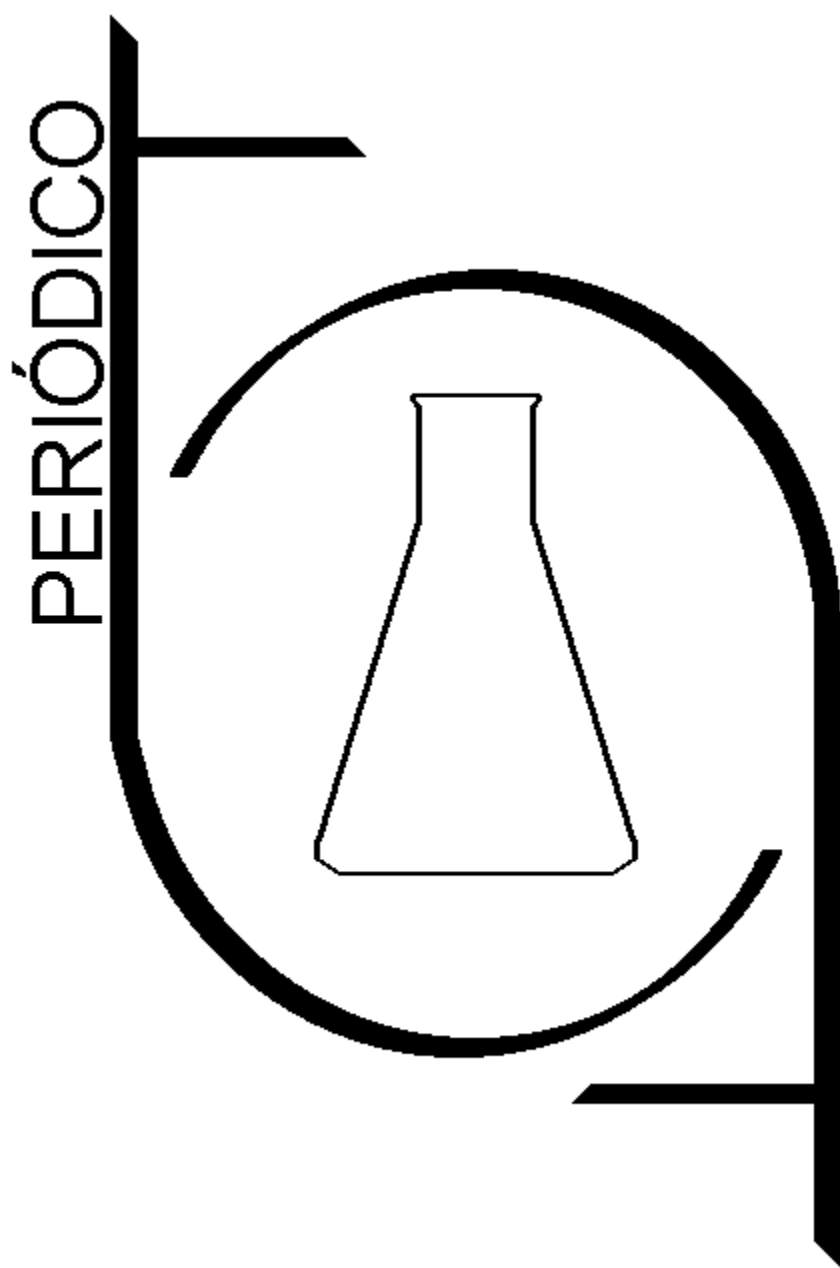


Tchê Química

Volume 05 - Número 10 - 2008 ISSN 1806-0374



Órgão de divulgação científica e informativa

www.periodico.tchequimica.com

PERIÓDICO
Tchê Química

Volume 05 – Número 10 – 2008

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

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

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

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

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

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

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

Bibliotecário Responsável

Ednei de Freitas Silveira

CRB 10/1262

PERIÓDICO

Tchê Química

Volume 05 – Número 10 – 2008

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

Comissão Editorial

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

Conselho de Alto Nível

- Dr. Lavinel G. Ionescu, lavinel@tchequimica.com , Brasil, RS.
- Dra. Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar, aguiar@tchequimica.com, Brasil, UERJ.
- Dr. José Carlos Oliveira Santos, zecarlosufcg@tchequimica.com, Brasil, UFCG.
- Dr. Alcides Wagner Serpa Guarino, guarino@tchequimica.com ,Brasil, UNIRIO.
- Me. César Luiz da Silva Guimarães, guimaraes@tchequimica.com, Brasil, FIMCA.
- Me. Daniel Ricardo Arsand, arsand@tchequimica.com , Brasil, UNICRUZ.
- Me. Walmilson de Oliveira Santana, santana@tchequimica.com , Brasil, UFAL.
- Me. Marcello Garcia Trevisan, trevisan@tchequimica.com, Brasil, UNICAMP.
- Dra. Roseli Fernandes Gennari, gennari@tchequimica.com, Brasil, USP.
- Márcio von Mühlen, vonmuhlen@tchequimica.com, EUA, MIT.

Grupo de Consultores Especiais do Periódico Tchê Química

- Aline Maria dos Santos , santos@tchequimica.com, SP.
- Me. Rodrigo Brambilla, brambilla@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Gabriel Rubensam , grubensam@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.

Periódico Tchê Química

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

Divulgação *on-line* em <http://www.periodico.tchequimica.com> / <http://www.tchequimica.com>

Missão

Publicar artigos de pesquisa científica que versem sobre a Química e ciências afins.

A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.

Solicitam-se alterações, quando necessário.

Correspondências e assinaturas

Rua Frederico Guilherme Gaelzer, 68.

Porto Alegre – RS. Brasil.

Bairro Jardim do Salso. CEP: 91410-140

Tefelone: (0-xx-51) 9919-9758.

www.periodico.tchequimica.com

tchequimica@tchequimica.com

Índice

Artigo / Article



ABORDAGENS SOBRE TEMAS QUÍMICOS NA MÍDIA E SUAS POSSÍVEIS INTERAÇÕES NA SALA DE AULA

LIMA E MESQUITA

UEG - GO

Página – 14

Artigo / Article



FITOSSOCIOLOGIA DO COMPONENTE ARBÓREO DE UM FRAGMENTO DE FLORESTA ESTACIONAL SEMIDECIDUAL DO PARQUE SAINT'HILAIRE, VIAMÃO, RIO GRANDE DO SUL, BRASIL

SILVA *Et al.*
PUCRS/UFRGS/UPF – RS

Página - 37

Artigo / Article



POLARIZABILIDADES ELETRÔNICAS DOS ÍONS Nd^{3+} e Er^{3+} NOS SAIS $Ln(ReO_4)_3 \cdot 9H_2O$ E SEUS COMPLEXOS COM A METILMORFOLINA-N-ÓXIDO (MMNO) COMO LIGANTE

LIMA *Et al.*

UFRN- RN

Página - 46

Artigo / Article

ESTUDO DA COMPETITIVIDADE ENTRE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES SINTÉTICOS DE LINHAS DE FOSFATIZAÇÃO CONTENDO IONS FERRO, NÍQUEL E ZINCO POR ELETRODIÁLISE

ARSAND *Et al.*

UNICRUZ/UFRGS – RS Página – 26

Artigo / Article

UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O ENSINO DE QUÍMICA COM CONSCIENTIZAÇÃO AMBIENTAL UTILIZANDO A COMPOSIÇÃO E ALGUMAS REAÇÕES DO LIXO DOMÉSTICO

TANIMOTO

ILES/ULBRA – GO Página – 21

Artigo / Article

COMPOSTOS DE ENXOFRE EM MISTURAS DIESEL E BIODIESEL

VASCONCELOS e CORRÊA
UERJ/INT - RJ Pagina - 51

Artigo / Article

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS NI-CU-ZN PREPARADAS POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO

PORTELA *Et al.*

UFPB – PB Página – 6

Agenda

48° Congresso Brasileiro de Química

Data: 20 a 24 de setembro de 2008
Local: Rio de Janeiro/RJ – BRASIL
Realização: Associação Brasileira de Química
Informações: <http://www.abq.org.br/cbq/>
E-mail: abqeventos@abq.org.br
Telefone: (0XX21) 2224-4480
Fax: (0XX21) 2224-6881

Rio Oil & Gas 2008

Data: 15 a 18 de setembro de 2008
Local: Rio de Janeiro/RJ (RioCentro) – BRASIL
Realização: IBP
Informações: <http://www.ibp.org.br/main.asp>
Email: rioil2008@ibp.org.br
Telefone: (0XX21) 2112-9078

XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química

Data: 14 a 17 de setembro de 2008
Local: Recife/PE (Mar Hotel) - BRASIL
Realização: Associação Brasileira de Eng. Química
Informações: www.factos.com.br
E-Mail: cobeq2008@factos.com.br
Fones: (0XX81) 34630871 / 30746726
Fax: (0XX81) 34630853

Curso Biodiesel

Data: 27 de setembro de 2008
Local: Porto Alegre/RS – BRASIL (ABQRS)
Realização: Associação Brasileira de Química RS
Informações: <http://www.abqrs.com.br/>
E-mail: abqrs@abqrs.com.br
Rua Dr. Flores, 307, Sala 803,
Porto Alegre-RS
Telefone: (0XX51) 3225-9461

IX Seminário Nacional sobre Resíduos Sólidos

Data: 22 e 25 de outubro de 2008
Local: Palmas/TO - BRASIL
Realização: ABES
Informações: <http://www.abes-dn.org.br/ixseminario/index.html>

25° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

Data: 20 a 25 de setembro de 2009
Local: - Recife/PE - BRASIL
Realização: ABES
Informações: <http://www.abes.locaweb.com.br/XP/XP-EasyPortal/Site/XP-PortalPaginaShow.php?id=491>
Telefone: (0XX21) 2210-3221

II Simpósio de Recursos Hídricos do Sul-Sudeste

Data: 12 a 17 de outubro de 2008
Local: Rio de Janeiro/RJ - BRASIL
Realização: Associação Brasileira de Recursos Hídricos
Informações: <http://www.abrh.org.br/>
E-mail: abrh@abrh.org.br

IX Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste

Data: 25 a 28 de novembro de 2008
Local: Salvador/BA - BRASIL
Realização: ABRH
Informações: Acqua Consultoria
Rua Dr. Candido Espinheira, 560 -
cj. 32
05004-000 - São Paulo - SP
Fone / Fax: 55 11 3871 3626
ixsrhn@acquacon.com.br
www.acquacon.com.br/ixsrhn

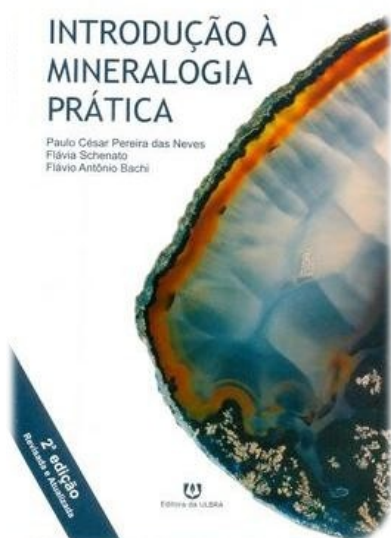
VIII Encontro Nacional de Engenharia de Sedimentos

Data: 2 a 8 de novembro de 2008
Local: Campo Grande/MS - BRASIL
Realização: ABRH
Informações: http://www.viiienes.com.br/index.php?conteudo=form&canal_id=14
Telefone: (0XX67)3345-7676

28° EDEQ · Encontro de Debates sobre o Ensino de Química · ULBRA

Data: 23 a 25 de outubro de 2008
Local: ULBRA Canoas - BRASIL
Realização: ABRH
Informações: <http://www.ulbra.br/edeq/>

Notas rápidas



Lançamento da Editora da ULBRA, o livro **INTRODUÇÃO À MINERALOGIA PRÁTICA**, é recomendado para todos os estudantes de mineralogia, geologia e química.

Autores: Paulo César P. Das Neves; Flávia Schenato e Flávio Antônio Bachi.



&



Leituras recomendadas:

ISTOÉ: É faculdade, mas parece colégio. Por Claudia Joradão e Verônica Mambrini.
Veja: Entrevista com Simon Schwartzman. Ex-presidente do IBGE.



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS Ni-Cu-Zn PREPARADAS POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO



PORTELA, Fernando Cunha¹; OLIVEIRA, João Bosco Lucena²; RODRIGUES Raimundo Filho¹; ARAUJO, Antonio Carlos Gomes²; Gama, Luciana³

1 Universidade Federal da Paraíba, Campus I, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas da Natureza, Cidade Universitária, Castelo Branco, João Pessoa-PB

2 Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Cidade Universitária, Lagoa Nova, Natal RN

3 Universidade Federal de Campina Grande, Campus I, Departamento de Engenharia de Matérias, Cidade Universitária, Bodocongo, Campina Grande PB

* e-mail: fernandoportela@ibest.com.br

Received 21 May 2008; received in revised form 8 July 2008; accepted 2 August 2008

RESUMO

A síntese por reação de combustão destaca-se como uma técnica alternativa para preparação de pós com elevado grau de pureza, tamanho de partículas nanométrico e baixo custo. Assim, este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização dos pós de ferritas $Ni_{0,5-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ com $x=0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,5$ mol preparados por reação de combustão. A influência da substituição simultânea do Ni por Cu na síntese e nas características finais dos pós também foi investigado. Os pós foram caracterizados por BET, DRX, MEV e sedimentação. Os resultados mostram que a síntese por reação de combustão é um processo favorável para obter pós cristalinos de ferritas Ni-Cu-Zn com tamanho cristalito entre 30,0 – 47,5 nm. O aumento da adição de Cu conduziu a um leve aumento no tamanho de cristalito devido a um aumento no tempo e temperatura de chama de combustão.

Palavra-chave: Síntese por combustão; Ferritas, espinélio

ABSTRACT

The synthesis by combustion reaction is distinguished as one alternate technique for powders preparation with high pureness degree, nanometric size of particles, and low cost. Thus, this work had as objective the synthesis and characterization of $Ni_{0,5-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ ferrites powders with $x=0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ and $0,5$ mol prepared by combustion reaction. The influence of the simultaneous substitution of Ni for Cu in the synthesis and the final characteristics of the powders also was investigated. The powders were characterized by BET, DRX, MEV, and sedimentation. The results showed that the combustion reaction synthesis is an adequate process to get crystalline powders of Ni-Cu-Zn ferrite with crystalline sizes between 30,0 - 47,5 nm. The increase of Cu addition lead to a slight increase of the crystallite size due to an increase in the time and temperature of combustion flame.

