12. MATOS, J. R.; VICENTINI, G. e ZINNER, L. B., - Decomposição Térmica de Picratos Hidratados de Lantanídeos – *Resumos do XXX Congresso Brasileiro de Química*, **1990**, Vol 1, 21.
13. MÜLLER, M., VILLALBA, J. C. E ANAIS-SI, F. J. - Decomposição térmica (TG-DTA) de sais de ferro  $[FeCl_3 \cdot 6H_2O]$  e  $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$  com análise morfológica e química do produto final, *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, **2014**, v. 35, n. 1, p. 9-14, jan./jun.
14. NAKAGAWA, K.; AMITA, K.; MIZUNO, H.; INOUE, Y. And HAKUSHI, T., - Preparation Of Some Lanthanoid Picrates and The Behaviour Of Their Water Of Hydration – *Bull. Chyem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60, 2037-40.
15. RODRIGUES, C. R. Modelagem Molecular. *Química Nova na Escola, Edição Especial, fevereiro de 2001*.
16. ROSSO, N. D., LIMA, R. C. A., CARUBELI, C. R. e SCHNITZE, E. - Estudos de equilíbrio, espectroscópicos e térmicos para caracterização do complexo formado entre o aspartame e o íon Cu(II), *Revista Varia Scienti*, **2005**, V. 05, n. 10, p. 123-136
17. SANTOS, H. F. – O conceito da Modelagem Molecular, *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, **2001**, N° 4 – Maio.
18. SILVA, S. S., MAGALHÃES, F., SANSIVIERO, M. T. C., - Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub>. Testes fotocatalíticos, *Quím. Nova*, **2010**, vol.33 n° 1 São Paulo.
19. TORRIANI I. L. - Cristalografia: uma ciência multidisciplinar, *Ciência e Cultura*, São Paulo, Sept. **2014**, vol.66 n° 3.
20. WARREN, B. E. "X-Ray Diffraction". Dover Publications, Inc. (1969)

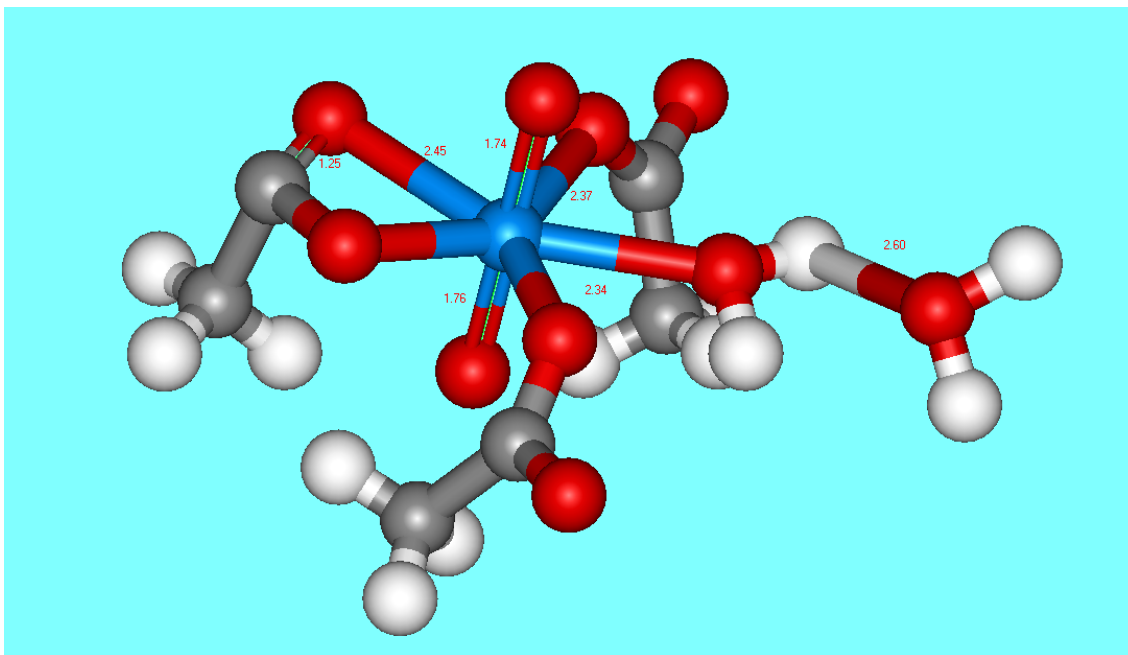


**Tabela 01 – Eventos térmicos experimentais**

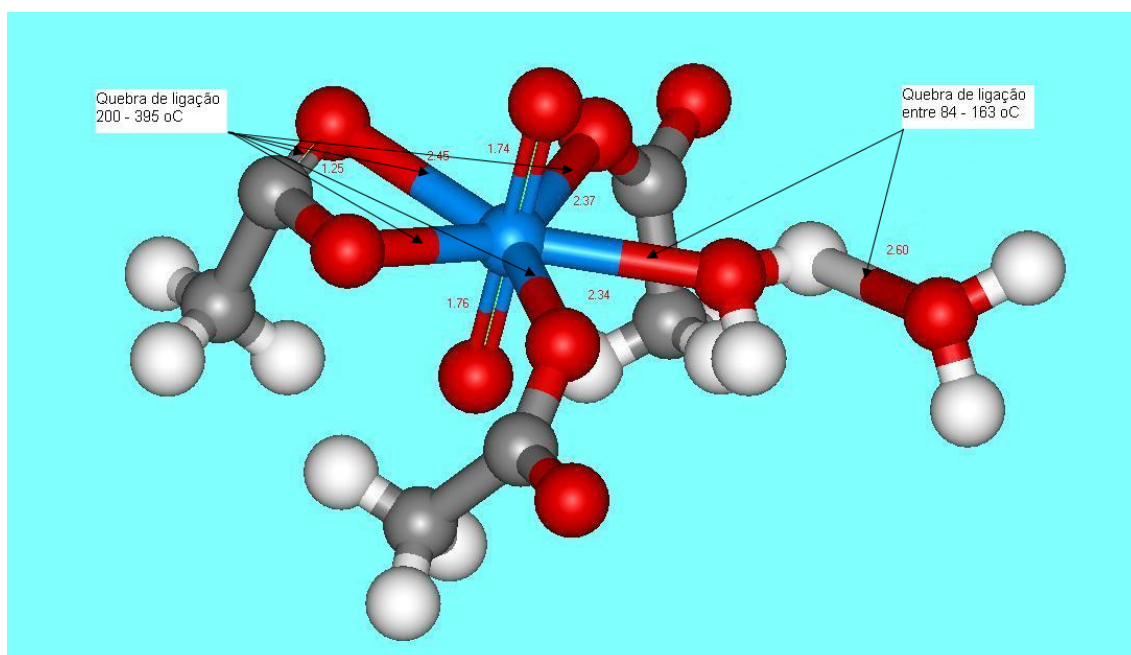
Eventos	Intervalo de Temperatura (°C)	Pico de Temperatura (°C)	% de Perda de Massa	Perda de Massa Molar (g/mol)	Espécie Molecular Atribuída (Quantidade)
1	84 - 163	121	7,982	33,856	2 H <sub>2</sub> O
2	200 - 395	345	24,503	103,93	2 CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
resíduo	400	-	67,515	280	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>



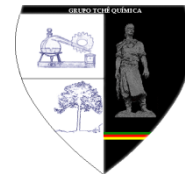
**Figura 1. – Análise térmica do acetato de uranila di-hidratado em atmosfera dinâmica de ar**



**Figura 2.** – Modelagem molecular do acetato de uranila dihidratado. Distância de ligação em vermelho. Átomos: carbono (cinza), oxigênio (vermelho), hidrogênio (branco), urânio (azul).



**Figura 3.** – Associação da quebra de ligações em função da temperatura na termo-decomposição, com a modelagem molecular do acetato de uranila dihidratado. Distância de ligação em vermelho. Átomos: carbono (cinza), oxigênio (vermelho), hidrogênio (branco), urânio (azul).



## ESTUDO DO COMPORTAMENTO FOTOFÍSICO E DA FOTOESTABILIDADE DE UM DERIVADO AZALACTÔNICO ENCAPSULADO EM CICLODEXTRINA EM SOLUÇÃO AQUOSA.

### STUDY OF THE PHOTOPHYSICAL BEHAVIOR AND THE PHOTOSTABILITY OF AN AZLACTONE DERIVATIVE ENCAPSULATED IN CYCLODEXTRIN.

KRAUSER, Maike de Oliveira; LAHOUD, Marcelo Galindo; ROSA\*, Mauricio Ferreira

Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Química, Rua da Faculdade 645, Jd. Sta. Maria, cep 85903-000, Toledo-PR, Brasil. (fone: +55 45 33797074; fax: +55 45 33797001)

\* *Autor correspondente*

*e-mail: mauricio\_rosa@ymail.com*

Received 07 October 2014; received in revised form 03 February 2015; accepted 04 February 2015

#### RESUMO

As azalactonas são compostos heterocíclicos bem conhecidos, sendo importantes intermediários na síntese de aminoácidos quirais. Mesmo apresentando altas intensidades de emissão de fluorescência, muito poucos trabalhos foram encontrados na literatura acerca das suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas. Devido à baixa solubilidade em solução aquosa realizou-se o estudo fotofísico e fotoquímico destes compostos em solução hidroalcoólica e aquosa na presença de ciclodextrinas, uma vez que, segundo dados da literatura, o encapsulamento pode aumentar a estabilidade da molécula encapsulada assim como modificar suas propriedades fotofísicas. Os resultados mostraram que ocorre encapsulamento da azalactona na cavidade da  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD) em meio hidroalcoólico devido ao aumento a intensidade de absorção, entretanto observa-se a diminuição da fotoestabilidade do derivado azalactônico em meio hidroalcoólico.

**Palavras-chave:** oxazolonas, fotofísica, ciclodextrina, fotoestabilidade

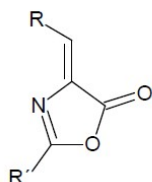
#### ABSTRACT

The azlactones are well known compounds and are important intermediates in the synthesis of chiral heterocyclic amino acids. Even with high intensities of fluorescence emission, very few studies were found in literature about their photophysical and photochemical properties. Due to the low solubility in aqueous solution, we carried out the photochemical and photophysical study of these compounds in aqueous and hydroalcoholic solution in the presence of cyclodextrins since, according to literature data, the encapsulation can enhance the stability of the encapsulated molecule as well as modify its photophysical properties. The results showed increase of absorption intensity of azlactone after encapsulation in the  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) cavity in aqueous-alcoholic medium, however it is observed the decrease in the photostability azlactone derivative in aqueous-alcoholic medium.

**Keywords:** oxazolones, photophysics, cyclodextrin, photostability

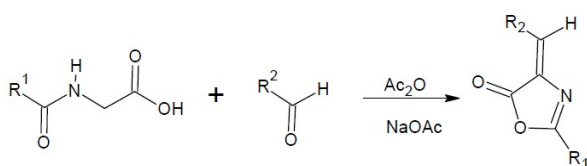
## INTRODUÇÃO

As azalactonas, atualmente denominadas oxazolonas, são heterociclos de 5 membros que possuem em seu anel um átomo de oxigênio, um de nitrogênio e ainda uma carbonila exocíclica (Figura 1).



**Figura 1** – Fórmula estrutural da azalactonas.

As azalactonas foram primeiramente sintetizadas por Plöchl (1884) pela condensação do ácido hipúrico (*N*-benzoilglicina) com aldeído aromático em solução de anidrido acético e acetato de sódio, como mostrado no Esquema 1.



**Esquema 1** – Reação descrita por Plöchl

Posteriormente Erlenmeyer (1892) reestudou esta reação propondo a correta estrutura do produto, assim como o emprego deste na síntese de derivados de aminoácidos. Desde então esta reação passou a ser denominada como “Síntese de Plöchl-Erlenmeyer”.

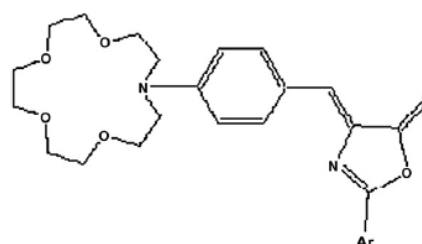
A utilização dos derivados azalactônicos na química é bem diversa. Fisk *et al.* (2007) apresentaram uma abrangente revisão do emprego desta classe de compostos como intermediários na síntese de uma série de outros compostos de interesse biológico.

Uma importante característica desta família de compostos é alta intensidade de emissão de fluorescência, sendo encontrado na literatura a utilização de derivados azalactônicos como sensores fluorescentes de glicose (ERTEKIN *et al.* 2005), indicadores

fluorescentes de pH em filmes poliméricos (ERTEKIN *et al.* 2000) ou em matrizes sol-gel (ERTEKIN *et al.* 2003), entre outras.

Ozturk; Alp e Ertekin (2005) utilizaram o derivado azalactônico 4-(2-furilmetileno)-2-fenil-5-oxazolona suportado em uma matriz polimérica de PVC como sensor fluorimétrico de Fe<sup>3+</sup>. Os autores observaram a supressão da fluorescência em função do aumento da concentração de Fe<sup>3+</sup> na faixa de 6x10<sup>-6</sup> a 6x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>.

Ozturk; Alp; Timur (2008) investigaram a utilização de derivados azalactônicos fixados em matrizes poliméricas de PVC como sensores fluorescentes de acetilcolina e inibidores da acetilcolinesterase. Foi observado que quando expostos a concentrações crescentes de donepezil, um inibidor da acetilcolinesterase, ocorre a supressão de fluorescência do sensor fluorimétrico na faixa linear de 7,99x10<sup>-7</sup> a 443,86x10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> para o CPO-I, 7,99x10<sup>-7</sup> a 412,43x10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> para CPO-II e 7,99 a 317,88x10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> para CPO-III (Figura 2).