Keywords: Combustion synthesis; Ferrites, spinel

Introdução

Ferritas são materiais cerâmicos compostos por óxidos metálicos complexos, que apresentam propriedades elétricas e magnéticas muito úteis para a indústria de materiais eletrônicos de alta tecnologia [H.E. Zhang, 2007]. Estes materiais vêm sendo estudados desde a década de 30 do século passado, quando pesquisadores japoneses Kato e Takey [Kato, 1933] mostraram as vantagens das ferritas na substituição do ferro puro em núcleos de transformadores. Apesar de promover um fluxo magnético cerca de duas vezes menor que o núcleo de ferro, os núcleos de ferrita apresentam como grande vantagem a baixa condutividade elétrica. A elevada condutividade dos núcleos de ferro é responsável pelas perdas magnéticas e pelo sobre-aquecimento dos transformadores e bobinas que funcionam com este tipo de núcleo [Rezende, 1996]. O avanço da tecnologia eletrônica tem desenvolvido aparelhos que exigem frequência de operação cada vez mais alta, tais como, computadores e aparelhos de comunicação. O aquecimento dos dispositivos e as perdas magnéticas provocadas pela condutividade elétrica dos núcleos de ferro, nestes casos, tornam-se mais acentuados, o que exige materiais magnéticos que possuam resistividade elétrica mais elevada [Hua Su, 2006]. Para atender às expectativas do exigente mercado de produtos eletrônicos, as ferritas de Ni-Zn vêm sendo bastante utilizadas como núcleo de bobinas e transformadores de aparelhos mais modernos [R.V. Mangalaraja, 2002; Kondo, 2003]. Nos últimos anos, o cobre tem sido introduzido nas ferritas Ni-Zn com o intuito de diminuir a temperatura de sinterização desses materiais, que fica em torno de 1200°C [Zhenxing, 2000]. O Cobre, nesses sistemas, atua como agente densificante, levando a uma redução na temperatura de sinterização do material. Por outro lado, a temperatura de sinterização também pode ser reduzida por meio da utilização de partículas nanométricas, as quais podem ser obtidas usando-se um método adequado de síntese química para a preparação dos pós destes materiais [A.C.F.M.Costa, 2003; Zhenxing, 2001]. Entre os vários métodos de síntese química utilizados em escala de laboratório, a síntese por reação de combustão tem-se mostrado como uma técnica bastante promissora para a obtenção de ferritas com tamanho de partículas em escala

nanométrica [Kiminami, 2001]. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo a síntese por reação de combustão e caracterização dos pós de ferritas $Ni_{0,5-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ com $x=0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,5$ mol. A influência da substituição simultânea do Ni por Cu na síntese e nas características finais dos pós também foi investigado.

Experimental

Para a síntese dos pós por reação de combustão foram utilizados como reagentes oxidantes os nitratos $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Fe_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, como fonte de cátions, e como agente redutor (combustível) a uréia. Todos os reagentes usados possuem grau de pureza de superior a 98%, sendo produzidos pela Vetec. A composição estequiométrica foi calculada de acordo com os conceitos da química dos propelentes [S. R. Jain, 1981]. Os reagentes juntamente com o combustível foram pesados e colocados em uma cápsula de sílica vítrea junto com uma pequena quantidade de água destilada afim de formar uma solução. Após a dissolução dos reagentes, a cápsula foi submetida ao aquecimento direto em uma chapa aquecedora, previamente aquecida em torno de 500°C, onde ocorre a evaporação da água, liberação de gases, ignição da uréia e a conseqüente combustão. Após a combustão a cápsula foi levada a uma mufla pré-aquecida a 550°C por dez minutos, a fim de volatilizar qualquer resíduo de matéria orgânica que ainda esteja presente nos produtos. Os pós resultantes foram caracterizados por: difração de raios X para identificação da fase, método de Rietveld para determinação do tamanho de cristalito, micro-deformação da rede e parâmetro da cela unitária, BET para determinação da área superficial e medida do tamanho de partícula, sedimentação para determinação do tamanho médio de aglomerado. As medições experimentais da temperatura e do tempo de chama da combustão foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum GX ($\pm 2^\circ C$), e um cronômetro digital "CONDOR", respectivamente. Os refinamentos pelo método de Rietveld foram realizados com o programa GSAS [Allen C, 2001]. Os seis sistemas estudados foram designados FCu0, FCu1, FCu2, FCu3, FCu4 e FCu5 para $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,5$ mol de cobre,

respectivamente.

Resultados e Discussões

Durante o desenvolvimento experimental das reações de combustão para os sistemas em estudo, foi observado uma mudança na coloração da chama de combustão, que variou do amarelo-avermelhado no sistema FCu0 (sem cobre), para a cor esverdeada, a qual tornou-se mais intensa a medida que elevou-se a concentração de cobre no sistema ferrita Ni-Zn pura. As figuras 1a e 1b mostram a coloração da chama de combustão para os sistemas FCu0 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e FCu5 ($\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) respectivamente.

Segundo Zhang [1994] o tempo e a temperatura de chama da combustão são parâmetros importantes que controlam a transformação de fase durante o processo de síntese. A temperatura da chama varia de material para material e é primariamente determinada pela formação de fase intrínseca de cada sistema. O tempo e a temperatura de chama podem ser otimizados por meio de variações nas condições ambientais do local onde se processa a reação e pela escolha adequada do combustível. O controle de ambos os parâmetros é importante, visto que as características finais dos pós, como tamanho de partícula e grau de aglomeração dependem diretamente destes dois fatores. A Tabela 1 mostra os resultados dos parâmetros, tempo e temperatura de chama da combustão para todos os sistemas estudados medidos experimentalmente.

Por meio da Tabela 1 é possível verificar que o tempo de chama não sofreu alterações significativas pela adição do cobre no sistema. De uma forma geral pode-se observar que houve um aumento muito pequeno do tempo de chama com o aumento da adição do cobre no sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (FCu0). Observa-se ainda pela Tabela 1 que o sistema FCu5 apresentou uma redução da temperatura da chama de combustão quando comparado a temperatura do sistema FCu4. Isto se deu, devido ao fato de que a temperatura de chama da combustão da reação é determinada primariamente pela transição de fase, que é uma característica intrínseca de cada sistema e varia de material para material [Zang, 1994]. Outra observação importante é que comparando os dois sistemas puros (FCu0 – $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e

FCu5 – $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) observou-se que a temperatura da chama aumentou apenas em 2°C, ficando dentro da margem de erro do equipamento. Então, desta forma observou-se que o aumento da temperatura é mais efetivo quando o cobre é utilizado como substituinte do níquel no sistema.

Pode-se ainda notar na Tabela 1 que o menor tempo de chama de combustão (6,2 s) foi para o sistema FCu4, o qual apresentou a maior temperatura de chama de combustão (598°C). Esse comportamento está coerente, visto que a grande quantidade de calor liberada por este sistema durante a combustão levou a uma reação mais rápida.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X para os sistemas estudados neste trabalho. Observa-se, para todos os sistemas, os picos principais característicos da fase majoritária com estrutura tipo espinélio, além de picos correspondentes à pequenas quantidades das fases secundárias Fe_2O_3 e ZnO. Para $x \geq 0,2$ foram também observados pequenos picos de difração cuja fase é não identificada e as regiões correspondentes a esses picos foram excluídas dos refinamentos. Para $x = 0,1$, observou-se, além das fases cristalinas citadas acima, que existe uma certa quantidade de material amorfo. A radiação de fundo só foi possível ser refinada com 38 parâmetros do polinômio de Chebyshev do programa GSAS.

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise quantitativa para as fases cristalinas identificadas. Pode-se observar que para $x = 0,4$ e 0,5 houve um aumento da fase hematita, não foi observada a fase ZnO, e os picos da fase não identificada ficou mais intenso, indicando que a sua quantidade está aumentando. De uma forma geral o aumento da concentração do cobre no sistema favoreceu a um aumento na formação das fases deletérias em detrimento da fase espinélio.

Os parâmetros de rede calculados pelo método de Rietveld estão na Tabela 2. A substituição do níquel por cobre causou um leve aumento no parâmetro de rede, e está de acordo com o esperado, pois o raio iônico do Cu^{2+} é maior do que o raio iônico do Ni^{2+} tanto para a coordenação IV quanto para a coordenação VI.

O tamanho de cristalito e a microdeformação de rede calculados a partir dos refinamentos pelo método de Rietveld, usando as equações descritas no manual do GSAS [Allen, 2001] estão na Tabela 3 para os sistemas estudados nesse trabalho. Nota-se que o

tamanho do cristalito da fase espinélio aumenta ligeiramente enquanto a micro-deformação diminui. Para $x = 0,1$ a fase espinélio apresenta cristalito maior que para os valores de x vizinhos. Curiosamente, foi o material que apresentou radiação de fundo mais delineada por material amorfo, indicando maior quantidade dessa fase que nas outras amostras. Essa quantidade de amorfo explica a aparente incoerência entre tamanho de cristalito e tamanho de partícula (D_{BET}) determinada a partir do BET.

Os resultados de tamanho de cristalitos determinados nesse trabalho, para todos os sistemas estudados, foram inferiores aos determinados por Zhang [2000] (~ 60 nm) para ferritas de $N_{0,15}Cu_{0,25}Zn_{0,60}Fe_{1,96}O_4$ preparadas pelo método sol-gel.

A Tabela 3 mostra ainda os resultados de tamanho médio de aglomerado calculado a partir da sedimentação das partículas.

Os pós cerâmicos são conhecidos por apresentarem aglomerados. Estes podem ser classificados como duros (pré-sinterizados) ou moles, isto é, agrupamento de partículas ligado fracamente por forças de Van der Waals e que podem ser facilmente quebrados (desaglomerados). A obtenção de aglomerados moles formados por partículas nanométricas é essencial para redução da temperatura de sinterização, resultando em produtos com microestrutura fina e com baixa porosidade [F. F. Lange, 1989]. A Figura 3 mostra os valores de diâmetro esférico equivalente, em função da massa cumulativa, para todos os sistemas estudados. Estes valores sugerem a formação de aglomerados bastante moles de nanopartículas. Todos os sistemas apresentaram uma distribuição estreita de tamanho médio de aglomerado e o tamanho médio (50%) aumentou com a elevação da concentração de Cu^{2+} no sistema da ferrita Ni-Zn, como mostra a Tabela 3.

Os resultados de área superficial específica, na Tabela 3, mostram que esses valores diminuem com a adição do cobre no sistema ferrita Ni-Zn levando ao aumento no tamanho das partículas. Os valores de área superficial estão em concordância com os resultados obtidos para o tamanho médio de aglomerado, pois a adição do cobre favoreceu a aglomeração, pré-sinterização e/ou crescimento das nanopartículas, diminuindo com isto, a área superficial específica.

Os valores de D_{BET}/D_{DRX} apresentados na

Tabela 3 mostram que para todos os sistemas são constituídos por pequenos aglomerados de nanopartículas monocristalinas, ou seja, de aproximadamente um cristalito. Podemos observar que esta relação aumenta para maiores concentrações de cobre, o que indica que o estado de aglomeração torna-se maior à medida que aumenta-se a concentração de cobre no sistema ferrita Ni-Zn.

A Figura 4a, b, c, d, e, e f apresentam a morfologia dos pós resultantes da reação de combustão obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As micrografias mostram que as nanopartículas resultantes de todos os sistemas são muito pequenas < 100 nm, o que levou a formação de aglomerados moles de nanopartículas primárias (sem pré-sinterização). Isso confirma os resultados observados por meio da curva de distribuição de aglomerados e os resultados obtidos para o tamanho de partícula por BET para esses pós. Observa-se ainda que devido à ação densificante do cobre a adição deste no sistema de ferritas aumentou levemente o tamanho dessas nanopartículas e o estado de aglomeração das partículas.

Conclusões

Com base nos resultados apresentados neste trabalho é possível concluir que:

- O método da reação por combustão mostrou-se ser uma rota química promissora para obtenção de ferritas do sistema espinélio, mesmo com a utilização de quatro cátions diferentes na célula unitária.
- Os pós obtidos da síntese apresentaram tamanho de cristalito e partículas em escala nanométricas e com aglomerados moles.
- A adição de cobre no sistema de ferritas Ni-Zn favoreceu o crescimento das partículas, confirmando a já conhecida habilidade deste cátion no favorecimento da sinterização de sistemas cerâmicos.
- O sistema FCu1 ($x=0,1$) apresentou uma certa quantidade de material amorfo maior que a dos outros sistemas, provavelmente devido a concorrência dos íons Cu^{2+} com os íons Ni^{2+} em sítios octaédricos, já que os dois cátions demonstram uma preferência.
- O crescimento do pico de hematita e a redução de ZnO com o incremento de cobre no sistema esta relacionado volatilização de cátions, principalmente o Cu^{2+} e o Zn^{2+} no momento da

combustão.