Ar

CPO-I	3,5-dinitrofenil
CPO-II	4-nitrofenil
CPO-III	4-toluil

**Figura 2** – Estruturas dos derivados 2-(aril)-4-[4-(1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciclopentadecil)benzilideno]-5-oxazolona. (Fonte: Ozturk; Alp; Timur 2008)

Kóczán *et al.* (2001) utilizaram derivados azalactônicos como fluoróforos no reconhecimento de peptídeos, aminoácidos e aminas. Este reconhecimento ocorre pela alteração da estrutura das moléculas de um derivado de aminoácido através da reação com um derivado azalactônico, conseqüentemente alterando tanto a fluorescência como a absorção do composto, ocorrendo um

deslocamento batocrômico e ou redução da emissão/absorção do derivado azalactônico.

Foram observadas propriedades ópticas não-lineares de derivados azalactônicos em solução (KITAZAWA *et al.*, 1995) ou em estruturas poliméricas (SMOKAL *et al.*, 2007). Em óptica não-linear alguns derivados azalactônicos apresentam a geração de harmônicas, absorvendo o fóton em um determinado comprimento de onda e emitindo o fóton em um múltiplo da onda absorvida. Segundo os autores isto oferece uma promessa para a utilização destes compostos em optoeletrônica.

As ciclodextrinas (CD) são oligossacarídeos cíclicos, constituído por unidades de glicose (D-(+)-glucopirranose) unidas através de ligações glicosídicas ( $\alpha$ 1,4). Schardinger (1903) identificou as ciclodextrinas como produtos resultantes da degradação do amido pela ação da enzima *amilase ciclodextrina glicosil transferase* (CGTase), produzida pelo microorganismo *Bacillus macerans*. Este é capaz de romper um segmento da hélice do amido e unir as duas porções terminais deste fragmento numa única molécula cíclica (SAENGER, 1980). Por modificação enzimática é possível obter a ciclização de seis, sete ou oito unidades de glicose dando origem à  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -CD, respectivamente.

Do ponto de vista estrutural, as CD's apresentam-se na forma de cones truncados. Os diâmetros das cavidades da face mais estreita e da mais larga são respectivamente 4,7 e 5,3 Å para uma  $\alpha$ -CD, 6,0 e 6,5 Å para a  $\beta$ -CD e 7,5 e 8,3 Å para  $\gamma$ -CD.

A presença das hidroxilas livres na parte externa das CD's confere a essas moléculas um caráter hidrofílico. Esse arranjo estrutural das moléculas de glicose nas CD's possibilita a formação de complexos de inclusão com uma variedade de espécies hidrofóbicas ou anfífilas de tamanho adequado, admitindo-as, pelo menos parcialmente dentro da cavidade, permitindo assim a "dissolução" em meio aquoso de compostos que apresentam baixa solubilidade neste solvente (KURKOV & LOFTSSON, 2013).

O espaço restrito e a relativamente

reduzida polaridade da cavidade da CD podem influenciar às propriedades das moléculas hóspedes incluídas na cavidade.

As propriedades fotofísicas, como intensidade de absorção/emissão e deslocamento no máximo absorção/emissão dos hóspedes, são notavelmente alteradas mediante a complexação com CD.

Krishnamoorthy & Dogra (1999), estudando o efeito da presença de b-CD sobre o comportamento fotofísico da 2-(4'-N,N-dimetilaminofenil)benzimidazola (DMAPBI), observaram o efeito hiperocrômico, ou seja, o aumento da intensidade de absorção, da banda mais deslocada para maiores comprimentos de onda, com o aumento da concentração de b-CD, assim como um deslocamento batocrômico de 328 para 333 nm, desta mesma banda associado ao aumento da concentração de b-CD no meio. Os autores justificam este aumento da absorbância devido ao encapsulamento da DMAPBI na cavidade da b-CD.

Estas propriedades têm sido utilizadas nos estudos de equilíbrios de complexação de inclusão entre CD e fluoróforos e a dinâmica do fluoróforo na cavidade CD.

Devido a essas características, CD e seus derivados têm sido amplamente utilizados para estudos fotoquímicos e fotofísicos de estruturas supramoleculares, (REICHARDT, 1988). Geralmente CDs nativas absorvem abaixo de 300nm, porém, quando grandes cromóforos aromáticos estão ligados a CD ou inclusos nesta, o sistema exhibe significativa alteração do comportamento espectral. Assim a medição espectrofotométrica torna-se não só um método conveniente, mas também eficiente para investigar o comportamento de complexação de sistemas CD (REICHARDT, 1988).

O termo solvatocromismo descreve as mudanças relevantes nas características (posição, intensidade e forma) de bandas de absorção e/ou emissão eletrônica com a variação da polaridade do meio. O solvatocromismo negativo é definido pelo deslocamento hipsocrômico do  $\lambda_{\text{máx}}$  de uma banda de absorção/emissão eletrônica com o aumento da polaridade do solvente. Já o deslocamento batocrômico define o solvatocromismo positivo.

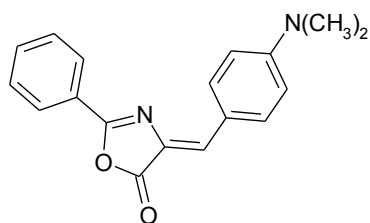
O solvatocromismo é produzido pela diferença na solvatação do estado fundamental e do primeiro estado excitado da molécula que absorve a luz (ou o seu cromóforo). Além de importantes para descrever as energias relativas dos estados eletrônicos de moléculas, as mudanças solvatocrômicas são úteis também para a determinação experimental de algumas propriedades físicas importantes, tais como os momentos de dipolo, a polarizabilidade e os momentos de multipolo de moléculas. Deste modo, os efeitos do solvente sobre o espectro de absorção eletrônica e de emissão podem ser usados para fornecer informações acerca das interações soluto-solvente (CARDOSO, 2002).

Com interesse de estudar as propriedades fotofísicas, a fotoestabilidade assim como também aumentar a solubilidade desses derivados azalactônicos em solução aquosa, pensou-se em trabalhar com estruturas supramoleculares que possuam nanocavidades, visando a utilização destes derivados como corantes para lasers ou sensores fluorescentes do ambiente.

Neste trabalho foi estudado o comportamento fotofísico e da fotoestabilidade de um derivado azalactônico em solução de n-propanol (nPrOH) e misturas de hidroalcoólicas de n-PrOH/água na presença ou não de b-CD.

## MATERIAL E MÉTODOS

O derivado azalactônico utilizado neste trabalho foi o 4-[4-(dimetilamino)benzilideno]-2-fenil-1,3-oxazol-5(4H)-ona, daqui para frente denominado somente como AZA2 (Figura 3). Este derivado foi sintetizado em laboratório pelo método clássico de Plöchl-Erlenmeyer e sua síntese está descrita na literatura (ROSA & SAVARIZ, 2005).



**Figura 3** - Estrutura da AZA2

As soluções-mãe e de análise foram preparadas utilizando-se água destilada, n-propanol (nPrOH) e N,N-dimetilformamida (DMF), ambos grau P.A., sem qualquer tipo de tratamento.

A b-CD (99%) foi fornecida pela Aldrich e também foi empregada sem qualquer tipo de purificação.

A preparação da solução-mãe de AZA2 em nPrOH foi realizada solubilizando-se 0,0290 g (0,1 mmol) de AZA2 em 3mL de DMF e completando-se o volume do balão para 100mL com nPrOH. A solução foi submetida ao ultrassom por 30 min para completa solubilização e degasagem (retirada do oxigênio molecular), obtendo-se uma solução de concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

A solução mãe de b-CD foi preparada solubilizando-se 0,283 g ( $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ) em 50mL de água destilada obtendo-se uma solução de concentração final  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Para o preparo das amostras sem a presença de b-CD foram utilizados cinco balões de 10 mL para os quais foram transferidas alíquotas de 0,1 mL da solução-mãe de AZA2/nPrOH adicionando-se em seguida 1, 2, 3, 4, 5 e 7 mL de água e completando-se o volume com nPrOH.

Para outros cinco balões de 10 mL foram transferidos alíquotas de 0,1 mL da solução-mãe de AZA2/nPrOH adicionando-se em seguida 1, 3, 5 e 7 mL da solução-mãe de b-CD/H<sub>2</sub>O para cada um dos respectivos balões, sendo então o volume completado com nPrOH. A concentração de AZA2 em todos os balões foi de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e as concentrações de b-CD variaram de 0,5 a  $3,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Todas as soluções preparadas foram submetidas ao ultrassom por 15 min para completa solubilização e retirada de O<sub>2</sub> da solução. Em seguida foi realizado o estudo fotodegradativo pela irradiação em fotorreator (Rayonet RPR-100 - Southern New England Co) equipado com oito (8) lâmpadas com máximo de emissão em 300 nm.

A evolução da degradação foi acompanhada pela variação espectral da amostra verificada pelos espectros de absorção



obtidos em um espectrofotômetro de varredura UV-vis Shimadzu 1601-PC. Os espectros foram traçados e tratados matematicamente em planilha eletrônica (Excel).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Figura 4 mostra o espectro de absorção da AZA2 em solução de nPrOH. Nesta pode ser observado a presença de uma banda de baixa intensidade em torno de 307 nm e outra mais intensa em torno de 470 nm. A primeira banda apresenta-se muito pouco estruturada e a segunda sem qualquer tipo de estruturação.

Os espectros de absorção da AZA2 obtidos em solventes de diferentes polaridades apresentaram comportamento solvatocrômico, como pode ser observado na Figura 5 abaixo, na qual o derivado AZA2 sofreu deslocamento batocrômico de cerca de 70 nm quando a polaridade do solvente foi aumentada.

Nas soluções de AZA2 em nPrOH contendo quantidades crescentes de água, o principal efeito observado foi o deslocamento batocrômico da banda mais deslocada para o vermelho (Figura 6). No detalhe desta Figura é apresentado o gráfico de  $\Delta\lambda$  vs % H<sub>2</sub>O no qual possível se observar que este deslocamento ocorre linearmente ao aumento da quantidade de água no meio.

A adição de b-CD tem como efeito no espectro de UV-vis da AZA2 o deslocamento batocrômico da banda na região do visível proporcionalmente ao aumento da concentração de b-CD no meio, como mostrado na Figura 7. Esse deslocamento pode evidenciar a ocorrência do encapsulamento da AZA2 na cavidade da b-CD, como sugerem os trabalhos encontrados na literatura para outras moléculas. Entretanto, como neste caso a concentração de água também está aumentando, este deslocamento também pode estar associado ao aumento da polaridade do meio, visto que este mesmo comportamento foi observado no experimento que não continha b-CD.

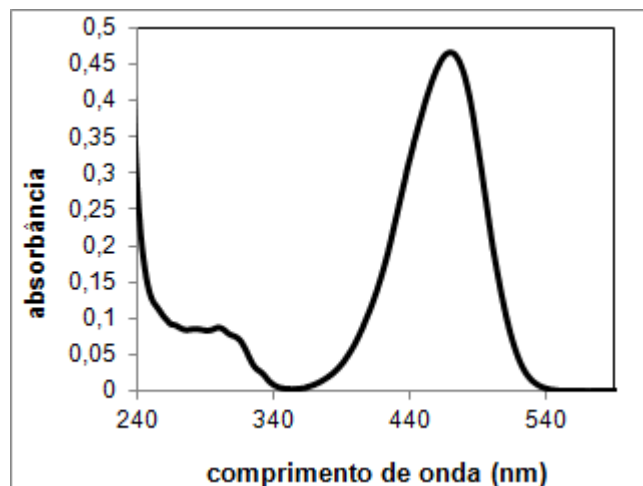


Figura 4 – Espectro de absorção da AZA2 em nPrOH

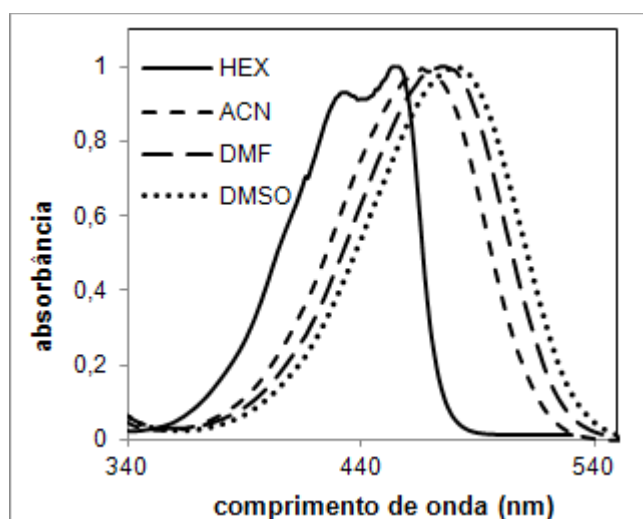


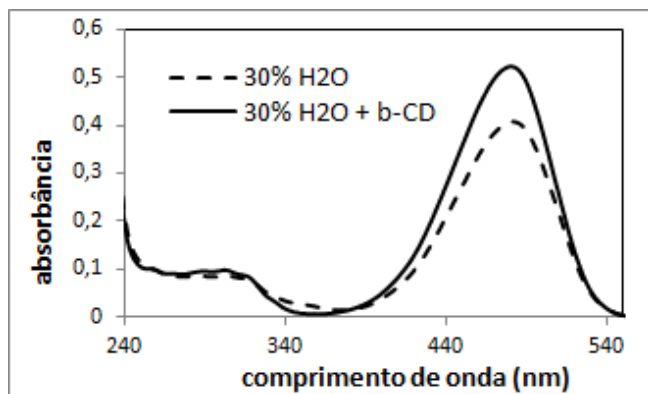
Figura 5 – Espectros de absorção da AZA2 em diferentes solventes nos quais são (HEX) hexano, (ACN) acetonitrila, (DMF) dimetilformamida, (DMSO) dimetilsulfóxido.

Na Figura 8 são mostradas as bandas de absorção obtidas na amostra contendo 30% água e 30% água + b-CD. Verifica-se que, para esta proporção de água, a adição de b-CD não resultou no deslocamento batocrômico de  $\lambda_{\max}$ , porém observa-se um pronunciado efeito hiperacrômico.

Este comportamento é idêntico aquele observado por Rajendiram & Balasubramanian (2007), e pode ser explicado pela maior solubilização do derivado azalactônico no meio, o que nos sugere que está ocorrendo encapsulamento da AZA2 na cavidade da b-CD.

O estudo da fotoestabilidade da AZA2 em solução de nPrOH e nas misturas nPrOH/H<sub>2</sub>O e nPrOH/H<sub>2</sub>O/b-CD foi realizado submetendo-se as amostras à irradiação, e acompanhando-se a degradação por meio dos espectros de absorção obtidos em intervalos de 15min.

O comportamento observado em todos os experimentos foi idêntico, ou seja, a diminuição da intensidade da banda mais deslocada para o vermelho (banda  $\pi\pi^*$ ) ao longo do tempo, como mostrado na Figura 9 para um dos experimentos



**Figura 8** – Espectro de absorção da AZA2 ( $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) em água com e sem b-CD ( $1,5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>)

O estudo cinético da degradação da AZA2 em meio alcoólico e hidroalcoólico foi realizado submetendo-se a irradiação as amostras com diferentes proporções de água e adquirindo-se seus espectros de absorção em intervalos regulares de tempo. Com os valores do máximo de absorção foram traçados os gráficos de  $\ln(I_0/I)$  vs. tempo para os primeiros 75 minutos de irradiação, intervalo este que apresentou comportamento relativamente linear para todos os experimentos.

A Tabela 1 apresenta os valores de k (constantes de velocidades relativas) obtidos pelo ajuste linear dos pontos para cada um dos experimentos com adição de H<sub>2</sub>O.

**Tabela 1** – valores das constantes de velocidade calculadas para os processos de fotodegradação em função da percentagem de água.

%H <sub>2</sub> O	k x 10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0	8,2	0,9801
10	3,4	0,9937
20	2,5	0,9976
30	2,3	0,9993
40	4,3	0,9955
50	5,4	0,9712
70	6,6	0,9812

Observou-se que o processo que apresentou maior constante de velocidade foi aquele que teve somente o nPrOH como solvente ( $k = 8,2 \times 10^{-3}$  min<sup>-1</sup>). Este valor foi cerca de quatro vezes superior do que aquele obtido para o processo com 30% de água ( $k = 2,3 \times 10^{-3}$  min<sup>-1</sup>).

Inicialmente este resultado não surpreende, visto que estudos anteriores (ROSA & SAVARIZ, 2005) mostram que a presença de solventes doadores de hidrogênio, como o iPrOH, aceleram de forma significativa a fotodegradação de estruturas azalactônicas. Desta forma o nPrOH deve estar atuando como doador de hidrogênio como visto em estudos anteriores.

Para o experimento realizado com 30% de água esperava-se que a presença desta iria atuar como doador de hidrogênio acelerando a degradação do derivado azalactônico, o que de fato não acontece. Uma explicação para tal comportamento pode ser a solvatação preferencial. Como o derivado azalactônico possui baixa solubilidade em água, este deve estar interagindo principalmente com a porção alifática da estrutura do álcool, enquanto a porção polar deste interage com a água, diminuindo assim a transferência de hidrogênio.

Decidiu-se então realizar o processo fotodegradativo da AZA2 na presença de b-CD somente para o experimento que continha 30% de água no meio ( $[b-CD] = 1,5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>). O valor de k calculado pelo método gráfico (R<sup>2</sup> = 0,9947) foi de  $3,7 \times 10^{-3}$  min<sup>-1</sup>, ou seja, aproximadamente o dobro daquele obtido para o processo sem a presença de b-CD. Este resultado obtido foi surpreendente, pois

esperava-se que, com o encapsulamento, houvesse um aumento na estabilidade do corante.

Entretanto há alguns relatos na literatura sobre este tipo de comportamento. Wang *et al.* (2007) investigaram o comportamento de fotodegradação do bis-(4-hidroxifenil)etano (BPE) na presença de  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -CD. Os autores observaram que a presença de  $\gamma$ -CD confere uma excelente estabilização à molécula quando exposta a irradiação UV. Entretanto o comportamento oposto é observado na presença de b-CD.

Segundo os autores o processo de foto-oxidação do BPE é dependente da profundidade de inclusão. Quando na presença de  $\gamma$ -CD a molécula está totalmente incluída na cavidade não sofrendo degradação apreciável, pois se encontra afastada dos grupos hidroxilas secundários da molécula de  $\gamma$ -CD. Entretanto na presença de b-CD o BPE não está totalmente incluso na cavidade possuindo proximidade suficiente aos grupos hidroxilas secundárias da cavidade. Estes grupos podem ser ativados, convertendo-se em radicais hidroxila sob irradiação UV, aumentando assim a oxidação fotoquímica.

Assim, uma explicação para a b-CD atuar como agente de degradação seria a ocorrência da inserção parcial da AZA2 na cavidade, ficando parte da estrutura próxima as hidroxilas secundárias na cavidade da b-CD, acelerando o processo de degradação.

## CONCLUSÕES:

O derivado AZA2 apresentou comportamento solvatocrômico. Foi observado que ocorre encapsulamento da AZA2 na cavidade da b-CD quando em solução hidroalcoólica, que foi evidenciado pelo efeito hiper-crômico da banda absorção em meio contendo água e b-CD.

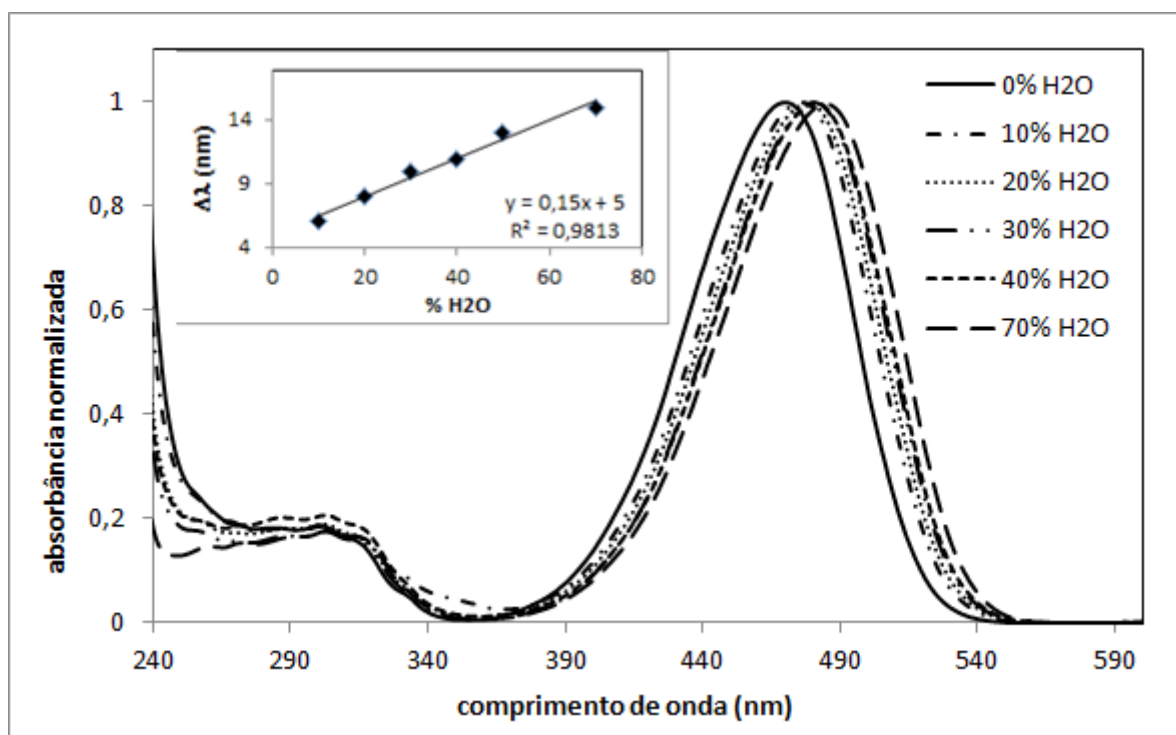
Quanto à fotoestabilidade verifica-se uma maior fotoestabilidade do corante em meio hidroalcoólico, provavelmente devido à solvatação preferencial. Em relação ao complexo AZA2@b-CD verifica-se que a b-CD atua como agente de degradação em meio hidroalcoólico, diminuindo, assim, a fotoestabilidade da AZA2

quando encapsulada em b-CD. Este comportamento pode ser explicado pela inclusão parcial da molécula hóspede na cavidade do hospedeiro.

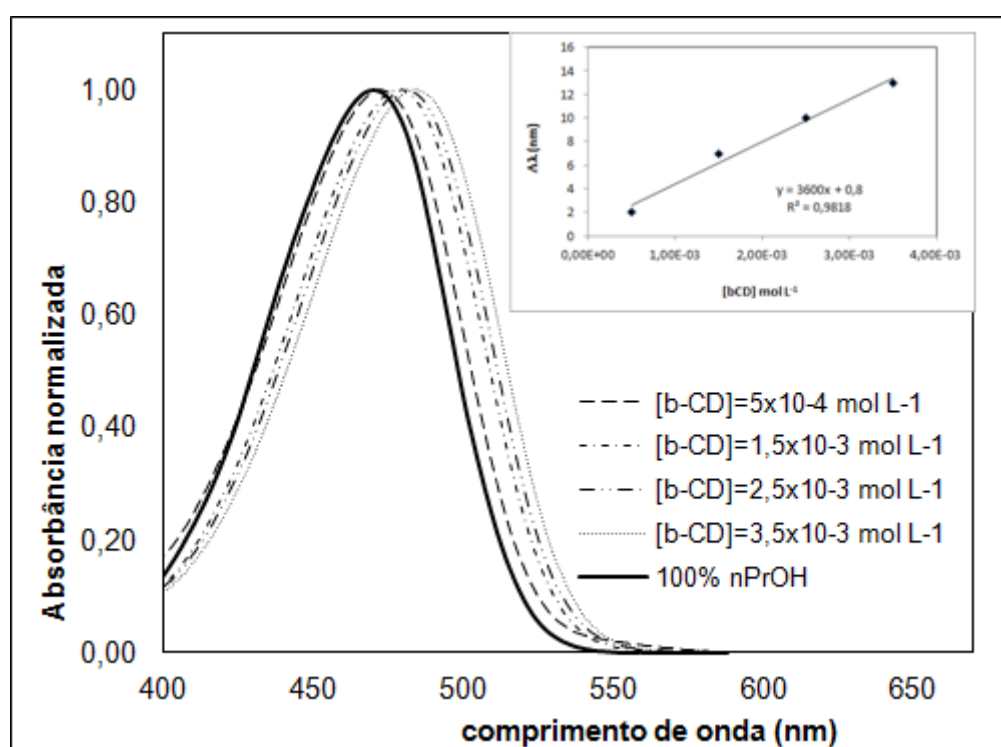
## REFERÊNCIAS:

1. CARDOSO, D. S. Investigação das interações soluto-solvente e solvente-solvente na solvatação preferencial da merocianina de Brooker em misturas binárias de solventes. Florianópolis **2002**, 4-16. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.
2. ERLNMEYER, F. Ueber die Condensation der Hippursäure mit Phtalsäureanhydrid und mit Benzaldehyd, *Justus Lieb Ann. Chem.* **1892**, 271: 137.
3. ERTEKIN, K.; ALP, S.; KARPIRE, C.; YENIGÜL, B.; HENDEN, E.; IÇLI, S. Fluorescence emission studies of an azlactone derivative embedded in polymer films: An optical sensor for pH measurements *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, 137: 155-161.
4. ERTEKIN, K.; ALP, S.; YALCIN, I. Photophysical and photochemical characteristics of an azlactone dye in sol-gel matrix; a new fluorescent pH indicator. *Dyes & Pigm.* **2003**, 56[2]: 125-133.
5. ERTEKIN, K.; CINAR, S.; AYDEMIR, T.; ALP, S. Glucose sensing employing fluorescent pH indicator: 4-[(*p*-*N,N*-dimethylamino)benzylidene]-2-phenyloxazole-5-one *Dyes & Pigm.* **2005**, 67[2]: 133-138.
6. FISK, J. S.; MOSEY, R. A.; TEPE, J. The diverse chemistry of oxazol-5-(4H)-ones *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36: 1432-1440.
7. KITAZAWA, M., HIGUCHI, R.; TAKAHASHI, M.; WADA, T.; SASABE, H. Novel molecular design for second harmonic generation: Azlactones derivatives *J. Phys. Chem.* **1995**, 99: 14784-14792.
8. KÓCZÁN, G., *et al.*, Synthesis and characterization of 4-etoxyethylene-2-