Referências Bibliográficas

1. A.C.F.M. Costa, E. Tortella, M.R. Morelli, R.H.G.A. Kiminami, **Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites** J. Magn. Mater. 256 (2003) 174.
2. Allen C. Larson & Robert B. Von Dreele (2001). Los Alamos National Laboratory. Los Alamos, EUA. Copyright, 1985-2001, The Regents of the University of California
3. Chien-Yih Tsay, Kuo-Shung Liu a, I.-Nan Lin, **Co-firing process using conventional and microwave sintering technologies for MnZn- and NiZn-ferrites**, Journal of the European Ceramic Society, V.21, p.1937–1940, 2001
4. H.E. Zhang, B.F. Zhang, G.F. Wang, X.H. Dong, Y. Gao, **The structure and magnetic properties of $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto-combustion**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 312 (2007) 126–130
5. Hua Su, Huaiwu Zhang, Xiaoli Tang, Lijun Jia, Qiye Wen; **Sintering characteristics and magnetic properties of NiCuZn ferrites for MLCI applications**; Materials Science and Engineering B 129 (2006) 172–175
6. Kato, Y.; Takei, T; **Characteristics of metallic oxide magnetic**; Journal of the Institute of Electronic Engineering of Japan; V.53, p.408-412, 1933.
7. Kiminami R.H.A.G, **Combustion Synthesis of Nanopowder Ceramic Powder**, KONA Powder and Particle, V.19, p.156-165, 2001.
8. K.Kondo, T.Chiba, S.Yamada, **Effect of microstructure on magnetic properties of Ni-Zn ferrites**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, V.254–255, p.541–543, 2003.
9. N. Rezlescu, E. Rezlescu, P. D. Popa, M.L. Craus, L. Rezlescu; **Copper ions influence on the physical properties of a magnesium-zinc ferrite**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, V.182, p.199-206, 1998.
10. R.V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, P. Manohar, F.D. Gnanam, **Magnetic, electrical and dielectric behaviour of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ prepared through ash combustion technique**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, V.253, p.56–64, 2002.
11. Sergio M. Rezende, **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**; Recife-PE; Editora da UFPE, 1996.
12. S. R. Jain, K. C. Adiga, V. Pai Verneker, **A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidizer mixture**. Combustion and Flame, 40, 71-79, 1981
13. Zhang, H.; Ma, Z.; Zhou, J.; Yue, Z.; Li, L.; Gui, Z.; **Preparation and investigation of $(Ni_{0.15}Cu_{0.25}Zn_{0.60})Fe_{1.96}O_4$ ferrite with very high initial permeability from self-propagated powders**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 213 (2000) 304 – 308.
14. Zhang, Y; Stangle, G. C.; **Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process.**; Journal Materials Research; V.9; p.1997-2004; 1994.
15. Zhenxing Yue, Ji Zhou, Longtu Li, Hongguo Zhang, Zhilun Gui, **Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials V.208, p.55-60, 2000.
16. Zhenxing Yue, Ji Zhou, Longtu Li, Xiaohui Wang, Zhilun Gui, **Effect of copper on the electromagnetic properties of Mg-Zn-Cu ferrites prepared by sol-gel auto-combustion method**, Materials Science and Engineering B, V.86, p.64–69, 2001.



Figura 1 – Coloração da chama de combustão (a) sistema FCu0 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e (b) sistema FCu5 ($\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

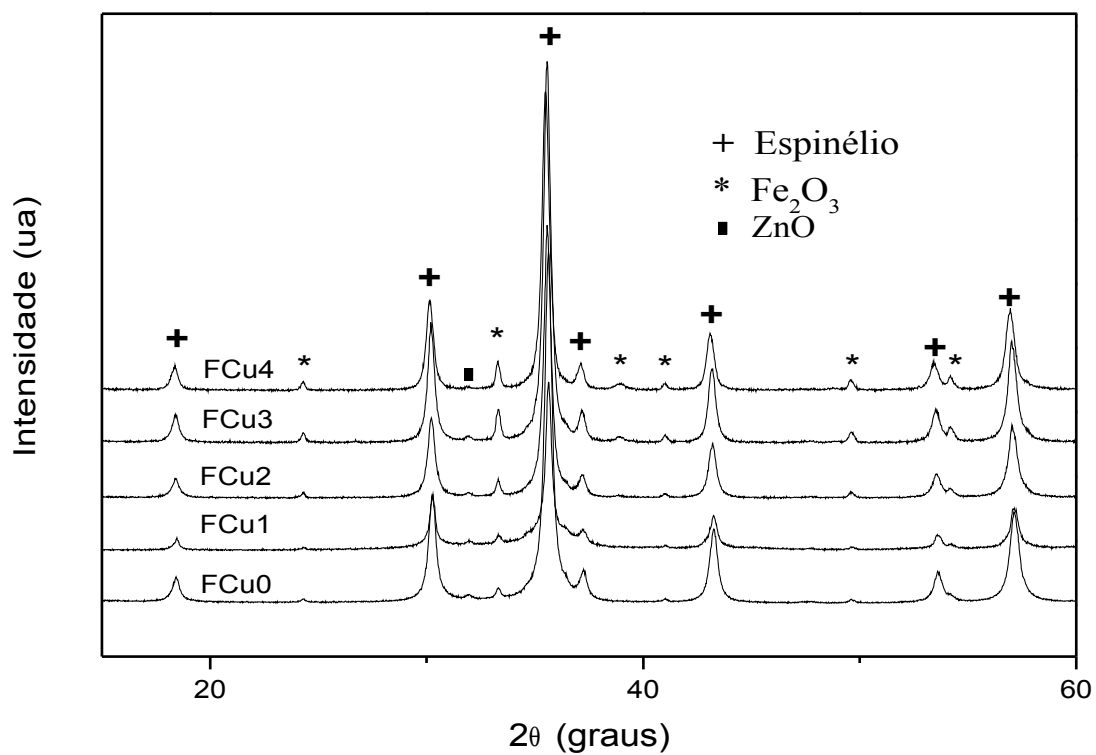


Figura 2 – Difratogramas de raios X dos pós de ferritas Ni-Cu-Zn obtidos por reação de combustão.

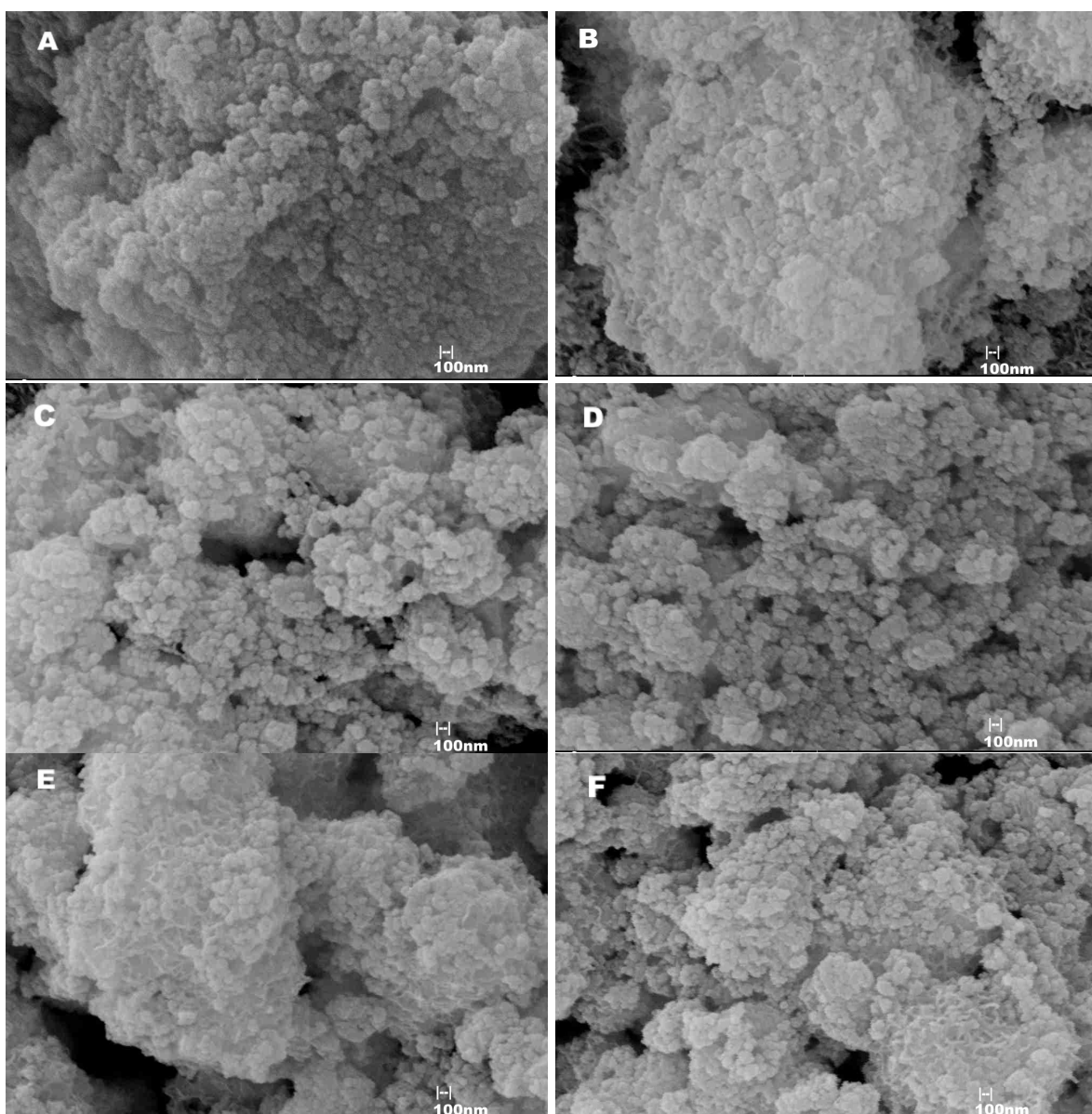


Figura 3 – Micrografias de varredura eletrônica: (a)FCu0; (b) FCu1; (c) FCu2; (d) Cu3; (e) FCu4; e (f) FCu5.

Tabela 1 - Tempo e temperatura da chama de combustão.

Amostra	Tempo Médio da Chama de Combustão (segundos)	Temperatura da Chama de Combustão(°C)
Fcu0	7,6	578
Fcu1	8,2	583
Fcu2	7,6	568
Fcu3	8,0	589
Fcu4	6,2	598
Fcu5	9,6	580

Tabela 2 - Porcentagem das fases identificadas a partir dos difratogramas de raios X com padrão interno. a é o parâmetro da cela unitária, em angstroms.

Fases	Ni _{0,5-x} Cu _x Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	ZnO	a (Å)
x=0	92.88(3)	4.5(1)	2.6(1)	8,3915
x=0,1	84.9(1)	5.1(2)	10.0(2)	8,3925
x=0,2	87.45(4)	8.2(1)	1.0(1)	8,4020
x=0,3	92.02(3)	8.9(1)	1.1(1)	8,4068
x=0,4	90.00(4)	10.0(1)	---	8,4111
x=0,5	92.04(3)	8,0(1)	---	8,4188

Tabela 3 - Características do pó de ferrita Ni-Cu-Zn obtidas por reação de combustão. <ta> = tamanho médio de aglomerado (µm), A = Área superficial específica (m²/g), D_{BET} = Tamanho de Partícula (nm) calculado a partir da área superficial determinada por BET, <t> e <Δd/d> são, respectivamente, o tamanho médio de cristalito (nm) e a microdeformação média determinados usando o método de Rietveld.

Sistema	<ta>	A	D _{BET}	<t> (nm)	<Δd/d> (x100)	D _{BET} / $\langle t \rangle$
FCu0	1,48	36,55	31,41	30	.16	1,04
FCu1	1,64	44,33	25,79	41	.27	0,54
FCu2	1,74	22,88	50,18	32	.12	1,57
FCu3	1,84	19,60	58,41	36	.15	1,60
FCu4	1,80	17,49	65,66	43	.21	1,52
FCu5	1,80	17,83	64,40	36	.24	1,78



ABORDAGENS SOBRE TEMAS QUÍMICOS NA MÍDIA E SUAS POSSÍVEIS INTERAÇÕES NA SALA DE AULA

LIMA, Thiago da Costa ¹ e MESQUITA, Nyuara Araújo da Silva ²

^{1,2} Universidade Estadual de Goiás, Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, curso de Licenciatura em Química.
BR 153, Km 98, Anápolis-GO, CEP 75001-975

e-mail: nyuara@ueg.br

Received 29 Feb 2008; received in revised form 24 May 2008; accepted 19 Jun 2008

RESUMO

Este trabalho buscou identificar e analisar conteúdos relacionados à Química que são veiculados na mídia televisiva, elaborando e aplicando uma proposta de situação de estudo para o ensino de Química na educação básica.

Palavras-chave: programação televisiva, ensino de química.

ABSTRACT

This paper had the intent to identify and analyze contents related to Chemistry which are in circulation on the television media, elaborating and applying a hypothesis of study situation for the teaching of Chemistry in the basic education levels.

Key words: Television content, chemistry teaching

Introdução

Com o advento do modo de produção capitalista, em especial do capitalismo industrial, a sociedade é marcada pela rápida produção de bens de consumo, sendo caracterizada pelo Fordismo [Rocha, 1996]. No Brasil, a chegada da televisão na década de cinquenta foi sinal de modernidade, pois a maioria das pessoas só contava com a presença do rádio no seu cotidiano [Pretto, 1996]. A partir dessa ótica, argumenta-se que a televisão (TV) também é uma marca da nossa sociedade, devido à rapidez com as informações são passadas e à influência deste meio de comunicação na vida

diária de milhões de pessoas.

A programação seduz e influencia as pessoas, ditando a moda de uma determinada época e criando necessidades para fazer girar o capital no mercado de consumo. A programação vende produtos e também idéias que, a médio ou longo prazo, atuam na manutenção de uma ordem vigente de exploração do homem pelo capital. Convivendo dia após dia com imagens midiáticas repletas dos mais diversos significados, crianças e adultos vão tecendo novas experiências, formas de perceber o mundo e a si próprios. A cultura contemporânea tem a imagem como sua forma de expressão mais intensa [Salgado, 2005].

Considerando-se a programação televisiva como um universo familiar às crianças e aos jovens e, com base nos Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio [Brasil, 1999] que tratam da interdisciplinaridade e da contextualização do ensino, vê-se a necessidade de se trabalhar com esse tema na escola para que haja uma formação crítica dos alunos diante da programação de TV.

Para isso, há a necessidade de se conhecer e identificar, na programação televisiva, quais as abordagens relacionadas aos conteúdos químicos, direcionando-se o tema para o ensino de química, e de que forma os conceitos químicos estão sendo passados, se estão corretos, se são distorcidos, se visam formar opiniões. O ensino de química deve abordar, além dos conteúdos, as questões sociais relacionadas aos temas [Santos e Schnetzler, 2003]. A visão crítica frente aos meios de comunicação pode ser considerada sob este aspecto.

A presente pesquisa se desenvolveu no sentido de investigar e analisar a programação televisiva buscando relações que possam ser utilizadas no contexto escolar do ensino de química, pois trabalhar, na escola, a formação crítica dos alunos diante os conteúdos assistidos se constitui em um dos enfoques das orientações curriculares para a educação no Brasil [Brasil, 2006]. A televisão, com meio século de presença entre nós, compartilha com a escola e a família o processo educacional, tendo-se tornado um importante agente de formação. Ela até mesmo leva vantagem em relação aos demais agentes: sua linguagem é mais ágil e está muito mais integrada ao cotidiano [BACCEGA, 2000].

De acordo com este autor, visualiza-se o nível de envolvimento que a televisão apresenta em nossa sociedade e argumenta-se que a programação televisiva pode ser utilizada como ferramenta pedagógica, tanto no sentido de apoio à construção do conhecimento científico, quanto como forma de trabalhar a consciência crítica dos telespectadores.

Para que isso aconteça é necessário que educadores e educadoras se adaptem ao mundo contemporâneo usando a mídia como um recurso a mais no desenvolvimento do processo ensino/aprendizagem, pois:

Sem um progressivo e consciente intercâmbio com processos de educação abrangentes como a nossa própria vida, a educação formal não pode realizar as suas

muito necessárias aspirações emancipadoras [MÉSZÁROS, 2005, p. 18].

No caso específico da disciplina química, os professores buscam, constantemente, alternativas pedagógicas que possam ser utilizadas em sala de aula para superar dificuldades existentes na construção dos conceitos científicos pertinentes a esta área do conhecimento. Há uma grande preocupação com o desenvolvimento de facilitadores do processo de ensino-aprendizagem de química em escolas de Ensino Fundamental, Médio e Superior [SOARES, 2003].

Outro agravante para o ensino desta disciplina é a questão da Química ser vista como um conjunto de conteúdos complicados e de difícil compreensão, atribuindo-se isso ao fato desta ciência estar sendo sempre taxada de nociva e perigosa ao meio ambiente [Lisboa, 2002].

A partir destas observações, pode-se notar a importância de determinadas ferramentas que podem ser utilizadas no ensino de Química e sua relevância durante a formação inicial de professores. Ferramentas como a contextualização, a interdisciplinaridade, a experimentação e as atividades lúdicas constituem-se em instrumentos possibilitadores de melhoria no processo ensino/aprendizagem.

Os recursos tecnológicos também podem ser utilizados para dinamizar as aulas de química, sejam eles o computador, o DVD ou a televisão. Este último recurso constitui o enfoque da presente pesquisa. Argumenta-se que o uso de programas de TV na sala de aula pode envolver tanto os temas químicos quanto a formação para a cidadania que é atualmente uma orientação da educação nacional.

Metodologia da Pesquisa

O presente trabalho se enquadra em uma pesquisa de abordagem qualitativa, pois esta envolve a compreensão do processo mediante o qual as pessoas constroem significados e preocupa-se mais com o processo do que com o resultado [Bogdan e Biklen, 1994]. É importante ressaltar que uma abordagem qualitativa não exclui a análise quantitativa, ou seja, as duas devem existir juntas para uma visão mais ampla do processo [Gatti, 2002].

Inicialmente, observou-se a programação da mídia aberta brasileira analisando-se quais programas apresentavam uma abordagem de

temas relacionados com a Ciência, mais especificamente com a Química. A partir dessa observação, foram selecionados para uma análise mais detalhada os programas Globo Rural, Auto Esporte e Globo Ciência, todos exibidos pela Rede Globo de Televisão.

Foram gravadas em fitas VHS edições dos programas citados durante o período de agosto a outubro de 2007. Ao final desta etapa da pesquisa, obtiveram-se gravações de cerca de dez edições de cada programa. Ressalta-se que, dos programas escolhidos para análise, Auto Esporte e Globo Ciência têm duração média de vinte minutos e o Globo Rural tem duração de cinquenta minutos. As gravações foram realizadas por meio de recursos áudio-visuais: um videocassete (VHS) e uma televisão.

Feitas as gravações, os programas passaram por uma análise mais detalhada em uma segunda etapa da pesquisa. Ressalta-se que todo o processo de desenvolvimento desta pesquisa durou seis meses e consistiu em: escolha dos programas por meio de observação, gravação e análise dos programas selecionados, escolha do material a ser trabalhado nas aulas de química, preparo e desenvolvimento da aula a partir de um programa televisivo.

Na análise do material áudio-visual foi possível constatar a relevância destes vídeos para um uso posterior em uma aula de Química considerando-se que o material deveria apresentar assuntos que envolvessem temas relacionados à Química.

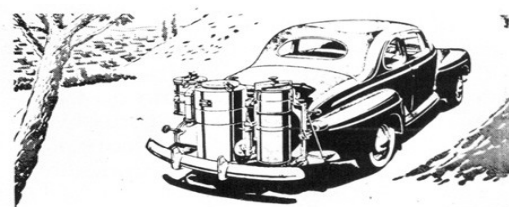
Selecionou-se um dos programas para ser utilizado como situação de estudo de conteúdo químico em sala de aula. Feita a seleção do vídeo, elaborou-se um plano de aula específico para o assunto abordado (Anexo I) e um questionário (Anexo II) para ser aplicado aos alunos após a exibição do programa e discussão dos temas. O questionário apresentou perguntas relacionadas ao tema tratado pelo vídeo de maneira a avaliar o envolvimento da mídia como um recurso didático a ser utilizado em sala de aula. A aula foi desenvolvida em uma turma de 3º ano do ensino médio de uma escola da Rede Estadual de Ensino da cidade de Goiânia e contou com a participação de 21 alunos. Foi preciso utilizar o tempo de duas aulas seguidas, cerca de cem minutos, para que os alunos assistissem ao programa e fosse realizada a discussão do conteúdo.

Tendo em vista o objetivo da pesquisa de trabalhar temas abordados na mídia em aulas de química, optou-se por um programa que não

tivesse enfoque de noticiário científico para que se pudesse relacionar a mídia e a sala de aula não apenas no contexto de programas científicos. Utilizou-se apenas uma edição do programa selecionado levando-se em conta o tempo de aula de cinquenta minutos e a necessidade da exposição do conteúdo pelo professor. Alguns dos programas analisados também apresentaram conteúdos que poderiam ser utilizados para desenvolvimento de temas científicos no ambiente escolar.

O material escolhido para servir de tema gerador à construção dos conceitos químicos em sala de aula, consistiu em uma edição do programa Auto Esporte da Rede Globo de Televisão que trata sobre um modelo alternativo de combustível para veículos automotores, mais especificamente, o conteúdo exibido refere-se a um biocombustível de época: a lenha. O sistema de combustão utilizado pelo veículo em questão é chamado de Gasogênio.

Os veículos como carros, ônibus, ambulâncias, tratores e até mesmo carros de corrida eram adaptados, no período que compreendia Segunda Guerra Mundial, ao sistema de gasogênio por causa do racionamento de gasolina na época. A adaptação ocorria em oficinas e não nas próprias montadoras, semelhante ao que acontece com o sistema de gás natural que vemos nos dias de hoje. A aula abordou conceitos iniciais como os princípios sobre matéria e energia, além de assuntos sobre poluição ambiental e trocas de energia.



Agora já pode tirar o seu carro dos cavaletes

e continuar a valer-se de seus inestimáveis serviços, porque com o **NOVO GASOGÊNIO F.M.C.**

Principais Características

- Não necessita de carga para ser utilizado.
- Não necessita de manutenção.
- Não necessita de ajuste constante.
- Não necessita de ajuste constante.
- Não necessita de ajuste constante.
- Não necessita de ajuste constante.
- Não necessita de ajuste constante.
- Não necessita de ajuste constante.

FABRICADO PELA FORD MOTOR COMPANY

http://www.carroantigo.com/portugues/conteudo/curio_GASOGENIO.htm

Resultados e Discussão

Com a aplicação do questionário foi possível identificar algumas concepções dos

alunos sobre a televisão e a programação por ela veiculada e, desta forma, relacionar as respostas ao conteúdo químico. A partir do questionário aplicado em sala foi possível constatar que: quando foram questionados se algum professor já tinha usado algum programa de TV para ensinar algum conteúdo, cerca de 45% dos alunos questionados responderam que foi a primeira aula que tiveram que envolvesse a utilização de algum programa de TV para ensinar algum conteúdo de uma determinada disciplina, o restante informou que já tinham participado de uma aula dessa natureza.

O fato de nem todos os professores utilizarem o recurso televisivo nas escolas pode ser explicado pela questão de que, nos cursos de graduação, os professores não têm o preparo para utilizar as tecnologias da informação na sua prática docente, mesmo levando-se em conta que a maioria das escolas tem a televisão, o vídeo e DVD à disposição dos professores [PRETTO, 1996]. Quanto aos estudantes que já tiveram aulas utilizando a TV, estes relacionaram que os filmes tratavam de assuntos sobre História (como Revolução Industrial e Colonização) e Geografia (como poluição e mudanças climáticas). Nenhum dos questionados citou aulas de química que tivesse utilizado a programação de TV.

Sobre o que mais acharam interessante no vídeo, cerca de 86 % relataram que foi o fato de existir um carro movido a lenha, 5% acharam interessante que no século passado houve corridas automobilísticas com carros utilizando o gasogênio e os 9% restantes acharam interessante o fato de existir essa alternativa de combustível para veículos automotores. Interessante notar que os alunos demonstraram interesse e curiosidade ao assistirem o vídeo e questionaram o professor sobre os fatos mostrados no programa.

Quanto ao questionamento se o uso do gasogênio seria adequado hoje em dia, a maioria dos estudantes, em torno de 90% dos alunos, não concorda com uso do Gasogênio nos dias atuais. Algumas das respostas justificam que o seu insucesso estaria atrelado ao desmatamento que seria ocasionado, se esse sistema fosse adotado, prejudicando de forma significativa as condições ambientais do planeta, o que não deixa de se verdade, pois inúmeras árvores seriam derrubadas com o propósito de alimentar os tanques dos veículos. Porém, pode-se salientar que, assim como outros biocombustíveis, a madeira pode ser repostada por

meio do replantio, constituindo-se como um recurso renovável.

Uma outra parcela dos alunos alegou que os veículos perderiam parte da potência de seus motores não sendo viáveis economicamente. Outros disseram ainda que o Gasogênio, se usado atualmente, não solucionaria os problemas de poluição de maneira efetiva. Dentre os alunos que concordam com o uso do gasogênio, a escolha foi pautada principalmente na concepção de que este processo seria uma fonte alternativa de energia e que poluiria menos a atmosfera.

Em relação sobre o que seria mais prejudicial ao meio ambiente, o uso de combustíveis derivados do petróleo ou a queima da madeira, dos alunos que participaram da amostragem 24% disseram que os derivados do petróleo são mais prejudiciais ao meio ambiente, 53% disseram que a queima da madeira provocaria mais danos ao ecossistema e os 23% restantes informaram que tanto os derivados do petróleo como o uso da madeira apresentam efeitos nocivos ao ecossistema.

Quanto a estas respostas, a justificativa da maioria dos alunos foi de que a queima da madeira seria mais prejudicial ao meio ambiente devido ao desmatamento. Pode-se notar que o uso tanto dos derivados do petróleo como da madeira são maléficos ao planeta, pois o uso da madeira como combustível libera dióxido de carbono na atmosfera e provoca o desmatamento, já uso dos derivados do petróleo não promove a derrubada de árvores, mas emite para o ar atmosférico gases como o dióxido de carbono (CO₂) e dióxido de enxofre (SO₂).

Salienta-se ainda que o enfoque ambiental trabalhado nos currículos escolares prioriza a questão do desmatamento e da preservação do verde, sendo este um enfoque dado pela área da biologia. As questões referentes à energia e seus processos de produção e consumo, que poderiam ser trabalhadas conjuntamente pela física e pela química, encontram poucos espaços no planejamento e construção do currículo do ensino básico.

No último questionamento, aproximadamente 85% dos alunos relacionou programas de TV aos conteúdos escolares o que é um indício de que a televisão contribui com alguma parcela para formação do ideário científico dos alunos [KOMNSKI e GIORDAN, 2002]. Os alunos citaram programas como Show do Milhão com perguntas e respostas sobre temas diversos, apresentado pelo Sistema

Brasileiro de Televisão, Globo Repórter que tratou de assuntos relacionados ao meio ambiente, o Fantástico, em matérias sobre efeito estufa e pré-história e Caldeirão do Huck se referindo ao quadro Pulsação (que trata de vários assuntos), os três últimos programas pertencem à grade de programação da Rede Globo de Televisão. Tal fato pode ser aproveitado pelos professores para fazer uma abordagem dos temas escolares de maneira mais estreita com a vivência e o universo familiar dos alunos.

Conclusão

Durante o período de desenvolvimento da pesquisa, que envolveu a seleção e gravação de programas, análise do material e sua aplicação em laboratório (sala de aula), notou-se que o uso de recursos áudio-visuais aliado a programas exibidos na mídia aberta, possibilitou uma interação diferenciada entre os alunos, o professor e o conteúdo químico. Com a coleta de dados realizada por meio do questionário observou-se que o uso do programa com abordagem de temas químicos pôde contribuir para a formação de idéias dos alunos e, com a mediação do professor, fomentou a discussão sobre conceitos químicos e também sobre o papel da mídia em nossas vidas.

Como o uso do vídeo destinou-se à abordagem de conceitos iniciais da termoquímica, a questão da combustão foi enfatizada, não como equação termoquímica, mas como reação que possibilita, por meio do conhecimento da quantidade de calor liberada na combustão de alguns materiais, escolher um combustível em função da aplicação a ser feita. Para esta discussão, utilizou-se a seguinte tabela:

Tabela I - Poder calorífico de alguns combustíveis

Combustível	Calor produzido (J/g)
Lenha	10550
Gás canalizado	17974
Metanol	22200
Álcool combustível	27200
Carvão metalúrgico	28424
Gasolina com 20% de álcool	40546
Óleo diesel	44851
Querosene	45144

Butano	49324
Propano	49951

Fonte: GEPEQ - Interações e Transformações (1993).

Salienta-se que esta foi uma das abordagens escolhidas (introdução à termoquímica), mas outros enfoques químicos podem ser trabalhados dependendo da série e do conteúdo em questão. Pode-se citar como exemplo a pirólise dos alcanos que consiste em decomposição de um composto pela ação do calor, ou o estudo dos glicídios, dentre eles, a celulose [SANTOS e MOL, 2005]. Ressalta-se que são três os conhecimentos do professor: de conteúdo, pedagógico e curricular [SCHULMAM, 1986], desta forma, não se deve abrir mão da discussão conceitual dos temas químicos para que não se perca o foco principal: a construção do conhecimento científico.

A partir disso, tentou-se mostrar aos alunos uma postura mais crítica em relação aos programas de TV, levando-se em conta os Parâmetros Curriculares Nacionais, que sinalizam neste sentido, além de proporcionar uma alternativa a mais para que se promova a construção dos saberes científicos no espaço da sala de aula.

ANEXO I

Plano de aula.

Tema: Termoquímica.

Título: Introdução do conteúdo referente à Termoquímica.