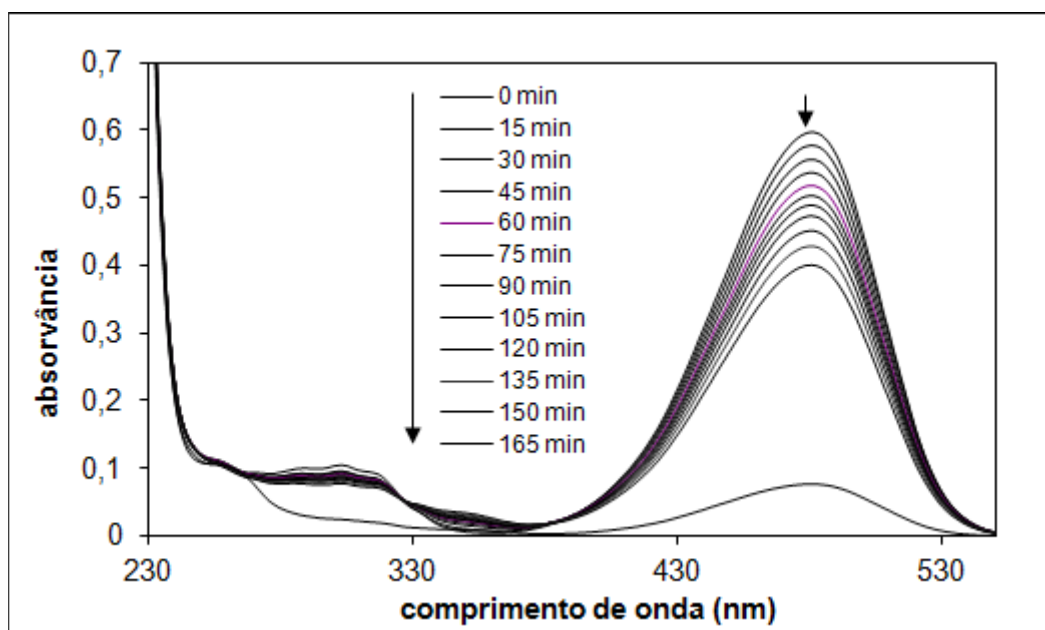
- [1]-naphthyl-5(4H)-oxazolone and its fluorescent amino acid derivatives, *Tetrahedron*, **2001**, 57[21]: 4589-4598.
9. KRISHNAMOORTHY, G.; DOGRA, S. K. Dual fluorescence of 2-(4'-N,N-dimethylaminophenyl)benzimidazole: effect of  $\beta$ -cyclodextrin and pH, *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, 123: 109-119.
  10. KURKOV, S.V.; LOFTSSON, T. Cyclodextrins, *Int. J. Pharm.* **2013**, 453, 167-180
  11. OZTURK G.; ALP, S.; ERTEKIN, K. Determination of pK<sub>a</sub> values of azlactone dyes in non- aqueous media, *Dyes & Pigm.* **2005**, 65: 33-38.
  12. OZTURK, G.; ALP, S.; TIMUR, S., Photophysical characterization of fluorescent oxazol-5- one derivatives in PVC and their application as biosensors in the detection of Ach and AChE inhibitor: Donepezil, *Dyes & Pigm.* **2008**, 76: 792-798.
  13. PLOCHL, J. Über einige derivate der benzoylimidozimsäure, *Chem. Ber.*, **1884**, 16: 2815.
  14. RAJENDIRAN, N.; BALASUBRAMANIAN, T. Dual fluorescence of N-phenylanthranilic acid: effect of solvents, pH and  $\beta$ -cyclodextrin, *Spectrochim. Acta* **2007**, 68: 867-876.
  15. REICHARDT, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; VCH: Weinheim; p. 329-387; **1988**.
  16. ROSA, M.F.; SAVARIZ, F. C. Síntese e estudo da fotoestabilidade de derivados azalactônicos encapsulados em  $\beta$ -ciclodextrina, *Ecl. Quim.* **2005**, 30[4]: 75-81.
  17. SAENGER, W. Cyclodextrin inclusion-compounds in research and industry, *Angew. Chem. Int. Eng .Ed.* **1980**, 19: 344-362.
  18. SCHARDINGER, F. Über thermophile Bakterien aus verschiedenen Speisen und Milch, sowie über einige Umsetzungprodukte derselben in kohlenhydrathaltigen Nährlösungen darunter kristallisierte Polysaccharide (Dextrine) aus Stärke, *Z. Untersuch Nahr. u. Genussm.* **1903**, 6: 865-880.
  19. SMOKAL, V.; CZAPLICKI, R.; DERKOWSKA, B.; KRUPKA, O.; KOLENDO, A.; SAHRAOUI Synthesis and study of nonlinear properties of oxazolone containig polymers, *Synth. Metals* **2007**, 157: 708-712.
  20. WANG, G.; XUE, X.; LI, H.; WU, F.; DENG, N.  $\beta$ -Cyclodextrin-enhanced photodegradation of bis(4-hydroxyphenyl)ethane under UV irradiation, *J. Mol. Cat. A* **2007**, 276 : 143-149.



**Figura 6** – Espectros de absorção normalizados da AZA2 na banda em 470 nm em função da quantidade de água na solução.



**Figura 7** – Espectros de absorção normalizados da AZA2 (banda em 470 nm) em função da [b-CD]. Os valores [b-CD] encontram-se no gráfico.



**Figura 9** - Espectros de absorção da AZA2 em solução nPrOH/30% $H_2O$  nos tempos de irradiação.





## TRANSFORMANDO A MULTIPLICIDADE DE SISTEMAS NUM SISTEMA UNIFICADO: DESAFIOS DA UNIFICAÇÃO NO INT



### TRANSFORMING THE MULTIPLICITY OF QUALITY SYSTEMS INTO ONE: THE INT EFFORT

SIMÕES, Maria Gabriela Pinto de Almeida<sup>1\*</sup>; CLARIM, Haroldo de Jesus<sup>2</sup>; GAIO, Arnaldo Pinheiro Costa<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup> Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Gestão da Qualidade, Av. Venezuela, 82, sala 709 cep 20081-3129, Rio de Janeiro – RJ, Brasil  
(fone: +55 21 2123 1170; fax: +55 21 2123 1284 )

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Tecnologia, Coordenação de Gestão Tecnológica, Av. Venezuela, 82, 8º andar cep 20081-3129, Rio de Janeiro – RJ, Brasil  
(fone: +55 21 2123 1260; fax: +55 21 2123 1284 )

\* Autor correspondente  
e-mail: [gabriela.simoes@int.gov.br](mailto:gabriela.simoes@int.gov.br)

Received 12 June 2000; received in revised form 30 November 2000; accepted 14 December 2000

## RESUMO

Em novembro de 2006, o Instituto de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro, por meio de sua Divisão de Acreditação de Laboratórios - DICLA, enviou ofício as Organizações com Laboratórios Acreditados, sugerindo que as que possuíssem mais de um sistema da qualidade com ensaios acreditados promovessem a sua unificação no sentido de racionalizar as atividades e recursos de acreditação dos laboratórios. O presente trabalho apresenta o esforço traduzido em ações e estratégias adotadas pelo Instituto Nacional de Tecnologia - INT, a partir de 2008, visando a implantação de um Sistema de Gestão da Qualidade Unificado, segundo os critérios da ABNT NBR ISO/IEC 17025 o que foi conseguido em 2012, após a reavaliação de todo os laboratórios e mudança para um único escopo acreditado. O INT deixou de ter seis laboratórios acreditados e passou a ter um único escopo, sob o número de acreditação CRL 0006, o primeiro conseguido por um de seus laboratórios em 1984. Esta mudança trouxe como resultado maior conhecimento sobre o Sistema de Gestão da Qualidade, aumentando a capacidade do INT de garantir a qualidade de seus ensaios acreditados.

**Palavras-chave:** Gestão da Qualidade, Acreditação, ISO/IEC 17025.

## ABSTRACT

In November 2006, the INT received an informative document from the National Institute of Metrology, Quality and Technology – the Brazilian accreditation body – which recommended that institutions with more than one accredited quality management system for laboratory tests should promote its unification. This paper presents the INT effort, through actions and strategies, started in 2008 toward the unified implementation of the Quality Management System due to the ISO/IEC17025 criteria. INT's accreditation (CRL006) was achieved in 2012, after the reassessment of all the laboratories accredited. The INT has transformed six accredited laboratories into just one accredited institution under the number CRL006. This was the first number achieved by an INT'S lab in 1984. This change has brought one particular output such as higher knowledge of the quality management system which makes INT as institution more capable to ensure the quality of all accredited tests.

**Keywords:** Quality management, Accreditation, ISO/IEC 17025.

## INTRODUÇÃO

O Instituto Nacional de Tecnologia - INT é uma instituição pública da administração direta federal, integrante do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Desde sua criação em 1921, o INT vem participando ativamente com a missão de “Participar do desenvolvimento sustentável do Brasil, por meio da pesquisa tecnológica, da transferência do conhecimento e da promoção da inovação”<sup>1</sup> quer seja, na forma de suporte tecnológico às indústrias, na capacitação de recursos humanos ou na geração e disseminação de tecnologias.

No início da década de 90, foi definido, como estratégia, pela Direção do INT, consolidar e expandir a infraestrutura de serviços tecnológicos para atender ao Programa Tecnologia Industrial Básica - TIB criado pelo Governo Federal, cujo objetivo visava à melhoria da qualidade dos produtos fabricados no País e o aumento das exportações. Para tal, consolidou sua atuação em Normalização e Regulamentação Técnica, iniciando sua atuação em Metrologia e Avaliação da Conformidade com a implantação de sistema de gestão da qualidade nos seus laboratórios segundo os requisitos da norma ABNT ISO Guia 25, atual NBR ISO/IEC 17025.

Por meio de projetos financiados no âmbito do Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - PADCT e com recursos próprios, o INT ampliou sua capacitação laboratorial e de recursos humanos, de forma a aumentar o número de ensaios e laboratórios acreditados pela Rede Brasileira de Laboratório de Ensaios – RBLE, bem como acreditar laboratórios na Rede Brasileira de Calibração - RBC, ambas gerenciadas pelo INMETRO.

Ao longo do tempo, o INT buscou outros reconhecimentos em Gestão da Qualidade como a participação em prêmios da Qualidade tais como: do Governo Federal, em 1998; o Programa de Excelência na Gestão voltado para as Entidades de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação, que participa desde 1999 e o Prêmio Qualidade Rio em 2003.

O aumento significativo no número de contratos de acreditação e outros reconhecimentos, bem como do número de

ensaios, é resultado da manutenção bem sucedida de um Sistema de Gestão da Qualidade voltado às demandas da sociedade.

## DESENVOLVIMENTO

O Sistema de Gestão normalmente utilizado por laboratórios de calibração e ensaio é o proposto pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, que inclui requisitos referentes à direção (requisitos e gestão) e de competência técnica para a realização de calibrações e ensaios.

Segundo SANTOS (2011), instituições que possuem diversos laboratórios podem adotar Sistemas de Gestão da Qualidade individuais ou um Sistema de Gestão da Qualidade único para todos os laboratórios. Quando a instituição adota Sistemas de Gestão da Qualidade individuais, cada laboratório possui sistemáticas próprias para atender os requisitos da norma. No caso de um Sistema de Gestão da Qualidade unificado, contemplando diversos laboratórios, que atendem a um único padrão normativo, há uma Gestão centralizada e uniforme em todos os laboratórios.

Comprometimento e atitude dos colaboradores, aliados ao suporte da Direção e ao trabalho em equipe são fatores críticos recorrentes na implantação do Sistema de gestão. Quando a alta direção não está envolvida e as equipes não estão comprometidas com a adequação e a eficácia do sistema, não há como mantê-lo. A qualidade necessita convergência de esforços em todos os níveis da hierarquia organizacional. No caso do INT, a alta direção define a política e metas institucionais para a qualidade, bem como disponibiliza recursos necessários à implantação e manutenção de um Sistema da Qualidade que atenda aos requisitos da acreditação, bem como os das agências governamentais demandantes de ensaios e calibrações.

Convergindo em direção a essas metas, em 2008, foi iniciado o processo de unificação. Naquele momento, o INT possuía sete Sistemas de Gestão da Qualidade implantados, em sete laboratórios, referentes aos escopos acreditados, consistindo em um sistema retalhado onde não havia interação entre os mesmos. O nível de amadurecimento de cada um dos sistemas também era heterogêneo: existindo sistemas com 20 anos de acreditação em contraposição com outros recém-acreditados.

<sup>1</sup> Esta missão foi definida para o período 2011-2021.

A unificação do sistema foi coordenada pela Divisão de Gestão da Qualidade – DIGQ, que é responsável, de acordo com o Regimento Interno do INT, pelas seguintes atividades:

- I. Prestar assessoramento superior no âmbito das ações especiais do INT;
- II. Exercer a função de secretaria executiva do Comitê Gestor da Qualidade;
- III. Orientar a estruturação e organização das atividades do INT no âmbito do sistema da qualidade, estabelecendo e mantendo a documentação correspondente;
- IV. Orientar a elaboração e revisão da documentação do sistema da qualidade do INT; e
- V. Promover as atividades de desenvolvimento organizacional, processos de melhorias e auditorias internas da qualidade;

De modo a unificar os sistemas foram elencadas as seguintes ações, por ordem de importância:

- Unificação dos Manuais da Qualidade e escolha de um único Gerente da Qualidade;
- Definição dos Responsáveis Técnicos por escopo e não mais por laboratório;
- Unificação dos Requisitos Gerenciais (item 4) da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005;
- Unificação dos Requisitos Técnicos (item 5) da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

A escolha de iniciar pelo Manual da Qualidade se deve ao fato dos mesmos serem muito parecidos e utilizarem alguns procedimentos comuns a toda a instituição. As creditações no INT eram tratadas por laboratório, onde a alta direção consistia no chefe da Divisão a qual o laboratório era vinculado, e não havia envolvimento em nível de coordenação e direção da instituição. Com a unificação do manual, verificou-se que esta etapa só apresentava uma dificuldade – a gerência da qualidade não pertenceria mais a somente um laboratório, mas a todo o INT. A partir desta constatação, foi estabelecido através de Portaria do INT, um único Gerente da Qualidade, com a

atribuição de atender a todos os laboratórios com ensaios acreditados.

Ainda neste contexto, foi emitida outra Portaria estabelecendo o “Comitê de Análise Crítica do Sistema de Gestão da Qualidade”. Esse Comitê, em um primeiro momento, tem a função de analisar criticamente as documentações emitidas pela DIGQ e uniformizar as políticas e os procedimentos, definidos pelo INT, para atender a cada um dos requisitos da norma aplicada. De modo a propiciar a participação e o envolvimento de todos os laboratórios com escopo acreditado e postulantes de acreditação, foram definidos como participantes deste fórum, os Responsáveis Técnicos por escopo, o Gerente da Qualidade, o Chefe da Divisão de Gestão da Qualidade e os respectivos Coordenadores de cada área (alta Direção).

Observando a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, os requisitos do item 4 (requisitos gerenciais) são documentos relativos a “parte administrativa” das unidades. Neste sentido vale lembrar que como cada unidade era isolada, existiam 7 procedimentos para cada um dos itens deste requisito, isto é, eram aproximadamente 100 procedimentos para atender os requisitos gerenciais, que poderiam ser reduzidos a aproximadamente 15 procedimentos com a unificação.

Os elementos do sistema da qualidade do INT foram estabelecidos segundo a seguinte hierarquia:

- Manual da Qualidade - MQ
- Normas Gerenciais da Qualidade - NGQ
- Procedimentos Operacionais da Qualidade - POQ
- Registros da Qualidade - REQ

Assim, com a unificação do Manual da Qualidade para todos os laboratórios, ficou definido que todos os requisitos gerenciais seriam atendidos por Normas Gerenciais da Qualidade – NGQs, documentos estes que são únicos para todo o INT. Os Procedimentos Operacionais da Qualidade - POQs descreveriam, então, a metodologia de ensaio adotada e os REQs seriam os registros que permeiam todo o sistema de gestão. Todos estes documentos passaram a ser controlados pela

Divisão de Gestão da Qualidade e ganharam um modelo e formatação única.