Objetivos Específicos:

- Reconhecer as principais características dos conceitos de energia e de matéria.
- Identificar certas situações que envolvam esses conceitos no dia-a-dia.

Metodologia:

Com uma breve introdução com situações cotidianas serão identificados os conceitos de energia e matéria, depois com a utilização de uma televisão e um vídeo cassete será exibido um vídeo de um programa da mídia aberta brasileira (Auto Esporte) contendo material referente à disciplina.

Recursos:

Televisão;
Vídeo-cassete;

Duração da aula: 45 minutos.

Bibliografia:

1. USBERCO, João. SALVADOR, Edgard. Química. Volume único, 2ª edição, São Paulo, Editora Saraiva, 1998.
2. Lembo, Antônio, Química Contexto e Realidade-2 - Físico-química. São Paulo, Editora Ática, 1999.

Descrição da Aula:

A aula se inicia com uma breve introdução sobre os conceitos de energia e matéria. O conceito de matéria é mais fácil de ser trabalhado já o conceito de energia é mais complexo, pois ele não se restringe simplesmente a aquecer e esfriar, ou a empurrar alguns blocos, como em alguns tópicos da disciplina de física. Feito isso, inicia-se a exibição do vídeo. O programa relata o fato de que muitas casas no sul do país ainda conservam o fogão à lenha para aquecerem suas casas, e diz que a mesma lenha pode ser usada como combustível e apresenta, logo em seguida, um carro antigo movido à queima da madeira, o Gasogênio. Mostra que esse sistema de combustão para veículos automotores foi utilizado na Segunda Guerra Mundial devido a racionamento de gasolina que houve nesse momento e esse sistema movimentava tanto de carros de passeio, como ônibus e até tratores, cita que já existiram carros de corrida movidos à lenha, menciona que o avô de um atual corredor foi um dos primeiros a possuir esse tipo de carro no Brasil. Mais adiante é apresentado o modelo especificamente: quantos km faz por quilo de madeira (3 km), a perda da potência do motor devido à adaptação que necessitava ser feita e como um carro desses pode ser oneroso nos dias de hoje. O programa também mostra os incômodos para dirigir um carro desses comparando-o aos atuais, diferenças como um 4º pedal e o espaço que a caldeira ocupa no automóvel dificultando, e muito, a visibilidade do retrovisor interno. E, ao final da reportagem, o repórter ainda vai ao posto para abastecer o carro com lenha.

ANEXO II

Questionário

1- Seus professores já utilizaram algum programa de TV para ensinar conteúdos das disciplinas?

() Não

() Sim

Em caso afirmativo, qual o programa e o conteúdo que foi trabalhado?

- 2- No programa assistido nesta aula, o que mais lhe chamou a atenção?
- 3- O uso do gasogênio seria adequado hoje em dia? Justifique sua resposta.
- 4 – Em sua opinião, o que seria mais prejudicial ao meio ambiente: a queima da madeira ou a queima dos combustíveis derivados do petróleo? Explique sua resposta.
- 5 – Você recorda algum programa de TV ou filme que fale sobre conceitos que você estudou ou estuda na escola? Cite o programa e o assunto.

Referências Bibliográficas

1. ROCHA, C.H.M. **Fordismo: desenvolvimento e crise**. Revista Múltipla. Brasília, 9 (15): 111 - 126, dezembro, 2003.
2. PRETTO, N. L. **Uma escola sem/com futuro**. Campinas: Papyrus, 1996. 247 p.
3. SALGADO, R. G *et al.* **Pela tela, pela janela: questões teóricas e práticas sobre infância e televisão**. In: Cadernos Cedes. Campinas, vol. 25, n. 65, p. 1-128, jan./abr. 2005.
4. BRASIL. Ministério da Educação e Cultura. **Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio**. Brasília, 1999.
5. SANTOS, W. L. P. e SCHNETZLER, R. P. **Educação química: compromisso com a cidadania**. Ijuí: Unijuí, 2003. 144 p.
6. BRASIL. Ministério da Educação e Cultura. **Orientações Curriculares para o Ensino Médio**. Brasília, 2006.
7. BACCEGA, M. A. **Comunicação/educação aproximações**. In: BUCCI, E. **A tv aos 50 anos – criticando a televisão brasileira no seu cinquentenário**. São Paulo: Fundação Perseu Abramo, 2000. 208 p.
8. MÉSZÁROS, I. **A educação para além do capital**. São Paulo: Boi Tempo, 2005. 79 p.
9. GATTI, B. A. **A construção da pesquisa em educação no Brasil**. Brasília: Plano, 2002. 86 p.
10. SOARES, M.H.F.; OKOMURA, F. e CAVALHEIRO, E.T.G. **Proposta de um jogo Didático para Ensino do Conceito de Equilíbrio Químico**. Química Nova na Escola, nº 18. p. 13-17, 2003.
11. LISBOA, J. C. F. **Escolaridade e Antagonismo Química – Natureza:**

- Representações Sociais da Química.** 104 f. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
12. BOGDAN, R. e BIKLEN, S. **Investigação qualitativa em educação: uma introdução à teoria e aos métodos.** Portugal: Porto, 1994. 335 p.
 13. KOMINSKY, L. e GIORDAN, M. **Visões de ciências e sobre cientista entre estudantes do ensino médio.** Química Nova na Escola. Nº 15, p. 11-18, 2002.
 14. GEPEQ – Grupo de Pesquisa para o Ensino de Química. **Interação e Transformação: química para o 2º grau.** São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1993. v.I livro do aluno, guia do professor.
 15. SANTOS, W. L. P. MÓL, G. S. **Química & Sociedade.** São Paulo: Nova Geração, 2005. 745 p.
 16. SHULMAN, L. **Those who understand: the knowledge growths in teaching.** Educational Resercher, v. 15, nº 2, p. 4 – 14, 1986.
 17. **Gasogênio: um quebra-galho do tempo da guerra para a falta de gasolina.** Disponível em: http://www.carroantigo.com/portugues/conteudo/curio_GASOGENIO.htm. Acessado em 20 de maio de 2008.



UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O ENSINO DE QUÍMICA COM CONSCIENTIZAÇÃO AMBIENTAL UTILIZANDO A COMPOSIÇÃO E ALGUMAS REAÇÕES DO LIXO DOMÉSTICO

TANIMOTO, Jaqueline Keiko 1 ; Professora Orientadora FIELD'S, Karla Amâncio Pinto²

^{1,2} Instituto Luterano de Ensino Superior de Itumbiara – ILES/ULBRA, Curso de Licenciatura Plena em Química,
Avenida Beira Rio, Itumbiara – GO, Brasil

e-mail: jaque_1303@hotmail.com

Received 28 May 2008; received in revised form 8 July 2008; accepted 20 August 2008

RESUMO

O lixo causa vários problemas dentro de uma cidade, seja a poluição visual, a contaminação proveniente da decomposição da matéria orgânica, a emissão de gases poluentes como o metano, ácido sulfídrico, amônia e gás carbônico. Refletindo sobre os vários problemas existentes em uma cidade que afetam o meio ambiente, propôs-se estudar a composição do lixo gerado nos lares, bem como as reações para a formação do mesmo, a decomposição da matéria orgânica e impactos ambientais.

Palavras-chave: química, impactos ambientais, lixo

ABSTRACT

The garbage has caused several problems within a city, is the visual pollution, in addition to contamination from the decomposition of organic matter, which generates the effluent called slurry which contaminates the soil and water in addition to the emission of greenhouse gases such as methane, sulfidric acid, ammonia and carbon dioxide gas. Reflecting on the various problems in a city that affect the environment, propose to study the composition of the garbage generated in the home, and the reactions to the formation of the same, the decomposition of organic matter and environmental impacts. Therefore, the mini course can be well used by the students, who did not have a broad view of chemistry and its applications in daily life by increasing their knowledge conceptual, in addition to awakening the motivation through the same methods that interest them.

Keywords: chemistry, environmental impacts, garbage

Introdução

O meio ambiente vem sofrendo graves distúrbios provocados pelo lixo doméstico gerados nos lares, agrotóxicos usados na agricultura, esgoto urbanos e efluentes industriais líquidos e gasosos, os quais têm seu destino final na atmosfera, solo e corpos d'água como em rios, represas, lagos e outros. Grande parte dos efluentes líquidos despejados nos cursos d'água, e dos resíduos sólidos depositados sobre o solo são ricos em nutrientes (carbono, nitrogênio e fósforo), podendo ainda conter contaminantes orgânicos e inorgânicos (metais ou metalóides) os quais são responsáveis pelos muitos males que nosso ecossistema vêm sofrendo e, outros muitos que atingem o homem. (ZIBERMAN, 2004).

Vários materiais são descartados diariamente no lixo em todas as residências, e estes materiais podem conter diversos tipos de elementos químicos, os quais podem ser identificados primeiramente como inorgânicos e orgânicos, secos ou molhados.

Define-se como lixo seco os materiais inorgânicos, como o vidro que é composto na maioria das vezes por sódio, silício, oxigênio e cálcio. Nele estão os polímeros conhecidos como plásticos compostos principalmente por carbono e hidrogênio e em alguns casos por outros compostos, tais como o benzeno. Devem ser mencionadas também as latas, as quais são compostas por metais, principalmente, o alumínio.

O lixo molhado é definido como os restos de alimentos, folhas, galhos e outros assim denominados, por liberarem água durante a sua decomposição.

Nos parâmetros curriculares nacionais para o ensino médio, na área de química, ciências e suas tecnologias, constata-se uma necessidade de se articular o conhecimento científico com seu valores educativos, éticos e humanísticos que permitam ir além da simples aprendizagem de fatos, leis e teorias. Trata-se de formar o aluno-cidadão para sobreviver e atuar nesta sociedade científica e tecnológica, em que a química aparece como um relevante instrumento para investigação, produção de bens, desenvolvimento socioeconômico que interfere no cotidiano de todas as pessoas. (WARTHA E FALJONI-ALÁRIO, 2005)

O entendimento do significado da

contextualização é fundamental para que se possam desenvolver estratégias de ensino que favoreçam o preparo para o exercício da cidadania, ou seja, incorporem valores que explicitam o cotidiano, facilitem a compreensão de problemas do entorno social e cultural, ou facilitem viver o processo da descoberta. Todavia, nesta perspectiva, a sua finalidade não é apenas motivar os alunos ou ilustrar aplicações do conhecimento químico, mas desenvolver atitudes e valores que propiciem a discussão das questões ambientais, econômicas, éticas e sociais. ((WARTHA E FALJONI-ALÁRIO, 2005)

Um dos objetivos da disciplina de Química é contribuir para que a sociedade reconheça o valor da ciência na compreensão dos fenômenos que permeiam a realidade objetiva e se utilize deste conhecimento em seu cotidiano. (LIMA E SILVA, 2005)

A química é a ciência que estuda as transformações da matéria e da natureza das diferentes propriedades macroscópicas apresentadas pelos elementos e compostos existentes na natureza. (ATKINS e JONES, 2004).

Objetivando a interação do conhecimento químico com o desenvolvimento tecnológico e científico atual, discute-se o papel da ciência e da tecnologia na real melhoria dos padrões de vida da população e dar condições para a participação crítica no mundo do trabalho e na realidade social brasileira através da abordagem de assuntos atuais e da seleção dos conteúdos que permitam ao aluno ter uma visão ampla da química e de suas aplicações. (MACHADO E MORTIMER, 2005)

A proposta deste trabalho foi ensinar química a partir do lixo, onde os alunos poderiam começar a conhecer ou reconhecer alguns elementos químicos presentes em cada material descartado no lixo, bem como algumas reações comuns que ocorrem para a formação destes materiais.

Objetivou-se então elaborar métodos que motivem os alunos a participar do processo de ensino-aprendizagem, implicando assim a construção do conhecimento em química,

desenvolvendo a habilidade de conhecer ou reconhecer nomes dados aos compostos formados a partir de reações e também identificar regras de ligações químicas. Com base nas reações químicas conhecer alguns produtos resultantes da decomposição da matéria orgânica, tais como o chorume e os gases, e problemas que podem ser causados pelos mesmos. A proposta também visou conscientizar os alunos sobre as questões de métodos de disposição final, impactos ambientais provenientes da decomposição do lixo, e também métodos de reutilização.

Desenvolvimento

Este trabalho foi realizado na forma de mini curso para alunos do ensino médio de uma escola pública da cidade de Bom Jesus – GO, com o objetivo de instruir os alunos a cerca da conscientização ambiental, além de aumentar os conceitos na área de química a partir do tema lixo, tendo duração de aproximadamente 24 (vinte e quatro) horas, dividido em sete encontros.

Durante o mini curso foram empregadas metodologias diversificadas, tais como jogos, artigos, debates, experimentos e excursões, com o intuito de inserir o aluno no processo de ensino-aprendizagem.

Segundo autores como Silva, et. al. (2005), apontam que são necessárias inovações educativas, para estimular os alunos e Haidt (2003) afirma que o jogo favorece a motivação, sendo assim, possibilita ao aluno participar do processo de ensino e aprendizagem. Machado e Mortimer (2005) afirmam que ao permitir que os alunos expressem suas maneira de pensar e suas visões de mundo é mais que interação com os alunos, é dialogar com maneiras de ver o mundo.

Durante a aplicação do mini curso, pode-se observar inicialmente que os alunos não possuíam estímulo, e por isso eram bem sucedidos nas atividades propostas, devido a este problema foi necessário então, mudar a estratégia de ensinar os conteúdos propostos. Ao conversar com os alunos eles disseram que não gostavam de ler e que os textos trazidos para o mini curso não proporcionava aprendizado, e que eles não entendiam e as informações ficavam vagas em suas cabeças.

Marcondes e Peixoto (2005) apontam que estes problemas ocorrem porque os alunos estão acostumados com aulas essencialmente expositivas, com o ensino centrado quase que

exclusivamente no professor, com a ausência de uma abordagem que relacione o conteúdo químico com o cotidiano e com o uso de livros didáticos de química que priorizam a transmissão de informações e não a construção do conhecimento.

Diante deste fato, foi necessário mudar a estratégia de ensino, o método tradicionalista, o qual pode-se observar que os alunos pareciam estar mais estimulados, mas não participativos. Os empregos das metodologias diversificadas foram sendo aplicadas aos poucos, de forma que eles não percebessem que estavam aprendendo a buscar informações em artigos e outros meios, participando mais das aulas, dividindo conhecimentos com os colegas em forma de debate e também aprendendo através de jogos.

Pode-se observar também que os alunos conseguiram compreender melhor o conteúdo de química através de explicações e após lançados questionamentos eles procuravam por respostas em artigos ou revistas que eram levadas para a sala, e após a realização de jogos, tais como o jogo o tabela periódica, dominó químico, jogo de cartas e experimentos, estes por sua vez podem ser encontrados em revistas de ensino de química, estavam aprendendo os conteúdos e ao mesmo tempo se divertindo e trocando informações.

Através de uma visita ao lixão da cidade, eles puderam entrar em contato com a realidade, notaram que questões de contaminação de poluição não estão longe deles.

Ao observar o lixo orgânico compreenderam o conteúdo de reações químicas, pois puderam observar que os restos de alimentos mudavam de aparência, caracterizados como fenômeno físico e também mudavam de cheiro caracterizado como fenômeno químico e também notaram a formação do produto final, o chorume.

Compreenderam que todos os lugares estão contribuindo com a poluição e contaminação de modo geral, mesmo que seja uma cidade muito pequena.

Através de uma palestra com uma estudante do Curso de Gestão Ambiental, da cidade de Goiatuba – GO observaram que a questão do lixo não é um problema apenas desta cidade, e sim um problema de grandeza mundial. Através deste relacionaram o crescimento populacional com o aumento de lixo. Foram abordadas também as questões das normas da ISO 14.001, que dá enfoque para os impactos ambientais e qualidade ambiental. Discutiram-se

as questões de qualidade ambiental e papel das administrações municipais, estaduais e federais.

Entenderam que os produtos da decomposição do lixo, como o metano, gás carbônico, ácidos orgânicos voláteis, indol e outros contribuem para a acentuação dos problemas ambientais existentes.

Para a complementação deste conteúdo foram apresentadas algumas reações de decomposição da matéria orgânica, e também discutiu-se questões abordadas em artigos que abordavam o mesmo assunto.

Os assuntos abordados durante o mini curso ajudaram a desenvolver a curiosidade dos alunos, onde os mesmos procuraram colocar em desenvolvimento métodos de reaproveitamento de materiais descartados no lixo.

Os métodos de reaproveitamento do lixo também foi alvo deste mini curso, onde os alunos procuraram formas de reutilização dos mesmos e então se discutiu em sala qual a seria a melhor opção se adotada naquela instituição.

Os alunos optaram pela compostagem como meio de reaproveitar os restos de alimentos, e os outros materiais como garrafas de plásticos e latas, foram utilizadas para fazer brinquedos. Os papéis foram reciclados de forma simples e os outros materiais que ofereciam riscos como vidros e alguns tipos de latas seriam guardados e posteriormente vendidos.

Por fim, no último encontro, durante um tempo livre para que eles fizessem seus comentários, os alunos apontaram o que mais gostaram do mini curso, lembraram que no início não conseguiram realizar as atividades porque ainda não estava claro para eles que a química está presente em todos os lugares e o que se cria para beneficiar as pessoas pode prejudicar de outras formas. E também que são necessárias outras fontes de informações e a participação dos mesmos para se obter um resultado satisfatório em relação ao que se pretende saber ou entender, que o ensino não está centrado apenas nos livros didáticos, que também são importantes, aliás, sem teoria não é possível iniciar a busca por mais conhecimento.

Resultados e Conclusões

Os conhecimentos adquiridos da dinâmica química e da química ambiental são

fundamentais para avaliar os impactos da intensa intervenção humana no ambiente, fazer o aproveitamento sustentado dos recursos naturais, julgar a qualidade dos recursos naturais e da tecnologia utilizada para preservar estes recursos.

Ao executar o mini-curso o mais importante não foi acumular informações sobre os assuntos abordados, como se aluno fosse um livro de consulta ou enciclopédia, mas sim dar um significado ao conhecimento escolar. Contextualizando os temas abordados, o aluno pode estabelecer uma conexão entre os problemas observados e os conteúdos apresentados.

Mas é importante ressaltar que se o aluno não acumular um certo conhecimento, não é possível coletar resultados satisfatórios, uma vez que o ensino regular em sala de aula se mostra um tanto deficiente tanto em termos dos conteúdos de química, como também nos conteúdos de outras disciplinas.

Houve certo descontentamento dos alunos nos dois primeiros encontros, devido ao fato dos alunos não estarem acostumados com esta metodologia ou mesmo não estarem motivados para realizarem as atividades propostas.

Assim sendo, foi necessário ouvir a opinião dos alunos para que se pudesse utilizar inicialmente a metodologia que eles estavam acostumados e, a partir de então, trabalhar outras metodologias, incentivando-os a desenvolverem, pois esta se torna necessária para a formação de alunos críticos e cidadãos informados.

O emprego de artigos na metodologia de ensino foi bem sucedido com a ajuda da explicação da teoria, em seguida a aplicação de exercícios para depois poder relacioná-los com o lixo.

Pode-se observar um maior rendimento no aprendizado e um maior conhecimento conceitual, através do emprego dessas metodologias, onde o aluno partiu de um conhecimento baixo para em seguida conseguir estar relacionando os conteúdos químicos com os problemas citados do lixo.

Observou-se também um aumento na motivação dos alunos diante da familiarização da metodologia empregada, onde os alunos comprovaram o melhor rendimento e o melhor aprendizado.

Assim eles puderam refletir sobre os conteúdos aprendidos em sala de aula e sua

conseqüente relação com o cotidiano.

Referências Bibliográficas

1. ARAÚJO, M. **Química Completa**. 1ª ed., São Paulo, Exata, 1997.
2. ATKINS, P. JONES, L. **Princípios de Química, Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3º ed., São Paulo, Bookman, 2004.
3. BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2º Ed., São Paulo, Bookman, 2002.
4. BARCELLOS, C. **Metais e Reciclabilidade**, 2006. Disponível em www.ambientebrasil.com.br, acessado em 20/03/2007
5. COSTA, R. F. D. **Estudo dos Polímeros**. Ed. Ulbra. Canoas, 2004.
6. FADINI, P. S., FADINI, A. A. B. **Lixo: Desafios e compromissos. Química nova na escola**, nº 1, maio de 2001.
7. FRANCHETTI, S. M. M. e MARCONATO, J. C. **A Importância das Propriedades físicas dos Polímeros na Reciclagem. Revista Química Nova na Escola**, nº 19, novembro de 2003.
8. FREIRE, P. **Pedagogia do Oprimido**. 18ª edição, Rio de Janeiro, Paz e Terra, 1998.
9. FRERIS, Liliansa Amaral. **Caderno Universitário: Metodologia do estudo de impactos ambientais**. Editora Ulbra, Canoas, maio 2004.
10. FURTADO, M. R. **Aterros especiais. Química e Derivados**, nº 34, fevereiro 2005.
11. GUIMARÃES, J.R. e NOUR, E. A. **A Tratando nossos esgotos. Química nova na escola**, nº 1, maio de 2001.
12. HAIDT, R. C.C. **Curso de Didática Geral**. Ed. Ática. Série Educação, São Paulo – SP, 23ª edição
13. JARDIM, Wilson F. **Introdução à Química Ambiental**. nº 1, vol.1, maio de 2001
14. LIMA, M. E. C. C. e SILVA, N. S. **Química**

15. LOBATO, J. **O desafio reciclagem** (2003). Disponível em www.cienciahoje.org.br, acessado em 20/10/2007



ESTUDO DA COMPETITIVIDADE ENTRE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES SINTÉTICOS DE LINHAS DE FOSFATIZAÇÃO CONTENDO IONS FERRO, NÍQUEL E ZINCO POR ELETRODIÁLISE

ARSAND, Daniel Ricardo¹; BERNARDES, Andréa Moura²; FERREIRA, Jane Zoppas².

¹ Universidade de Cruz Alta - UNICRUZ. Departamento de Ciências Exatas e da Terra - Química. Rua Andrade Neves, 308, Centro, CEP 98.025-810. Cruz Alta – RS – Brasil.

^{2,3} Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais - Lacor. Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, Campus do Vale, CEP: 91.501-970. Porto Alegre – RS – Brasil.

E-mail: darsand@unicruz.edu.br

Received 10 April 2008; received in revised form 23 June 2008; accepted 2 August 2008

RESUMO

Aplicando-se a eletrodialise no tratamento de efluentes obtêm-se outras duas soluções, uma concentrada em eletrólitos, que pode retornar ao processo como banho de reposição, e outra diluída, que possui condições de reutilização, podendo ser reutilizada como água de lavagem em circuito fechado. Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a competitividade entre os íons ferro, níquel e zinco em solução na utilização da técnica de eletrodialise como processo de tratamento dos efluentes gerados em processos de fosfatização. Estudos no tratamento de soluções sintéticas de águas de lavagem de processos de fosfatização foram realizados variando-se a composição da solução a ser tratada mantendo-se as demais condições de tratamento. O trabalho experimental foi realizado utilizando-se membranas Nafion[®] 450 e Selemion[®] AMP. Os resultados indicam que há correlação entre as extrações percentuais, as eficiências de corrente obtidas e a presença de diferentes íons metálicos em solução.

Palavras-chave: eletrodialise, membranas, fosfatização, efluentes.

ABSTRACT

Using the electro dialysis in treatment of rinsewater, two other solutions are obtained: one concentrated, which can be returned to the galvanic bath; and the other diluted, which has perfect conditions to be reused in a closed circuit as rinsewater. The aim of this work was to evaluate the competitiveness between metallic ions (iron, nickel and zinc) during the electro dialysis technique as a method for treatment of wastewater produced by the phosphatization process. Experiments were conducted with different rinsewater composition and Nafion[®] 450 and Selemion[®] AMP membranes. The results obtained show correlation between percentual extractions, current efficiency and the presence of metallic ions in solution.

Keywords: electro dialysis, membrane, phosphatization, effluents.

Introdução

A poluição gerada por indústrias galvânicas é um dos grandes agressores ao ambiente e novos métodos de tratamento ou aperfeiçoamento de técnicas já existentes são estudados com o intuito de evitar ou minimizar a contaminação deste ambiente. Processos de tratamento onde subprodutos e/ou resíduos são reaproveitados têm sido o objetivo destes estudos. Assim, técnicas como a eletrodialise, hoje utilizada para diferentes fins, tornaram-se úteis no tratamento de efluentes líquidos.

Indústrias galvânicas possuem alto potencial poluidor por gerarem efluentes contendo elevados teores de metais pesados. O método de tratamento de efluente mais difundido atualmente é o físico-químico que gera um resíduo sólido, chamado de lodo galvânico, contendo metais do efluente tratado. Este resíduo é listado como Classe I (resíduo perigoso) na norma brasileira de classificação de resíduos NBR 10004 (ABNT, 2004).

A fosfatização é um processo anticorrosivo para proteção superficial classificado como um revestimento por conversão (Gentil, 1996; Panossian, 1993).

Existem três tipos de fosfatização utilizados em escala industrial: a fosfatização a ferro, a zinco e a manganês (Maurin, 1966). Os efluentes gerados nestes processos são tóxicos e são gerados em grande escala na indústria metalúrgica. Estes efluentes contêm altas concentrações de íons metálicos como cobre, zinco, cromo, níquel e ferro e ânions como cianetos, fosfatos, sulfatos e cloretos, que impossibilitam sua descarga direta ao ambiente ou em corpos receptores. As principais fontes de produção de efluentes em processos de galvanoplastia são as águas de lavagem das peças e as soluções com eficiência esgotada que são descartadas. Cada água de lavagem possui os íons correspondentes a seu processo.

Para que os efluentes industriais atendam aos valores pré-estabelecidos são necessários processos de tratamento de efluentes que os adequem às normas em vigor. O efluente, após tratamento e dentro dos padrões exigidos, pode ser descartado no ambiente (Foldes, 1995; Glayman, 1980).

Algumas novas tecnologias, no que diz respeito a tratamentos de efluentes, são sugeridas, trazendo vantagens sobre o sistema de tratamento físico-químico. Processos como a

eletrolise, microfiltração, osmose reversa, troca iônica e eletrodialise são citadas para substituição do processo de precipitação (Hartinger, 1994; WWE, 1974; Kim, 1985; Davis, 1990). Os processos envolvendo membranas trazem grandes vantagens sobre outros processos, entre elas possibilitar a separação em temperatura ambiente sem exigir mudanças de fases e a não exigência da adição de produtos químicos ao processo (Nobel, 1995; Scott, 1995). A eletrodialise se caracteriza por ser um processo de separação por membranas que utiliza um campo elétrico perpendicular à superfície da membrana como força propulsora de partículas ionicamente carregadas através de membranas íon-seletivas (Nobel, 1995; Cenkin, 1995; Dalla Costa, 1998; Rawtembach, 1988). Uma solução diluída é tratada, removendo-se íons dissolvidos e concentrando-os em outra solução separada por membranas íon-seletivas. Desta forma, uma solução tratada por eletrodialise gera duas outras soluções, uma mais concentrada e outra mais diluída que a inicial (Birkett, 1978). A solução concentrada pode atingir a concentração de 20% em massa ou mais, na existência de condições especiais, podendo-se alcançar razões entre a solução concentrada e diluída na ordem de 100 vezes (Audinos, 1992; Itoi, 1980). Nos últimos anos vem ascendendo a utilização da eletrodialise em indústrias que geram efluentes que contêm íons metálicos. Esse tratamento objetiva a recuperação destes metais e dos efluentes, possibilitando a reutilização da água tratada no processo (Dalla Costa, 1998; Asada, 1992; a-Rodrigues, 1999).

A eficiência do processo de eletrodialise é medida por dois parâmetros, a eficiência de corrente, E_c , e a extração percentual, E_p . Estes parâmetros permitem a relação entre a corrente aplicada no tratamento da solução e o transporte dos íons metálicos da solução de alimentação para a solução concentrada. A eficiência de corrente é calculada pela Equação 1, enquanto que a extração percentual pela Equação 2.

$$E_c = F \frac{(eq_0 - eq_f)}{i \times t} \times 100 \quad (1)$$

$$E_p = \frac{(eq_0 - eq_f)}{eq_0} \times 100 \quad (2)$$

Nas equações acima F representa a constante de Faraday, eq o número de equivalentes iônicos, i é a densidade de corrente

em Ampere (A), e t é o período de tempo em segundos (s) no qual o experimento foi realizado. As designações o e f correspondem às situações inicial e final dos elementos a serem considerados respectivamente (Wineswska, 1991). Densidade de corrente e eficiência de corrente são relacionadas por Ganu (1994). A eficiência de corrente global é a relação entre a transferência líquida de equivalentes químicos da solução diluída para a solução concentrada e a passagem líquida de equivalentes elétricos através das membranas em certo intervalo de tempo (Rockstraw, 1997).