Com a unificação do Manual e percepção de que o processo de acreditação envolveria algumas atividades realizadas fora do laboratório, alguns setores que já desenvolviam atividades ligadas aos requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025, mas que não estavam envolvidos com o processo de acreditação passaram a ser treinados, qualificados e avaliados em seus requisitos conforme pode ser verificado na Tabela 1.

O processo de aquisição de serviços e insumos; análise crítica de solicitação de clientes, gerenciamento de reclamações e atendimento ao cliente, gerenciamento de trabalhos não conformes, ações corretivas, preventivas e melhorias; auditorias internas e análise crítica pela direção foram os requisitos unificados até esse momento, sempre com o cuidado de atender às necessidades de todas as unidades envolvidas.

**Tabela 1** - Setor do INT/Requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025

Setor	Requisito
Divisão de Gestão da Qualidade	4.3, 4.9, 4.10; 4.11; 4.12; 4.13; 4.14; 4.15
Divisão de Suprimentos	4.6
Setor de Serviços Técnicos Especializados	4.4, 4.7, 4.8 e 5.10
Divisão de Inovação e Prospecção Tecnológicas	Parte do item 4.3

Continuando o processo, foram elaborados as Normas Gerenciais da Qualidade para os requisitos de Garantia da Qualidade (item 5.9), Manuseio de Itens de Ensaio (item 5.8) e Equipamentos (item 5.5) e, apresentados na reunião de análise crítica do Sistema de Gestão da Qualidade em 2010 aos Responsáveis Técnicos dos escopos acreditados e demais participantes da Reunião de Análise Crítica de documentação. Nesta reunião somente o documento referente à garantia da qualidade foi discutido e aprovado, ficando os outros para uma segunda etapa.

A DIGQ revisou os procedimentos restantes e os apresentou-os novamente na reunião de análise crítica do SGQ em março de 2011, na qual os mesmos foram aprovados. Em outubro de 2011, toda a documentação referente à unificação já estava implantada.

Em 2012, como uma das etapas para a consolidação da unificação foi solicitado ao INMETRO uma reunião que houvesse um entendimento por parte do mesmo sobre a unificação do sistema do INT durante a avaliação geral de todo o escopo do INT e de seu Sistema de Gestão da Qualidade único agendada para junho de 2012. Nesta oportunidade estava prevista a avaliação de parte do escopo do INT onde procuramos aproveitar para que fosse avaliado o escopo em sua totalidade e, criar o marco zero da unificação.

Foi após esta avaliação que o INT foi reconhecido como Sistema Único, mantendo como seu número de acreditação o CRL 0006, o primeiro conseguido por um laboratório do INT.

A motivação para a realização da unificação teve início em uma demanda do INMETRO, a qual foi aceita internamente, já que os laboratórios passariam a se dedicar mais com as atividades técnicas (ensaios) e somente uma área seria responsável pela Gestão da Qualidade. Além disso, os custos que envolvem a acreditação tenderiam a diminuir. Outro ponto importante, seria a otimização de novas acreditações, já que o laboratório se dedicaria somente a validação de seus ensaios.

De acordo com SANTOS (2011), adotar um sistema de gestão unificado significa utilizar sistemática única para a gestão, como, por exemplo, realização de análise crítica e auditorias internas da qualidade e registros de ações corretivas e preventivas. Essa opção reduz a quantidade de documentação, uma vez que há um único Manual da Qualidade e todos utilizam os mesmos procedimentos sistêmicos. A implantação desse sistema, de forma geral, também, agiliza e reduz os custos dos processos de acreditação. No entanto, esse tipo de sistema necessita de atenção especial para garantir a eficácia e a eficiência do Sistema de Gestão em todos os laboratórios que o compõe, porque as dificuldades para o monitoramento e controle do sistema podem ser potencializadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A implantação e manutenção de um Sistema de Gestão da Qualidade Unificado, eficaz e eficiente e em consonância com as metas institucionais e do Governo Federal, trouxe pontos positivos que já puderam ser sentidos, os quais estão listados abaixo:

- Gerenciamento único de documentos, sem ocorrência de duplicidade dos mesmos;
- Diminuição das atividades do corpo técnico do INT em atividades de gestão e, economia homem/hora, considerando que a falta de pessoal é uma realidade na instituição;
- Envolvimento da Alta Direção do INT no processo de acreditação;
- Redução de custos na realização de treinamentos envolvendo a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005;
- Facilidade de inclusão de escopos, através de extensões e não de novas acreditações;
- Realização de uma única auditoria interna referente ao item 4 abrangendo todo o escopo do INT;
- Gerenciamento único de calibrações;
- Realização de auditorias internas técnicas com a utilização do cadastro de auditores internos, não havendo conflito de interesse das partes envolvidas;
- Com a unificação, diversos controles puderam ser informatizados, o que possibilitou a disponibilização da informação em tempo real;
- Esforço menor na manutenção das acreditações;
- Mudança da cultura da qualidade do INT.

## CONCLUSÕES:

Apesar de todo o esforço do INT, pode ser citado como ponto negativo que a unificação demorou a ser consolidada pelo INMETRO, em virtude das seguintes dificuldades encontradas:

- Falta de entendimento por parte do INMETRO ao continuar realizando avaliações por laboratórios, como se os mesmos fossem ainda sistemas independentes;

- Desde 2008, o Sistema de Gestão da Qualidade do INT foi alvo de 5 (cinco) avaliações por parte do INMETRO. No entanto, a descontinuidade dos avaliadores líderes para acompanhar o processo dificultou o entendimento da proposta da unificação apresentada pelo INT.

Os resultados quantitativos do último ano (2013) e as metas propostas para 2014 podem ser verificados no documento apresentado na Figura 1, analisado durante as Reuniões Anuais de Análise Crítica do Sistema de Gestão da Qualidade.

Metas dos Indicadores do Sistema de Gestão da Qualidade 2014					
Favol: Verde - Maior que 90 % Amarelo - entre 80% e 90% - Ação Preventiva (Recomendável) - Vermelho - Inferior a 80% - Ação Corretiva.					
Indicador	Fórmula de Cálculo	Desempenho atual (real ou estimado)	Meta (Favol)	Coleta de dados	
				Frequência de coleta	Responsável pela coleta
Satisfação dos Clientes	$\frac{N^{\circ} \text{ de Formulários com item satisfatório}}{\text{Total de Formulários}} \times 100$	93%	100%	A cada serviço	DIQI
Cumprimento do Programa de Participação em Ensaios de Proficiência*	$\frac{N^{\circ} \text{ de Participações}}{N^{\circ} \text{ de Participações Planejadas}} \times 100$	100%	100%	Anual	DIQI
Resultado na Participação em Ensaios de Proficiência	$\frac{N^{\circ} \text{ de Participações Satisfatórias}}{N^{\circ} \text{ Total de Participações}} \times 100$	80%	80%	Anual	DIQI
Cumprimento do Plano Anual de Calibração	$\frac{N^{\circ} \text{ de Equipamentos Calibrados}}{N^{\circ} \text{ Total de Equipamentos no Plano}} \times 100$	97%	100%	Anual	DIQI
Número de Credenciamentos Obtidos (NCO)	$N^{\circ} \text{ de Credenciamento} + N^{\circ} \text{ de Ensaios Credenciados}$	403	503	Anual	DIQI
Pontuação no Programa de Excelência de Gestão	Pontuação	303	400	Anual	DIQI
Cumprimento do Plano Anual de Treinamento	$\frac{N^{\circ} \text{ de Treinamentos Efetuados}}{N^{\circ} \text{ Total de Treinamentos Planejados}} \times 100$	100%	100%	Anual	DIQI
Comprometimento com a Ética	$N^{\circ} \text{ de Processos Abertos no Comitê de Ética que Afetam o SOQ}$	0	0	Anual	DIQI

\* Escopo acreditado ou em processo

Domingos Manfredi Naveiro  
Diretor do Instituto Nacional de Tecnologia

**Figura 1. Meta dos Indicadores do Sistema de Gestão da Qualidade 2014**

A Figura 2 apresenta do Logo de Acreditação do Instituto Nacional de Tecnologia – INT na Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio – RBLE. O escopo de ensaios acreditados pode ser verificado através do link:

[http://www.inmetro.gov.br/laboratorios/rble/detalhe\\_laboratorio.asp?nom\\_apelido=INT](http://www.inmetro.gov.br/laboratorios/rble/detalhe_laboratorio.asp?nom_apelido=INT)



**Figura 2-** Logo de Acreditação do Instituto Nacional de Tecnologia

Deverá apresentar, resumidamente, os dados discutidos em Resultados e Discussão mostrando a relevância do trabalho e quão diferente ou inovador a pesquisa é frente a outros trabalhos já publicados. Ainda, deverão ser destacados os benefícios e melhorias que podem ser observados para o desenvolvimento de novos padrões científicos que possam mudar algo na área relacionada.

#### **AGRADECIMENTOS:**

A todo corpo funcional do INT envolvido com a realização de ensaios acreditados e, a Direção do Instituto por tornar este trabalho possível.

#### **REFERÊNCIAS:**

1. ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.
2. L. L dos Santos, "Qualidade em Laboratórios de Ensaio e Calibração: Fatores Críticos e Propostas de Ações para Implementação do Sistema de Gestão" - Dissertação de mestrado, UFF, Niterói, 2011.
3. J. P. de Cerqueira, M. C. Martins, "Auditorias de Sistemas de Gestão: ISO 9001, ISO 14001, OHSAS 18001, ISO/IEC 17025, SA 8000, ISO 19011:2002", Rio de Janeiro: Qualitymark, 2004.
4. H. J. Clarim, M. G. P. A. Simões, I. M.V. Caminha, A. Travalloni, "Implantação de Sistema de Gestão da Qualidade em Laboratórios", V Metrosul, Curitiba, Paraná, 2007.
5. H. J. Clarim, M. G. P. A. Simões, I. M.V. Caminha, A. Travalloni, "Implantação de Sistema de Gestão da Qualidade nos Laborató-

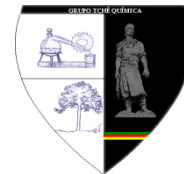
rios do INT", ENQUALAB 2006, São Paulo, 2006.

6. Planejamento Estratégico do INT 2011 – 2021.
7. Regimento Interno do INT – Portaria MCT nº 762 de 28/11/2007, publicada no DOU de 29/11/2007.
8. Designação da Gerência da Qualidade das UOs laboratoriais do INT - Portaria INT nº 031 de 12/05/2008.





# USO DE SEBO BOVINO COMO ALTERNATIVA PARA A CONSOLIDAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO ESTADO DO TOCANTINS: UM ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA VIA ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS NO UV-VIS.



## USE OF BEEF TALLOW AS AN ALTERNATIVE FOR CONSOLIDATION OF BIODIESEL PRODUCTION IN BRAZILIAN STATE OF TOCANTINS: A STUDY OF OXIDATIVE STABILITY VIA SPECTROSCOPY ANALYSIS IN THE UV-VIS.

PRADO, Carolina Porto<sup>1\*</sup>; DE FIGUEREDO, Kytéria Sabina Lopes<sup>2</sup>; RIBEIRO, Igor Hernandes Santos<sup>3</sup>;

<sup>1,2,3</sup> Universidade Federal do Tocantins, Campus Universitário de Gurupi, Departamento de Química Ambiental, Rua Badejós, Chácaras nº 69/72, Zona Rural, cep 77402970 - Gurupi, TO - Brasil

(fone: +55 63 33113512; caixa postal 66)

\* Autor correspondente

e-mail: carolinaprados@mail.uft.edu.br

Received 12 January 2015; received in revised form 23 January 2015; accepted 04 February 2015

### RESUMO

O Brasil tem despontado como produtor de combustíveis alternativos derivados de biomassa, como o biodiesel, que pode substituir o diesel fóssil e é menos poluente. No entanto, existe uma concentração de renda na cadeia produtiva, pois a maior parte do biodiesel produzido no mundo é derivada do óleo de soja proveniente de grandes produtores. Esse cenário também corresponde ao Brasil, e ao estado do Tocantins que não conseguiu se enquadrar no Programa Nacional de Produção do Biodiesel. Neste estudo, o biodiesel foi produzido a partir de sebo bovino obtido de um frigorífico na cidade de Gurupi-TO. O sebo foi caracterizado no seu estado bruto, tratado e em seguida, o biodiesel foi sintetizado. Estudou-se a sua estabilidade à oxidação via análises espectroscópicas no UV-vis, e observou-se que o biodiesel de sebo apresentou aumento da absorção em 234 nm e redução em 268 nm após stress oxidativo. Verificou-se um estágio inicial de oxidação após o sétimo dia com a concentração máxima dos compostos primários de oxidação. Obteve-se, portanto um biodiesel satisfatório dentro de alguns dos parâmetros da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

**Palavras-chave:** *Biodiesel, Sebo bovino, Sustentabilidade, Estabilidade oxidativa, Esterificação.*

### ABSTRACT

Brazil has emerged as producer of alternative fuels derived from biomass, such as biodiesel, which can replace fossil diesel and is less polluting. However, there is a concentration of income in the production chain, since most of the biodiesel produced in the world is derived from soy oil from major producers. This scenario also corresponds to Brazil, and Tocantins state could not frame in the National Program for Biodiesel Production. In this study, the biodiesel was produced from beef tallow obtained from slaughterhouses in the city of Gurupi-TO. The beef tallow was characterized in its raw state, processed and then the biodiesel was synthesized. We studied the oxidation stability through spectroscopic analysis in the UV-vis, and we observed their stability to oxidation via spectroscopic analysis in the UV-vis, and observed that the beef tallow biodiesel showed increased absorption in 234 nm and 268 nm after reduction in oxidative stress. We checked an early stage of oxidation after the seventh day with the maximum concentration of primary oxidation compounds. We obtained a satisfactory biodiesel within some of the parameters of the National Agency of Petroleum, Gas Nature Biofuels (ANP).