Neste trabalho foi estudada a possibilidade de existência de competição entre íons metálicos durante o processo de tratamento de efluentes oriundo do processo de fosfatização utilizando a técnica de eletrodialise. Para isto foram utilizadas soluções sintéticas, variando-se a concentração dos íons metálicos ferro II, níquel II e zinco II.

Material e Métodos

2.1. Reagentes e soluções

As soluções utilizadas neste trabalho foram soluções aquosas contendo íons ferro II, íons níquel II e íons zinco II simulando uma água de lavagem de uma linha de tratamento superficial por fosfatização, acidificadas com ácido fosfórico. Para preparar as soluções em laboratório foram utilizados reagentes de pureza analítica e água deionizada.

A partir da análise prévia de soluções reais de águas de lavagem de linhas de fosfatização, foram preparadas em laboratório soluções com concentrações semelhantes para os íons ferro II, níquel II e zinco II a concentrações em efluentes reais. Os sais utilizados foram sulfato de ferro II ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - PM= 278,01- Pureza mínima= 99%), sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - PM= 262,85- Pureza mínima= 98%) e sulfato de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - PM= 287,56- Pureza mínima= 99%) da marca Synth[®]. Para a acidificação das soluções foi utilizado o ácido fosfórico (H_3PO_4 - PM= 98 com 85% de concentração mínima).

As soluções sintéticas preparadas contendo diferentes concentrações dos íons metálicos em diferentes concentrações ácidas são apresentadas na Tabela 1.

Para as soluções dos compartimentos catódico e anódico foram utilizadas soluções de ácido fosfórico 0,33 M (S1), sendo a mesma

concentração utilizada em ambos os compartimentos.

2.2. Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados foram: fonte de corrente com tensão de saída de 100 V com capacidade para aplicar até 2 A; agitador magnético com chapa de aquecimento Fisaton[®] modelo 752 A; bomba de fluxo contínuo Flodos[®] modelo ND 100 TT 18; espectrofotômetro UV-visível Jasco[®] modelo 7800; espectrômetro de absorção atômica Varian modelo SpectAA; eletrodos de aço baixo carbono como cátodo e de platina para o ânodo, eletrodos de referência de calomelano saturado (ECS) da marca INGOLD[®]; células de eletrodialise de acrílico.

A célula utilizada foi de três compartimentos com fluxo no compartimento intermediário. As células de eletrodialise foram confeccionadas em acrílico transparente com volume de 135 mL para os compartimentos anódico e catódico e com volume de 10 mL para o compartimento intermediário. Para separar as soluções de cada compartimento foram utilizadas duas membranas, uma aniônica e outra catiônica, que separam os compartimentos entre si. As membranas utilizadas nestes experimentos foram: membranas catiônica Nafion[®] 450 e aniônica Selemion AMP[®].

Pelo compartimento intermediário circulam 250 mL da solução a ser tratada que se encontra em um reservatório externo à célula. Como os compartimentos estão separados, as soluções dos compartimentos catódico e anódico - solução de ácido fosfórico 0,033 M - não entram em contato direto com a solução de trabalho. As soluções a serem concentradas possuem um eletrodo mergulhado, ou cátodo ou ânodo. O modelo da célula e a disposição das membranas podem ser vistos na Figura 1. Este modelo de três compartimentos pôde ser utilizado por não terem sido avaliadas as soluções que foram concentradas, uma vez que as reações de oxidação e redução que ocorrem em decorrência do contato com os eletrodos alterarem as concentrações das espécies em soluções. Caso o objetivo seja avaliar estas soluções, o contato com eletrodo deve ser evitado e assim a utilização de uma célula com cinco compartimentos, tendo os eletrodos nos compartimentos das extremidades sem contato com estas soluções, o mais indicado.

2.3. Condições experimentais

Os experimentos de eletrodialise foram realizados em células de três compartimentos, sendo utilizado ácido fosfórico 0,33 M (S1) nos compartimentos anódico e catódico e a solução a ser tratada no compartimento intermediário. A avaliação dos resultados foi feita através de dados de extração percentual e eficiência de corrente, sempre buscando o equilíbrio de resultados para ambos. Células de eletrodialise semelhante à deste trabalho foram utilizadas por Ganu (1994) e em diferentes trabalhos realizados no Laboratório de corrosão, proteção e reciclagem de materiais (Lacor) na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (Dalla Costa, 1998; a-Rodrigues, 1999; b-Rodrigues, 1999; Trevisan, 1999). Todos os ensaios foram realizados em triplicata, com a duração máxima de cada experimento de quatro horas.

Para avaliar cada cátion individualmente de forma a comparar os resultados e determinar se há competição no transporte de íons, foram efetuados experimentos contendo os cátions ferro II, níquel II e zinco II presentes concomitantemente e isoladamente. No experimento contendo os três íons metálicos suas concentrações foram aproximadamente de 25, 25 e 50 mg L⁻¹ para os íons ferro II, níquel II e zinco II, respectivamente (S2). Nos experimentos contendo os íons de forma individual as concentrações de cada cátion foram 25 mg L⁻¹ de ferro II (S3), 25 mg L⁻¹ de níquel II (S4) e 50 mg L⁻¹ de zinco II (S5), aproximadamente. A densidade de corrente aplicada foi de 20 mA. cm⁻², sendo os experimentos realizados a temperatura ambiente e com vazão de 1 L min⁻¹ para os 250 mL da solução intermediária (efluente sintético) em célula de três compartimentos com fluxo no compartimento intermediário.

As concentrações de ferro foram determinadas por espectrometria de absorção atômica utilizando padrões Merck® adquiridos comercialmente. As concentrações de níquel foram determinadas por espectrofotometria a partir do método da dimetilglioxima, indicado para análise de níquel em águas, sendo 0,04 mg L⁻¹ a concentração mínima detectável por este método (APHA, 1985). As concentrações de zinco foram determinadas por espectrofotometria utilizando o método Zincon (2-carboxi-2-hidroxi-5-sulfoformazilbenzeno), sendo 0,02 mg L⁻¹ a concentração mínima de zinco detectável por este método (APHA, 1985).

Resultados e Conclusões

3.1- Experimentos com os íons ferro II, níquel II e zinco II em solução

As concentrações inicial e final para os íons ferro, níquel e zinco durante o experimento de quatro horas estão apresentados na Figura 2 na forma de extração percentual. Pode-se perceber que todos os íons metálicos sofreram significativa diminuição, porém, mais acentuadamente os íons zinco. A extração percentual do zinco fica acima de 90%, enquanto que os íons ferro e níquel atingem uma extração percentual abaixo de 80%. As eficiências de corrente obtidas estão representadas na Figura 3, onde se pode perceber uma acentuada diferença entre a eficiência de corrente para íons zinco em relação aos íons ferro e níquel. A maior concentração de zinco em solução poderia explicar este comportamento, entretanto estudos realizados por Sadzadeh & Mohammadi (2008) apresentaram uma diminuição da eficiência do processo com o aumento da concentração do íon estudado em solução. Assim, atribui-se este comportamento às interações existentes entre os íons em solução.

3.2- Experimentos com cátions individuais em solução

Estes experimentos tiveram a finalidade de observar como se comporta cada íon metálico em solução individualmente. Este comportamento foi evidenciado pela variação da concentração de cada íon metálico e a partir destes valores pela sua extração percentual e eficiência de corrente. Experimentos realizados por Bernardes et al. com a utilização de uma membrana catiônica Nafion® 417 indicaram que existe uma competição no transporte de íons cobre, níquel e cromo trivalente. Os resultados de extração em uma solução contendo estes três metais indicaram que o percentual individual foi menor, quando comparados com os resultados obtidos com soluções ácidas contendo apenas um dos metais isoladamente (Bernardes, 2000).

Os experimentos foram realizados com a solução de trabalho contendo apenas um dos três íons metálicos em estudo. As concentrações dos íons utilizadas foram de, aproximadamente, 25 mg L⁻¹ de ferro (S3), 25 mg L⁻¹ de níquel (S4) e 50 mg L⁻¹ de zinco (S5). A solução foi acidificada com ácido fosfórico a uma concentração de 0,033 M. As membranas utilizadas nos

experimentos foram as Nafion 450 e a Selemion AMP.

3.2.1- Experimentos contendo apenas íons ferro II em solução

Os resultados apresentados na Figura 4 representam as variações das concentrações dos íons em solução em termos de extração percentual. Os valores obtidos para a eficiência de corrente nos experimentos utilizando-se a solução de trabalho contendo apenas o íon ferroso estão apresentados na Figura 5. Nas extrações percentuais obtidas para os íons ferro durante as quatro horas de experimento nota-se que a extração percentual no final da quarta hora alcança 75%, valor inferior ao obtido quando tratado com outros íons níquel conjuntamente. Pode-se perceber a existência de um incremento homogêneo nas extrações percentuais obtidas, não havendo grandes discrepâncias nos valores de extração obtidos.

Os valores de eficiência de corrente em função do tempo mantêm-se constante, não havendo variações significativas nos seus valores, o que espelha o comportamento das extrações percentuais. A maior eficiência de corrente é obtida na primeira hora de tratamento da solução, após, os valores se mostram aproximados.

3.2.2- Experimentos contendo apenas íons níquel II em solução

Neste conjunto de experimentos, com o intuito de verificar o comportamento dos íons níquel sob tratamento por eletrodialise, foi utilizada como solução de trabalho uma solução acidificada com ácido fosfórico 0,033 M - contendo apenas íons metálicos níquel (S4). Após quatro horas de experimento não foram observadas mudanças nos valores de pH em nenhum dos compartimentos, permanecendo em torno de 1,5 em todos os compartimentos. A variação das concentrações dos íons níquel durante as quatro horas de experimento está apresentada na Figura 6, em termos de extração percentual, aonde a concentração chega a 2,4 mg L⁻¹ no final da quarta hora. A maior variação de concentração ocorre na primeira hora de trabalho, onde passa de 27 para 12 mg L⁻¹. O crescimento dos valores de extração percentual atinge na quarta hora um máximo de 91 % de extração.

As eficiências de corrente alcançadas

estão explicitadas na Figura 7, aonde se pode perceber uma diminuição da eficiência de corrente no decorrer do experimento. O valor superior de eficiência de corrente é conseguido na primeira hora de trabalho, aonde chegou a 1,6 %, diminuindo gradualmente até chegar a 0,70%.

3.2.3-Ensaio contendo apenas íons zinco em solução

Os resultados apresentados na Figura 8 representam os valores obtidos no tratamento da solução de trabalho, acidificada com ácido fosfórico 0,033M, contendo apenas íons metálicos zinco (S5). É perceptível uma diminuição gradativa da concentração dos íons zinco a cada hora de tratamento de solução em termos de extração percentual. No momento inicial a concentração dos íons zinco em solução é de 60 mg L⁻¹, diminuindo gradualmente até atingir na quarta hora 6,0 mg L⁻¹, alcançando a extração percentual de 90%. Na primeira hora pode ser observada uma extração percentual mais significativa que as demais, atingindo em torno de 40% de extração percentual.

As eficiências de corrente para estes ensaios estão apresentadas na Figura 9. Pelos valores obtidos pode-se perceber que a eficiência de corrente total diminui no decorrer do tempo de tratamento. A maior extração percentual obtida está próxima de 2,5%, diminuindo até 1,3 %.

3.3. Resultados comparativos

A Tabela 2 apresenta os valores de extrações percentuais para os íons ferro II, níquel II e zinco II em seus experimentos quando juntos e quando em separados. Pode-se perceber, através dos resultados, que a extração percentual para íons ferro, quando tratado sem a presença dos demais íons metálicos, é menor, apresentando um decréscimo de quando tratado conjuntamente com os íons níquel e zinco.

Em contrapartida, houve um acréscimo na extração percentual dos íons níquel quando a solução de trabalho é tratada apenas contendo íons níquel de quando tratado conjuntamente com outros íons metálicos, mais especificamente, ferro e zinco.

A extração percentual para os íons zinco também apresentou uma diminuição nos seus valores quando foi tratada a solução contendo apenas íons zinco.

Em relação às eficiências de corrente obtidas para os íons ferro II, níquel II e zinco II, os resultados apresentados na Tabela 3 mostram um acréscimo nas eficiências de corrente para os íons ferro e níquel. Para os íons zinco a eficiência de corrente permaneceu inalterada quando comparados os valores obtidos nos experimentos dos íons juntos dos obtidos nos experimentos do íon zinco isoladamente.

Os resultados sugerem que há uma correlação entre os resultados obtidos para os íons ferro, níquel e zinco, uma vez que as extrações percentuais e as eficiências de corrente para estes íons são diferenciadas quando tratados juntos ou isoladamente.

Acredita-se que o aumento nas extrações percentuais para os íons ferro e zinco quando tratados juntamente com os íons níquel se dá pelo fato de, possuindo outro íon metálico em solução, a interação entre os íons ferro e zinco e os ânions fosfatos em solução é diminuída. Estudos realizados por Rodrigues et al. mostram haver relação entre os íons em solução e a formação de diferentes espécies, modificando a extração de íons tratados por eletrodialise (c-Rodrigues, 2008).

A presença dos íons níquel em solução faria com que houvesse uma intervenção entre os cátions e os ânions fosfatos, diminuindo esta interação entre os íons ferro e zinco com os grupamentos fosfatos. Desta forma, estes cátions ficariam mais livres para sofrerem o processo de migração imposto pelo campo elétrico. Há estudos que comprovam a interferência da composição do meio no processo de remoção de íons cromo III em solução com o uso do processo de eletrodialise devido à interação entre os íons em solução (d-Rodrigues, 2001).

Não se mostra presente uma competição entre os íons metálicos e a corrente elétrica aplicada, nestas concentrações. Caso houvesse, os valores encontrados para as extrações percentuais deveriam ser, obrigatoriamente, maiores nos experimentos onde foram tratados os íons metálicos isoladamente, uma vez que não há competição com outro íon metálico.

Supõe-se que em concentrações maiores pode ocorrer uma competição entre os íons metálicos e a corrente aplicada mais significativa. As baixas eficiências de corrente mostram que a relação entre a corrente aplicada e a quantidade de íons metálicos que migram pela membrana é muito baixa. Desta forma, a maior competição entre a corrente aplicada e os íons é atribuída entre os íons metálicos e os íons hidroxônios

(H_3O^+).