**Keywords:** *Biodiesel, Beef tallow, Sustainability, Oxidative stability, Esterification.*

## INTRODUÇÃO

O aumento da demanda e a pouca oferta de fontes energéticas, tem provocado consequentes crises energéticas ao planeta. É fato que a matriz energética do planeta é sustentada pelos combustíveis fósseis. Mas além da preocupação com o meio ambiente e economia, a sociedade está em busca de novas fontes de energia que sejam renováveis, não poluam e que sejam viáveis financeiramente (KNOTHE, 2006).

O biodiesel apresenta-se como uma ótima alternativa de combustível por ser sintetizado a partir de matérias-primas renováveis (óleos vegetais, ou gorduras animais) e também tem menor emissão de gases poluentes (KNOTHE, 2006). A possibilidade de um combustível que substitua total ou parcialmente o diesel sem necessidade de qualquer adaptação nos motores à combustão interna e adicionalmente diminua a dependência pela produção externa de petróleo bem como a carga poluente para o meio ambiente levou o biodiesel a ocupar uma posição de destaque na economia. O uso de óleos vegetais como combustível foi reconhecido desde o desenvolvimento dos primeiros motores a diesel, mas isso é limitado pela alta viscosidade, baixa volatilidade e caráter poli insaturado do óleo (BAO & SHI, 2007; FERRARI *et. al.*, 2005). Quimicamente o biodiesel trata-se de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos obtidos principalmente a partir da conversão dos triacilglicerídeos constituintes de óleos e gorduras em ésteres (PRADOS, 2010).

O biodiesel proporciona ainda uma série de vantagens como combustível em relação a combustíveis derivados do petróleo, como: ser livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetano, médio teor de oxigênio, maior ponto de fulgor, menor emissão de partículas, menor toxicidade em comparação ao diesel de origem fóssil, além de ser biodegradável, entre outras vantagens (GERGIANNI *et. al.*, 2008).

A transesterificação é a principal rota de produção de biodiesel no Brasil. Onde um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool (metanol ou etanol), com auxílio de um catalisador homogêneo, heterogêneo ou enzimático. O processo mais comum é a transesterificação metílica do óleo vegetal em meio alcalino. Há uma dissolução de hidróxido de sódio ou de potássio no álcool utilizado como

agente de transesterificação, essa reação gera alcóxido e água, e este hidrolisa os ésteres graxos, diminuindo assim o rendimento da alcoólise (RAMOS, 2011). Os íons alcóxidos, adicionados diretamente ao meio de reação ou produzidos, fazem um ataque nucleofílico no carbono da carbonila do triacilglicerol, levando a formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina uma molécula de éster metílico e forma outro íon alcóxido que irá dar origem a um diacilglicerol. Com a repetição deste processo por mais dois ciclos tem-se a formação de mais duas moléculas de ésteres metílicos e uma molécula de glicerol (CORDEIRO, 2011). De acordo com a matéria prima utilizada, o biodiesel produzido terá diferentes características. A estrutura molecular do éster alquílico de ácido graxo formado pode variar de acordo com o tamanho da cadeia carbônica, número de instaurações, grupos ligados na cadeia, como as hidroxilas. Com isso foi necessário estabelecer alguns padrões de qualidade com o intuito de definir parâmetros que convenha sua utilização de tal forma que não seja prejudicado a qualidade das emissões de gases proveniente da combustão, o desempenho e a integridade do motor, além do transporte e manuseio do combustível (LÔBO, 2009). No entanto contaminantes podem surgir pelo processo de produção ou até mesmo pela estocagem do biodiesel como: fósforo, enxofre, cálcio e magnésio que são oriundos da matéria prima. Podem também ser encontrados na produção de biodiesel via transesterificação glicerol, sabões, resíduos de matéria prima, catalisador residual e álcool (LÔBO, 2009).

O Brasil conta com indústria de biodiesel consolidada, com mais de 50 usinas aptas a produzir e comercializar biodiesel, com uma capacidade instalada superior a 6 milhões de metros cúbicos(MME,2014). E com o intuito de alcançar uma matriz energética renovável e independência do diesel mineral, em 2004 o governo brasileiro criou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) este programa surgiu com o intuito de viabilizar a produção e o uso de biodiesel no Brasil. Com ênfase na competitividade, na qualidade do biocombustível produzido, na garantia de segurança, na diversificação das matérias primas, no fortalecimento das potencialidades regionais para produção e na inclusão social dos agricultores familiares (MDA, 2010). Dessa forma

a indústria que adquirisse matéria prima dos pequenos produtores ganhava o Selo do Combustível e com isso recebiam isenções fiscais (MME, 2004). No entanto, podem-se verificar algumas falhas no PNPB quanto ao aspecto social. Há a desvalorização dos pequenos pecuaristas como prováveis produtores de biodiesel, pois o biodiesel a partir de gordura animal não está contemplado para a aquisição do selo de combustível social. Além disso, a maioria das indústrias de biodiesel de sebo já é anexa aos grandes frigoríficos, dessa forma os pequenos pecuaristas não tem benefícios, pois só recebem pelo animal vendido, sem participação alguma na venda dos resíduos, inclusive o sebo (MARTINS *et. al.*, 2011). Milazzo *et. al.*, (2013), propõe que a sustentabilidade deveria ser adotada como instrumento de política social no PNPB, e não só como um programa de energia. Pois nem sempre alternativas economicamente viáveis contribuem para a implantação social, assim critérios de sustentabilidade para a produção de biodiesel devem ser avaliados. Dentre as matérias-primas que podem ser empregadas para a produção de biodiesel, a utilização de óleos vegetais propicia um biodiesel de ótima qualidade, mas há um valor agregado em determinados óleos, principalmente os destinados à indústria alimentícia, que torna inviável economicamente a produção do biodiesel (FIORESE, 2009).

Parente (2003) destaca que o biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer óleo que se enquadre na categoria de óleos fixos ou triacilglicerídicos, portanto óleos de gorduras de animais são moléculas triacilglicerídicas compostas de ácidos graxos combinados com o glicerol, o que os tornam uma excelente alternativa de custo benefício para a produção de biodiesel.

A utilização de gordura animal na produção de biodiesel permite a expansão da produção do biocombustível sem a concorrência com matérias-primas de caráter alimentício, como a soja. O sebo é um resíduo gerado a partir do abate de animais, principalmente bovinos, o uso do sebo para a produção de biodiesel apresenta algumas vantagens como: não concorre com os alimentos, é biodegradável, e tem propriedades lubrificantes, por apresentar cadeias de ácidos graxos mais saturados em sua maioria e suporta melhor a oxidação (BOBBIO E BOBBIO, 2003). Quanto à composição química a

gordura animal difere dos óleos vegetais, nos tipos e distribuições de ácidos graxos nas moléculas de triacilglicerídeos, e por ser mais rico em ácidos graxos saturados (PRADOS, 2010). O seu alto teor de ácido esteárico (C18:0) e palmítico (C14:0) lhe confere propriedades como alta viscosidade, alto ponto de resfriamento de filtro a frio, entretanto o caráter saturado da gordura animal leva a uma melhor estabilidade oxidativa que é um parâmetro limitante do uso e armazenamento do biodiesel (TEIXEIRA, *et. al.*, 2009).

A produção de biodiesel a partir de sebo bovino merece uma ênfase maior, pois evita o despejo inadequado dos resíduos animais. Esses resíduos quando não tratados corretamente podem chegar aos corpos hídricos causando poluição e outros problemas como a eutrofização. Deste modo, o uso do sebo para a produção de biodiesel propicia uma forma ambientalmente correta de descarte do resíduo animal (LEVY, 2011).

Entretanto a falta de qualidade do sebo entregue aos produtores de biodiesel afeta a competitividade do sebo bovino. A má qualidade pode estar associada ao processo de obtenção do sebo pelas graxarias bem como ao transporte da matéria-prima até as usinas. O sebo bovino é um produto altamente perecível e as longas distâncias entre graxarias e usinas podem prejudicar o processo de produção de biodiesel (LEVY, 2011).

O biodiesel produzido a partir do sebo bovino apresenta alguns problemas que podem afetar sua utilização nos motores. De acordo com Cardoso (2006), apresenta ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) de 19°C, no limite máximo estabelecido pela (Resolução ANP N° 7, de 19/03/2008 – DOU 20/03/2008). Outra vertente a ser destacada é a alta viscosidade do biodiesel, causada pelo alto teor de ácidos graxos saturados presente no sebo, que dificulta a fluidez do combustível, e segundo Moraes (2008), pode gerar problemas no sistema de injeção dos motores. No entanto, um estudo realizado por Milli (2011), demonstrou que o sebo associado a óleos vegetais como o de algodão e óleo de canola, obteve resultados satisfatórios nas proporções 40:60 (sebo/óleo de algodão) e 60:40 (sebo/óleo de canola), o que tornou a produção viável economicamente, e de acordo com as características adquiridas foi possível

evidenciar que o combustível produzido poderia ser substituído como alternativo ao óleo diesel.

O estado do Tocantins apresenta grande potencial para a produção de biodiesel, pois tem baixa densidade demográfica e grande quantidade de terra para plantio e juntamente com as boas condições de logísticas que estão sendo implantadas como: a Ferrovia Norte-Sul e a hidrovía Araguaia -Tocantins, além das 42 mil famílias de agricultores já contabilizados (RODRIGUES, 2011). Atualmente o Tocantins tem instalado apenas duas usinas de biodiesel localizadas na área central do estado, onde são utilizados como matéria prima somente oleaginosas como a soja e o pinhão-manso. No entanto o estado ocupa a décima posição em quantidade de rebanho bovino, possui seis frigoríficos em atividade e abate cerca de 25mil cabeças por mês (IBGE, 2013). Deste modo esse estudo teve como objetivos sintetizar biodiesel a partir do sebo bovino fornecido por frigoríficos como é fornecido para as indústrias de biodiesel, caracterizar e analisar a estabilidade à oxidação via análises espectroscópicas por UV-vis da matéria-prima bruta, tratada e o biodiesel produzido. Visando a consolidação da produção de biodiesel de sebo bovino no estado do Tocantins, como uma alternativa para inserir o estado no Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel fazendo com que o estado passe a atender aos objetivos do PNPB principalmente em relação à sustentabilidade.

## PARTE EXPERIMENTAL:

### 2.1. Caracterização do Sebo

O sebo bovino bruto foi caracterizado quanto ao índice de acidez e índice de saponificação a fim de se determinar os procedimentos de pré-tratamento necessários para obtenção de rendimento satisfatório na transesterificação bem como qualidade adequada do biodiesel.

#### 2.1.1 Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado de acordo com método oficial AOCS (1997). Previamente, preparou-se solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> devidamente padronizada. Pesou-se 14,2 g de sebo em erlenmeyer de 250 mL ao qual adicionou-se 50 mL de etanol anidro. Procedeu-se à agitação mantendo a mistura homogênea a uma temperatura média de 70°C. Adicionou-se 2

gotas de fenolftaleína 1% e titulou-se com a solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> padronizada até coloração rósea. Anotou-se o volume (V<sub>NaOH</sub>) que foi aplicado juntamente com a massa do sebo (m<sub>sebo</sub>) e a concentração da solução de NaOH (N) na equação 1 para obtenção do índice de acidez (I.a).

$$Ia = \frac{V_{NaOH} \times N \times 28,2}{m_{sebo}} \quad (\text{Eq.1})$$

O mesmo procedimento foi realizado para todas as amostras (sebo bruto, sebo degomado, sebo esterificado e biodiesel de sebo).

#### 2.1.2 Índice de Saponificação

Preparou-se solução alcoólica de KOH 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, dissolvendo-se KOH em 20 mL de água e completando o volume para 1L com etanol anidro. Deixou-se a solução em repouso por 24 h. Titulou-se alíquotas de 25 mL dessa solução com HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> previamente padronizado, empregando-se fenolftaleína como indicador, obtendo-se o valor de "a" (equação 2). Pesou-se aproximadamente 2,0 g do sebo (m<sub>sebo</sub>) e adicionou-se 25 mL da solução alcoólica de KOH. Montou-se um condensador de refluxo e aqueceu-se o frasco em banho-maria por 1 hora com agitação ocasional. Titulou-se, então, o excesso de KOH na solução ainda quente com HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e fenolftaleína como indicador obtendo-se o valor de "b" (equação 2).

$$I_s = \frac{(a-b) \times 0,5 \times 56,1}{m_{sebo}} \quad (\text{Eq. 2})$$

O mesmo procedimento foi realizado para todas as amostras (sebo bruto, sebo degomado, sebo esterificado e biodiesel de sebo).

### 2.2. Pré-tratamento

#### 2.2.1 Extração de compostos polares

Em um erlenmeyer foram adicionados volumes iguais de água destilada e sebo e submetido a aquecimento a 70 °C com agitação magnética por 1h. As fases orgânicas e aquosas foram separadas por decantação em funil de separação.

#### 2.2.2 Esterificação ácida

Foram dissolvidos 0,3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado em 28 mL de metanol, posteriormente adicionados a 140g de sebo

aquecido. Manteve-se a mistura em refluxo por 3 horas à temperatura de 65°C, em capela. O metanol foi retirado em evaporador rotativo, e após decantação da mistura por 4 horas retirou-se a fase aquosa e lavou-se a fase oleosa com água morna 5 vezes.

### 2.3. Transesterificação básica

Pesaram-se 80 g do sebo ( $MM = 796, 54 \text{ g.mol}^{-1}$ ) em erlenmeyer de 250 mL ao qual se adicionou o KOH (2%  $m_{\text{KOH}}/m_{\text{sebo}}$ ) solubilizado em metanol (razão molar de 9:1 metanol/sebo). A reação foi mantida sob agitação magnética por 2 h a 65 °C (Prados, 2011). Separou-se o biodiesel e o glicerol após 24 horas de repouso em funil de separação e lavou-se o biodiesel com água morna por 3 vezes e solução de ácido cítrico quente 5% até neutralização da água de lavagem. O produto foi colocado na estufa por 2 horas a 80 °C e submetido à filtração com sulfato de sódio anidro para retirada de resíduos de água.

### 2.4. Espectroscopia UV-vis

Os espectros de absorção do biodiesel foram obtidos em espectrofotômetro UV/Vis (T70 UV-vis Spectrometer PG Instruments LTDA) com varredura de 200 a 400nm. E a absorbância para ésteres, ácidos carboxílicos, compostos primários de oxidação e compostos secundários de oxidação foram obtidas nos comprimentos de onda específicos: 205, 232 e 268 respectivamente. A análise espectroscópica na região do UV-vis foi empregada para diferenciar as amostras de sebo e de biodiesel qualitativamente ao longo das etapas de tratamento, síntese e armazenamento. Para isso foram analisadas alíquotas das seguintes amostras com diluição 1:1000 em diclorometano (Almeida, 2007):

- i. Sebo bruto: amostra de sebo obtida diretamente do frigorífico (Matadouro Municipal de Gurupi/TO);
- ii. Sebo degomado: amostra de sebo submetida a um processo de purificação por extração de compostos polares;
- iii. Sebo esterificado: amostra de sebo que passou por reação e esterificação ácida para converter os ácidos graxos livres em ésteres;
- iv. Biodiesel de sebo: amostra de biodiesel de sebo obtida por transesterificação básica e armazenada ao abrigo de luz e calor;

- v. Biodiesel de sebo oxidado: amostra de biodiesel de sebo exposta a condições oxidantes (oxidado por duas horas em estufa a 120 °C e armazenado em presença de luz e calor por 7, 14 e 21 dias).

As soluções foram preparadas em balões de 100 mL.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os valores encontrados para os índices de acidez (IA) e de saponificação (IS) das amostras de sebo bruto e tratado por extração de compostos polares e esterificação ácida estão expostos na Tabela 1. Como ambas as propriedades revelam o estado de conservação da matéria prima forma empregados como forma de monitorar a qualidade do sebo nas etapas de pré-tratamento.

**Tabela 1:** Índices de acidez (IA) e saponificação (IS) para o sebo bruto, o tratado por remoção de compostos polares e o tratado por esterificação ácida.

Amostra	IA (mg KOH/g)	IS (mg KOH/mg)
Sebo bruto	10,500	0,126
Sebo da extração	9,780	0,126
Sebo esterificado	2,270	0,135

O índice de acidez do sebo bruto de 10,500 mg KOH/g de sebo está muito acima dos encontrados na literatura entre 0,4 e 0,5 mg de KOH/g de gordura (MORAES, 2008; MA *et. al.*, 1998). Esse valor indica que o processo de extração da gordura foi realizado em condições que levaram à degradação do sebo, além disso, outras formas de refino como a utilização de adsorventes poderiam ser testados. Os triacilglicerídeos, constituintes do mesmo, em presença de: umidade, oxigênio e elevação de temperatura se alteram quimicamente através de hidrólise, oxidação e alteração térmica (JORGE, 2005). Dentre os produtos destes processos estão os ácidos graxos responsáveis pela elevada acidez que compromete o rendimento da



reação. Isso porque os ácidos graxos livres presentes na matéria-prima podem diminuir o rendimento em ésteres da reação de transesterificação levando à reação de saponificação. O sabão formado consome o catalisador diminuindo sua eficiência. Além disso, causa aumento da viscosidade, formação de gel e dificuldade de separação entre o biodiesel e o glicerol (FUKUDA, 2001).

O índice de saponificação, por outro lado, pode revelar a pureza da matéria-prima, quanto menor o índice de saponificação maior a quantidade da matéria insaponificável que prejudica o desempenho do combustível bem como o rendimento da síntese. O sebo bruto apresentou valor de índice de saponificação de 0,126 mg KOH/mg de sebo abaixo dos valores encontrados por volta de 0,186 mg KOH/ mg de sebo (CHIU e GIOIELLI, 2002). O baixo índice de saponificação do sebo é devido à presença de substâncias polares de origem biológica inerente a este tipo de material como esteróis, produtos de degradação, hidrocarbonetos de cadeia curta e outros, que devem ser eliminados por levar a um baixo rendimento de reação além provocar formação de borra insolúvel no produto final (PAULA *et. al.*, 2011).

Para evitar os problemas decorrentes da elevada acidez e baixo índice de saponificação da matéria-prima o sebo passou por extração de compostos polares e esterificação ácida. É possível observar que o processo de extração aquosa pouco alterou os parâmetros analisados, diminuindo o índice de acidez sensivelmente para 9,78 mg de KOH/g de sebo, através da extração de compostos ácidos de cadeia curta.

Alguns autores, no entanto, destacam que somente com a água é possível a remoção de boa parte da matéria insaponificável que é polar, sem submeter à matéria-prima a processos mais agressivos (MORAIS, 2012). Nota-se, entretanto, que a esterificação dos ácidos graxos livres através da catálise ácida se mostrou eficiente reduzindo o índice de acidez para 2,27 mg KOH/g de sebo, valor mais próximo de outros autores que com o mesmo processo alcançaram índices de acidez menores que 2 mg de KOH/g de gordura (LIU, 1994, MITTELBACH *et. al.*, 1992). Banković-Ilić *et. al.*, (2014), destaca que este tipo de pré-tratamento é promissor no aumento da velocidade da reação, rendimento em ésteres e formação de sabões na obtenção

do biodiesel. Observou-se um pequeno aumento no índice de saponificação devido à eliminação de algumas impurezas polares no processo de esterificação ácida.

Após a obtenção de um biodiesel com baixo índice de acidez procedeu-se a transesterificação básica. Foi observada perfeita separação de fases (Figura 1), sem a presença de emulsões que evidenciam baixo rendimento em ésteres.



**Figura 1:** Separação de fases após transesterificação do sebo.

A reação apresentou rendimento em massa de 62% de ésteres metílicos, a perda de massa da fase de biodiesel ocorreu devido às sucessivas filtrações visando um biodiesel puro. O índice de saponificação foi empregado para verificar a formação dos ésteres no biodiesel (VASCONCELOS e GODINHO, 2002). Após a transesterificação o índice de saponificação foi elevado para 0,197 mg de KOH/g de biodiesel o que é muito próximo dos valores encontrados na literatura (MORAES, 2008). É importante ressaltar que os materiais insaponificáveis apresentam ponto de ebulição mais elevado o que provoca acúmulo de resíduos no motor e a carreta em processos de abrasão (PAULA *et. al.*,



2011).

O índice de acidez encontrado para o biodiesel foi 0,513 mg de KOH/g de sebo, no limite estabelecido pela ANP que é de 0,5 mg do KOH/g de sebo. Um alto índice de acidez pode significar a presença de água no produto, isso pode deslocar o equilíbrio de algumas reações e formar alguns compostos indesejáveis, e assim danificar o motor (KNOTHE, 2006). Além disso, os ácidos graxos livres no biodiesel têm efeito catalítico de pró-oxidação, acelerando a degradação do combustível (MIYASHITA e TAKAGI, 1986).

O biodiesel obtido foi submetido a ensaios oxidação que foram acompanhados por UV-vis. A espectroscopia na região do UV e visível é capaz de fornecer importantes informações qualitativas de compostos orgânicos. No comprimento de onda de 205 nm, por exemplo, tem-se a absorção característica de ácidos carboxílicos e ésteres (SKOOG, 2002), e pôde ser utilizada para verificar alterações nos teores de ácidos graxos e ésteres no biodiesel. A análise das absorbâncias das amostras de sebo bruto, sebo degomado, sebo esterificado, biodiesel de sebo e biodiesel de sebo esterificado neste comprimento de onda forneceu os valores apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Absorbâncias do sebo bovino antes e depois dos tratamentos em 205 nm.

Amostra	Absorbância em 205 nm
Sebo bruto	0,208
Sebo da extração	0,224
Sebo esterificado	0,226
Biodiesel de sebo	0,150
Biodiesel de sebo oxidado*	0,101
Biodiesel de sebo oxidado 7 dias	0,072

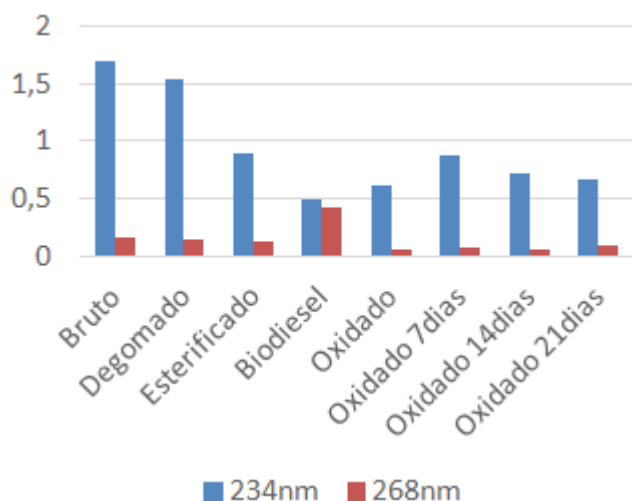
\*Duas horas em estufa a 120 °C.

De acordo com os dados expostos na tabela 2 é possível observar o aumento do valor da absorbância na região de 205nm entre a amostra de sebo bruto e de biodiesel. Este incremento corresponde à soma das absorbâncias dos triacilglicerídeos e ácidos graxos livres. A extração de compostos polares não demonstrou muita eficiência na diminuição

do índice de acidez, mas houve uma purificação, observou-se um leve aumento na absorbância nesse comprimento de onda para o sebo degomado em relação ao bruto. Já a absorbância do sebo esterificado não apresentou valor muito diferente do degomado porque os ácidos graxos livres presentes neste foram convertidos a ésteres no processo de esterificação e ambos os grupos funcionais absorvem nesta região. Por fim a absorbância do biodiesel foi menor, pois conforme verificado no índice de acidez do biodiesel, há uma diminuição significativa dos ácidos graxos livres na amostra e a absorbância é relativa aos ésteres que compõem o biodiesel. Para a amostra de biodiesel submetida a condições oxidantes (biodiesel de sebo oxidado) a absorção diminuiu porque parte dos ésteres que constitui o biodiesel foi degradada.

Já as medidas de absorção a 234 e 268 nm demonstram o grau de oxidação de óleos, gorduras e do próprio biodiesel, pois revelam a presença dos compostos primários e secundários oriundos da oxidação dos ácidos graxos (ALMEIDA, 2007 e FERRARI, 2009). A absorção nessa região refere-se à formação de dienos e trienos que é proporcional ao ganho de oxigênio e formação de peróxidos pelo processo de oxidação (ROVELLINE *et al.*, 1997). Os ácidos graxos poliinsaturados que compõem o biodiesel e o sebo se oxidam formando hidroperóxidos e deslocando as duplas ligações, acarretando assim a formação de dienos conjugados que absorvem em 234 nm. Já os produtos secundários da degradação oxidativa resultantes da etapa de término da reação em cadeia apresentam absorção máxima em 268 nm.

Dessa forma é possível diferenciar os estados de oxidação através da relação entre a absorbância em 234 e 268 nm, se a absorbância é mais elevada em 234 nm o teor de peróxidos é elevado e esta situação define o estágio inicial da oxidação. Enquanto a absorbância mais elevada em 270 nm corresponde à maior quantidade dos compostos secundários caracterizando um estágio final da oxidação (FERRARI, 2009). O gráfico apresentado na figura 2 mostra as alterações nesses comprimentos de onda ao longo do processo de tratamento e oxidação do biodiesel.



**Figura 2:** Gráfico de absorvâncias do sebo bruto e tratado e do biodiesel durante stress oxidativo.

Nota-se que as absorvâncias em 234 nm diminuem à medida em que se submete o sebo aos tratamentos de extração de compostos polares e esterificação. Mostrando a eficiência do mesmo em diminuir os compostos de oxidação primária presentes no sebo bruto. Ressalta-se que a matéria prima encontra-se em estágio inicial de oxidação. Além disso, as absorvâncias para o sebo após a extração não são muito diferentes do sebo bruto evidenciando a ineficiência da extração de compostos polares, os dados corroboram com os valores de índice de acidez. A esterificação, por outro lado mostrou-se eficiente na eliminação principalmente dos compostos primários de oxidação. A diminuição significativa da absorvância em 234 nm do biodiesel em relação ao sebo demonstram a total eliminação dos compostos primários de oxidação e a qualidade do biodiesel obtido em termos de pureza.

O biodiesel submetido a stress oxidativo apresentou aumento da absorção em 234 nm e redução em 268 nm, verificou-se, portanto, que esta amostra encontra-se em estágio inicial de oxidação e após 7 dias tem-se a concentração máxima dos compostos primários de oxidação. Nota-se, entretanto, que este perfil se altera a partir daí e após 14 dias de oxidação têm-se uma diminuição dos compostos primários de oxidação e aumento nos compostos secundários de oxidação, essa tendência ocorre ainda até 21 dias de oxidação.

## CONCLUSÕES:

O sebo bovino destaca-se como uma matéria prima promissora para a produção de biodiesel no estado do Tocantins, sendo este grande produtor agropecuário. Além disso, pode contribuir para a sustentabilidade e desenvolvimento ao agregar valor a um resíduo e promover inclusão econômica de pequenos pecuaristas. O presente trabalho demonstrou sua aplicabilidade na produção do biodiesel.

Observou-se que o sebo bovino extraído no frigorífico apresenta-se oxidado, mas que a extração de compostos polares e, principalmente, a esterificação ácida são eficientes tratamentos para a obtenção de uma matéria-prima de qualidade adequada.

A espectroscopia na região do UV mostrou-se adequada para acompanhamento dos tratamentos empregados na matéria prima. Foi possível verificar variações de absorvância nas regiões características dos ácidos graxos e das impurezas da matéria prima, demonstrando a eficiência dos processos de tratamento. Notou-se ainda a eficiência do UV-vis para acompanhar o processo de degradação oxidativa do biodiesel produzido. A caracterização por UV permitiu confirmar a presença de compostos secundários no sebo, e a formação de compostos oxidados no biodiesel submetido a stress. Através desta técnica, concluiu-se que o biodiesel produzido mantém suas características por até sete dias quando armazenado em condições inadequadas.

## AGRADECIMENTOS:

A Universidade Federal do Tocantins, pelo apoio ao estudo realizado.

## REFERÊNCIAS:

1. ALMEIDA, A. A. F. Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicos espectroscópicos. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2007.
2. AOCS - American Oil Chemists' Society. Official methods and recommended practices. 5 ed. Champaign: AOCS, 1997.

3. ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 25 de 2 de fevereiro de 2008. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), acessado em 15 de Julho de 2014.
4. ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 7 De 19 de Março de 2008. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), acessado em 15 de Julho de 2014.
5. BAO, Z.; SHI, H. *Bioresource Technology*. v. 99, p. 9025-9028, 2007.
6. BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B., STOJKOVIĆ, I. J., STAMENKOVIĆ, O. S., VELJKOVIC, V. B. Hung, Y-T. *Renew. Sust. Energ. Rev.*32, 238, 2014.
7. BOBBIO, P.A. BOBBIO, F.O. *Química do Processamento de Alimento*. 3ª Ed. São Paulo, Varela. 2003.
8. CARDOSO, J.J.F.; COSTA, A.A.; ALMEIDA, M.A.P.M. CAIO, K.; CARDIAS, H.T. *Anais do I congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, Brasília, 2006
9. CORDEIRO, C. S; SILVA, F. R; WYPYCH, *Química Nova*. vol.34 no.3 São Paulo. 2011.
10. CHIU, M. C., GIOIELLI, L. A. *Ciênc. Technol. Aliment.*, 22, 151,2002.
11. FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A. *Quím. Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
12. FIORESE, D. A. GOMES, L. F. S. *Cultivando o Saber, Cascabel*. v.2, 2009.
13. FUKUDA, H. AKIHIKO, K.; NODA, H. *J. Biosc. Bioengineering*. 92, 405, 2001.
14. GERGIANNI, K.G.; KONTOMINAS, M.G.; TEGOU, E.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V.; *Energy Fuels*, n. 5, v. 21, p. 3023-3027, 2008.
15. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Censo Agropecuário de 2013*. Disponível em: [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br), acessado em 15 de Julho de 2014.
16. JORGE, N., SOARES, B. B. P., LUNARDI, V. M., MALACRIDA C. R. *Quim. Nova*, 28, 947,2005.
17. KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. *Energy Fuels*, v 19. P. 1192-1200, 2005.
18. KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P.1ª edição, São Paulo: Edgard Blucher, , páginas 133 à 145, 2006.
19. LEVY, G. A inserção de sebo bovino na indústria brasileira do biodiesel: análise sob a ótica da Economia dos Custos de Transação e da Teoria dos Custos de Mensuração. *Dissertação Mestrado Escola superior de Agricultura Luiz Queiroz. USP, Piracicaba*. 2011.
20. LIU K. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*71, 1179,1994.
21. LÔBO, I. P.; FERREIRA, L. C.. *Quím. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608. 2009.
22. MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. *Ind. Eng. Chem. Res.*,37, 3768,1998.
23. MARTINS, R.; NACHILUK, K.; BUENO,C.R.F.; FREITAS, S. de M. *Informações Econômicas*, São Paulo, v. 41, n. 5, maio 2011.
24. MDA - Ministério do Desenvolvimento Agrário. Disponível em: <<http://portal.mda.gov.br/portal/saf/programas/biodiesel/2286313>>. Acesso em: Agosto. 2014.
25. MILAZZO, M. F.; SPINA, F.; PRIMERANO, P.; & BART, J. C. J. *Renew. And Sust. Energy Reviews*, v. 26. 2013.
26. MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G.; MARTINS, M. O. D. *Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer – Goiânia*, v. 7, n. 12, p.1-26, 2011.
27. MITTELBAACH, M.; POKITS, B.; SILBERHOLZ, A. *Proc. Of. An. Alter. Energy conference*. Nashville USA, 1992.
28. MIYASHITA, K, TAKAGI, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63, 1380,1986.
29. MME (Ministério das Minas e Energia). *Governo Federal Autoriza Uso Comercial do Biodiesel*. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/>>. Dezembro de 2004. Acesso em julho, 2014.
30. MORAES, M. F. A. *Biodiesel de Sebo: Avaliação de propriedades e testes de*

- consumo em motor a diesel. 2008. 118f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/14351>. Acesso em: 25 de Agosto de 2014.
31. MORAIS, M. M. *Anais do VII Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação*, Palmas, Brasil, 2012.
32. PARENTE, E. J. S., Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Unigráfica, Fortaleza, 2003.
33. PAULA, A., J. A. de, KRÜGEL, M., MIRANDA, J. P., ROSSI, L. F. S., NETO, P. R. C.. *Quím. Nova*. 34, 91,2011.
34. PRADOS, C. P. Determinação cromatográfica simultânea dos teores de ésteres totais, mono-, di- e triacilglicerídeos, glicerol livre e total em biodieseis metílicos ou etílicos. Dissertação Mestrado. Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. 2010.
35. PRADOS, C. P.; RESENDE, D. R.; BATISTA, L. R.; ALVES, M. I. R; ANTÔNIO FILHO, N. R. *Fuel*, v. 96, 476.2012.
36. RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. *Revista Virtual Química*, Vol 3, No. 5. 2011
37. RODRIGUES, R.A. Biodiesel no Brasil: diversificação energética e inclusão social com sustentabilidade. In: Ferreira, J. R. & Cristo, C. M. P. N. (coord.). O futuro da indústria: biodiesel (coletânea de artigos). Brasília: MDIC – STI/IEL 2011.
38. ROVELLINE, P.; CORTESI, N.; FEDELI, E. *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, v. 74, n. 5, p. 181 – 189 1997.
39. SKOOG, D. A.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. A. 5º ed., Ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.
40. TEIXEIRA, S.L.G.; ASSIS, J.C.; MENDONÇA, D.R.; SANTOS, I.T.V.; GUIMARÃES, P.R.B.; PONTES, L.A.M.; TEIXEIRA, S.R.J. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 1164-1666, Salvador, 2009.
41. VASCONCELOS, AFF.; GODINHO, OES.. *Quim Nova* v.25: 1057-1060. 2002.

# Agenda

---

## 8º Simpósio Nacional de Biocombustíveis

Data: 15 a 17 de abril de 2015  
Local: Cuiabá/MT – BRASIL  
Realização: Associação Brasileira de Química  
Informações: <http://www.abq.org.br/biocom/>  
E-mail: [abqeventos@abq.org.br](mailto:abqeventos@abq.org.br)  
Telefone: (0XX21) 2224-4480  
Fax: (0XX21) 2224-6881

## 13º Simpósio Brasileiro de Educação Química

Data: 05 a 07 de agosto de 2015  
Local: Fortaleza/CE – BRASIL  
Realização: Associação Brasileira de Química  
Informações: <http://www.abq.org.br/simpequi/>  
E-mail: [abqeventos@abq.org.br](mailto:abqeventos@abq.org.br)  
Telefone: (0XX21) 2224-4480  
Fax: (0XX21) 2224-6881

## 1º SIMPÓSIO NORDESTINO DE QUÍMICA

27 a 29 de ABRIL / 2015  
Natal / RN

## 13º SIMPEQUI

Simpósio Brasileiro de Educação Química.  
5 a 7 de Agosto de 2015 em Fortaleza / CE  
<<http://www.abq.org.br/simpequi/>>

## 8º ENTEQUI

Encontro Nacional de Tecnologia Química.  
9 a 11 de Setembro / 2015 em Vitória / ES  
<<http://www.abq.org.br/entequi/>>

## 55º CBQ

Congresso Brasileiro de Química.  
2 a 6 de Novembro / 2015 em Goiania / GO  
<<http://www.abq.org.br/cbq/>>

## 1º SINEQUI

Simpósio Nordestino de Química  
27 a 29 de Abril / 2015 em Natal / RN

## 6th Annual

Kinase Inhibitor Chemistry

Shaping Current and Future Development of Kinase Inhibitors  
April 22-23, 2015  
<<http://www.drugdiscoverychemistry.com/Kinase-Inhibitor-Chemistry>>

## IWHC 2015

The International Workshop on the History of Chemistry Transformation of Chemistry from the 1920s to the 1960s  
March 2-4. Tokyo. Japan.  
<<http://kagakushi.org/iwhc2015/>>

## Directing Biosynthesis IV

March 25-27. Norwich. U.K.  
<<http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents/RSCConferences/DBIV/index.asp>>

## 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 8th International Conference on Plasma Nanotechnology and Science

March 26-31. Nagoya. Japan  
<<http://www.isplasma.jp/>>

## Energy Storage World Forum Rome 2015

May 19-21. Rome. Italy.  
<<http://www.energystorageforum.com/>>

## EM-NANO2015

5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies  
June 16-19. Niigata. Japan.  
<<http://em-nano2015.eng.niigata-u.ac.jp/>>

## GSC-7 e 4th JACI/GSC

The 7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry and Symposium.  
July 5-8. Tokyo. Japan.  
<<http://www.jaci4gsc7.org/>>

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](#)).

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

## Notas rápidas

### MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO PERDE R\$ 7 BILHÕES COM A DEFINIÇÃO DOS CORTES

ALÇADA À CONDIÇÃO DE PRIORIDADE MÁXIMA DO SEGUNDO MANDATO DA PRESIDENTE DILMA ROUSSEFF, A EDUCAÇÃO FOI O ALVO MAIS IMPORTANTE DA PRIMEIRA RODADA DE CORTE DE DESPESAS DO ANO. DADAS AS REGRAS DO CONTINGENCIAMENTO PROVISÓRIO, O MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO, CUJO TITULAR É O EX-GOVERNADOR DO CEARÁ, CID GOMES, RESPONDERÁ PELA MAIOR PARTE DO MONTANTE A SER ECONOMIZADO. EM TODA A ESPLANADA, A MEDIDA SIGNIFICARÁ UM CORTE MENSAL DE R\$ 1,9 BILHÃO OU, EM TERMOS ANUAIS, R\$ 22,7 BILHÕES. ESSES GASTOS FORAM ATINGIDOS NA MESMA PROPORÇÃO EM TODOS OS MINISTÉRIOS, MAS, EM VALORES ABSOLUTOS, SÃO MAIORES NO MEC, EM GRANDE PARTE DEVIDO ÀS UNIVERSIDADES FEDERAIS. COM ISSO, O BLOQUEIO CHEGA AO EQUIVALENTE A R\$ 7 BILHÕES ANUAIS NA PASTA.

<http://www.opovo.com.br/app/opovo/economia/2015/01/09/noticiasjornaleconomia,3374089/ministerio-da-educacao-perde-r-7-bilhoes-com-a-definicao-dos-cortes.shtml>

ENQUANTO ISSO.....

### IDEB FICA ABAIXO DA META NO ENSINO MÉDIO E NO CICLO FINAL DO FUNDAMENTAL

O BRASIL SUPEROU AS METAS NA EDUCAÇÃO PROPOSTAS PELO MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO (MEC) PARA SEREM ALCANÇADAS EM 2013 NO CICLO INICIAL DO ENSINO FUNDAMENTAL (DE 1º AO 5º ANO), MAS FICOU ABAIXO DA META PROJETADA NO CICLO FINAL DO ENSINO FUNDAMENTAL (6º AO 9º ANO) E NO ENSINO MÉDIO, DE ACORDO COM O ÍNDICE DE DESENVOLVIMENTO DA EDUCAÇÃO BÁSICA (IDEB), DIVULGADO NESTA SEXTA-FEIRA (5 DE SETEMBRO DE 2014) PELO MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO. NOS ANOS INICIAIS, O IDEB REGISTRADO EM 2013 FOI DE 5,2 PONTOS, ACIMA DO ÍNDICE DE 2011 (5,0) E ACIMA TAMBÉM DA META PROJETADA PELO MEC (4,9). JÁ NOS ANOS FINAIS DO ENSINO FUNDAMENTAL, O IDEB FOI DE 4,2 PONTOS, UM ÍNDICE LEVEMENTE SUPERIOR DO ALCANÇADO NA EDIÇÃO ANTERIOR (4,1), MAS ABAIXO DA META DE 4,4 ESPERADA PELO GOVERNO FEDERAL. NO ENSINO MÉDIO, O IDEB REGISTRADO NO PAÍS FOI DE 3,7 PONTOS, O MESMO REGISTRADO EM 2011. O ÍNDICE FICOU ABAIXO DA META DE 3,9 PONTOS PROJETADAS PELO MEC PARA O ANO DE 2013. OS ÍNDICES REÚNEM AS REDES PÚBLICAS (ESTADUAL E MUNICIPAL) E PRIVADA. O IDEB É UM INDICADOR GERAL DA EDUCAÇÃO NAS REDES PRIVADA E PÚBLICA. FOI CRIADO EM 2007 PELO INSTITUTO NACIONAL DE ESTUDOS E PESQUISAS EDUCACIONAIS ANÍSIO TEIXEIRA (INEP) E LEVA EM CONTA DOIS FATORES QUE INTERFEREM NA QUALIDADE DA EDUCAÇÃO: RENDIMENTO ESCOLAR (TAXAS DE APROVAÇÃO, REPROVAÇÃO E ABANDONO) E MÉDIAS DE DESEMPENHO NA PROVA BRASIL, EM UMA ESCALA DE 0 A 10. ASSIM, PARA QUE O IDEB DE UMA ESCOLA OU REDE CRESÇA É PRECISO QUE O ALUNO APRENDA, NÃO REPITA O ANO E FREQUENTE A SALA DE AULA.

<http://g1.globo.com/educacao/noticia/2014/09/ideb-fica-abaixo-de-meta-no-ciclo-final-do-ensino-fundamental-e-no-medio.html>

EDUARDO GOLDANI



## TEMPOS DIFÍCEIS II

NA METADE DE 2014 JÁ ERA PREVISÍVEL O CENÁRIO DE DIFICULDADES QUE O BRASIL ENFRENTARIA EM 2015. A FALTA DE ÁGUA JÁ OCASIONA A FALTA DE ENERGIA. ESTES FATORES COMBINADOS TRARÃO A REDUÇÃO DA OFERTA DE EMPREGOS E ALIMENTOS. VIVEREMOS NO BRASIL UM CENÁRIO NOVO E NEGATIVO, A HORA DE CONTER OS GASTOS SUPERFULOS JÁ PASSOU, DEVEMOS NOS FOCAR NA VALORIZAÇÃO DOS RECURSOS ENDÓGENOS. SUPERAREMOS ESTA FASE RUIM QUE SE ABALA SOBRE NÓS.

LUIS A. B. DE BONI.