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que na faixa de concentração estudada existe interação entre os íons metálicos em solução com o meio, mas não se pode afirmar a competição entre eles. Os resultados são atribuídos a uma diferenciada interação entre os íons metálicos e os ânions fosfatos em solução, resultando em um aumento ou uma diminuição nos valores de extração percentual ou eficiência de corrente. Assim, para a faixa de concentração estudada, a melhor extração percentual de íons zinco em solução utilizando o processo de eletrodialise, foi quando tratado juntamente os íon ferro e níquel. Os íons ferro também apresentaram valores de extração percentual mais atrativos quando tratados juntamente com os íons níquel e zinco. Entretanto, a condição mais favorável para remoção de íons níquel II em solução é tratá-lo isoladamente no efluente, sem a presença dos íons ferro II e zinco II.

Referencias Bibliográficas

1. ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004: Resíduos Sólidos: classificação. São Paulo, 2004.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; Standard Methods for examination of water and wastewater. 16 ed. Washington, 1985.
3. ASADA, K.; GERDES, L.; KAWAHARA, T.: Eletrodialysis of effluents from treatment of metallic surfaces. Proceedings of AESG Annu. Tech. Conf., p. 905-919, 1992.
4. AUDINOS, R.: Liquid Waste Concentration by Eletrodialysis. IN: LI, N. N.; CALO, J. M.(Ed) Separation and Purification Technology. Marcel Dekker, Inc. Cap. 08, p. 229-301, 1992.
5. BERNARDES, A., M.; Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: the application of electro dialysis. Metal Finishing, November, 2000, p. 52-58.
6. BIRKETT, J.D. Eletrodialysis. In: BERKOWITZ, J..B. Unit operations for treatment of hazardous industrial wastes. New Jersey: Noyes Data Col., p. 406-421, 1978.
7. CENKIN, V. E. AND BELEVTSSEV, A. N.; Electrochemical Treatment of Industrial

- Wastewater. Effluent and Water Treatment Journal, July 1985.
8. DALLA COSTA, R. F.; RODRIGUES, M. A. S.; FERREIRA, J.Z., Transport of trivalent and hexavalent chromium through different ion-selective membranes in acidic aqueous media, *Separation Science and Technology*, 33(8) p. 1135-1143, 1998.
 9. DAVIS, T. A.; *Electrodialysis*. In: *Handbook of Industrial Membrane Technology*. Cap.-8. M.C. Porter, ed., Noyes Publications, New Jersey (1990).
 10. FOLDES, A.; Apostila do curso de Galvanoplastia (ABTS- Associação Brasileira de Tratamento de Superfícies). Ed. 9ª Cap. 6, 1995.
 11. GANU, G., M.; Conservation of Gold Though Electrodialysis. *Metal finishing*, p. 43-45, November, 1994.
 12. GENTIL, V.; *Corrosão*. 3ª ed.- LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro-RJ, 1996.
 13. GLAYMAN, J., FARKAS, G.; *Galvanotecnia: Técnica y procedimientos*. Eurolles, Editeur, Paris. 2ª edição, 1980.
 14. HARTINGER, L.; *Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry*. Finishing Publications LTD, 2ª ed, p. 136-191, 262-265, 1994.
 15. ITOI, S., NAKAMURA, I. and KAWAHARA, P.; *Electrodialytic Recovery Process of Metal Finishing Waste Water*. *Desalination*, Vol. 32, p. 383-389, 1980.
 16. KIM, B. M.; *A Membrane Extraction Process for Selective Recovery of Metals from Wastewater*. *Separation of Heavy Metals Alche Symposium Series*, N° 249, Vol. 81, 1985.
 17. MAURIN, A. J.; *Manual de Anticorrosion*. 1ª Edicione, Editora Bilhão, Vol. 1, 1966
 18. NOBEL, R., D.; STERN, S. A.; *Membrane Separations Technology Principles and Applications*, Elsevier, v.2, 718p., 45-59, 213-277, 1995.
 19. PANOSSIAN, Z.; *Manual de Corrosão e Proteção Contra a Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*. IPT, São Paulo, Volume 1, 1993.
 20. WASTE WATER ENGINEERING; *Collection, treatment, disposal*. McGraw-Hill, Inc., TMH edition, 781 p., 1974.
 21. SCOTT, K.; *Handbook of Industrial Membranes*. 1ªed., Oxford. Elsevier Science Publisher Ltda, 1995.
 22. RAWTEMBACH, R.; ALBRECHT, R.. *Membrane Processes*. John Willy & Sons. *Electrodialysis*. Cap. 11, p 333-362, 1988.
 23. ROCKSTRAW, D. A., SCAMEHORN, J. F.; *Use of Electrodialysis to Remove Acid, Salt and Heavy Metal Mixtures from Aqueous Solutions*. *Separation Science and Technology*. Vol. 32, n° 11, p. 1861-1883, 1997.
 24. a-RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.; *The application of Eletrodialysis on the Treatment of Effluents with Hexavalent Chromium*, In: *The Mineral, Metals ans Material Society, Proceedings of the Anual Meeting 28/02-04/03/99*, p 659-672, San Diego-California- USA.
 25. b-RODRIGUES, M.,A., S.; BERNARDES, A, M.; FERREIRA, J., Z.; *Recuperação de zinco em soluções cianídricas por eletrodialise*. XI Simpósio brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica. 04/1999. Maragogi, Alagoas, p.714-716.
 26. c-RODRIGUES, M. A. S.; AMADO, F. D. R.; BISCHOFF, M. R.; FERREIRA, C. A.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.. *Transport of zinc complexes through an anion exchange membrane*. *Desalination* 227 (2008) 241–252.
 27. d-RODRIGUES, M. A. S.; DALLA COSTA, R. F.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.. *Influence of ligand exchange on the treatment of trivalent chromium solutions by electrodialysis*. *Electrochimica Acta* 47 (2001) 753–758.
 28. SADRZADEH, M., MOHAMMADI, T.. *Sea water desalination using electrodialysis*. *Desalination* 221 (2008) 440–447.
 29. TREVISAN, M., D., F.; *Estudo da Recuperação de Níquel de Efluentes de Galvanoplastia por Eletrodialise*. *Dissertação de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre-RS, 1999*.
 30. WINESWSKA, G. and WINNICKI, T.; *Electrodialysis Desalination of Effluents from Zinc-coating processes: Removal of Zn²⁺ and Cl⁻ ions from Model Solutions*. *Desalination and Water Reuse*. Vol. 4. *Proceedings of the 12th International Symposium, Malta, 15-18 April*, p. 163, 1991.

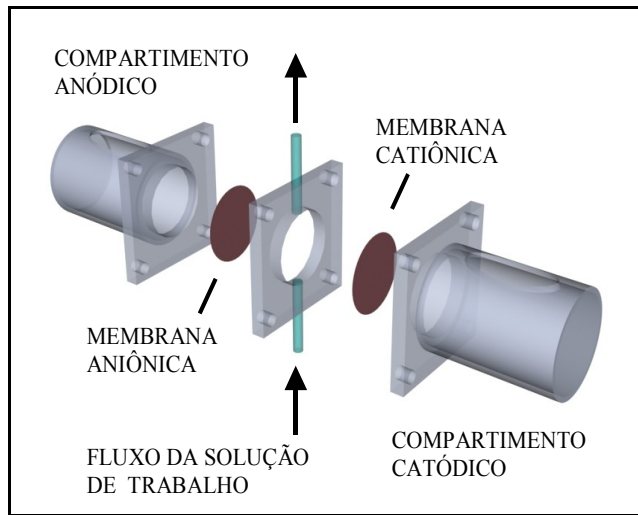


Figura 1- Célula de eletrodialise de três compartimentos com fluxo no compartimento intermediário.

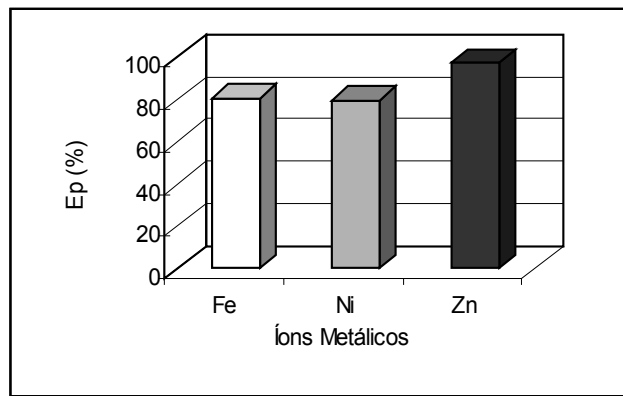


Figura 2- Extração percentual dos íons ferro II, níquel II e zinco II; solução de trabalho S2; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$; experimentos de 4 horas.

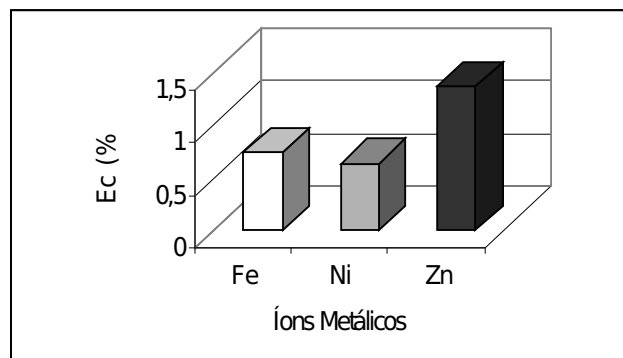


Figura 3- Eficiência de corrente para íons ferro II, níquel II e zinco II; solução de trabalho S2; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$; experimentos de 4 horas.

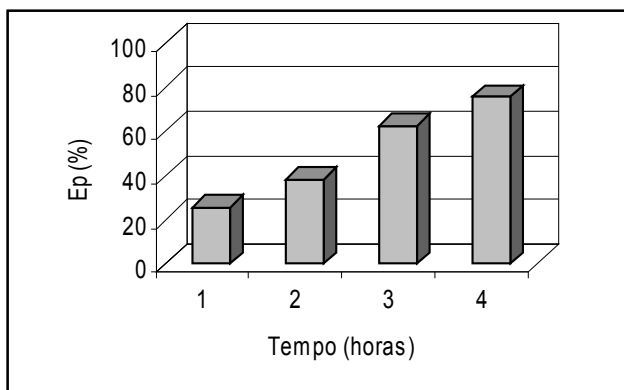


Figura 4- Extração percentual para os íons ferro II da solução S3; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$; membranas Nafion[®] 450 e Selemion[®] AMP.

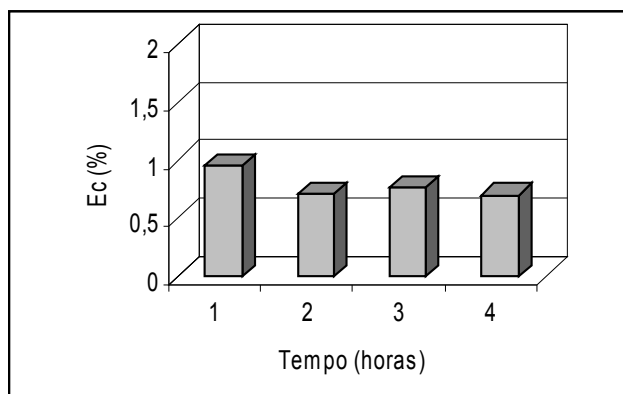


Figura 5- Eficiência de corrente para os íons ferro II da solução S3; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$, membranas Nafion[®] 450 e Selemion[®] AMP.

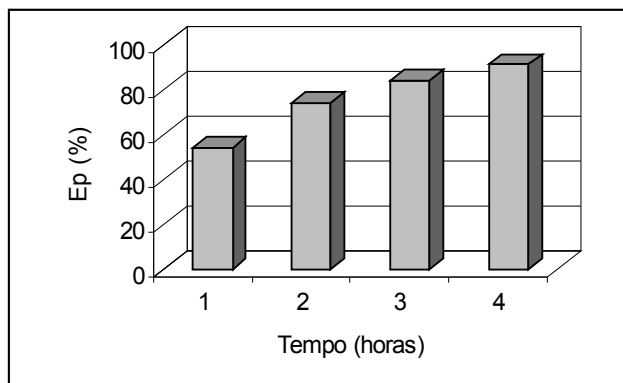


Figura 6- Extração percentual dos íons níquel II da solução S4; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$, membranas Nafion[®] 450 e Selemion[®] AMP.

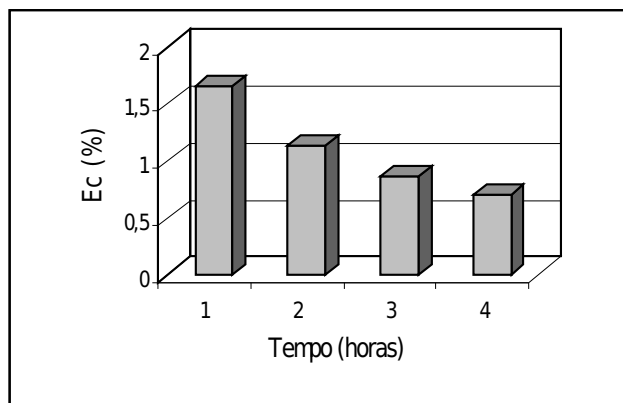


Figura 7- Eficiência de corrente para os íons níquel II da solução S4; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$, membranas Nafion[®] 450 e Selemion[®] AMP.

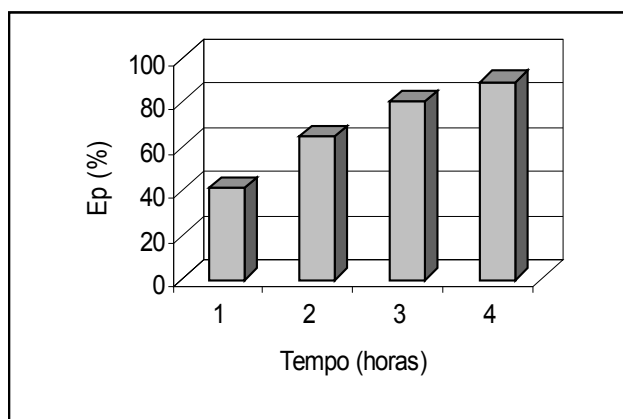


Figura 8- Extração percentual dos íons zinco II da solução S5; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$, membranas Nafion[®] 450 e Selemion[®] AMP.

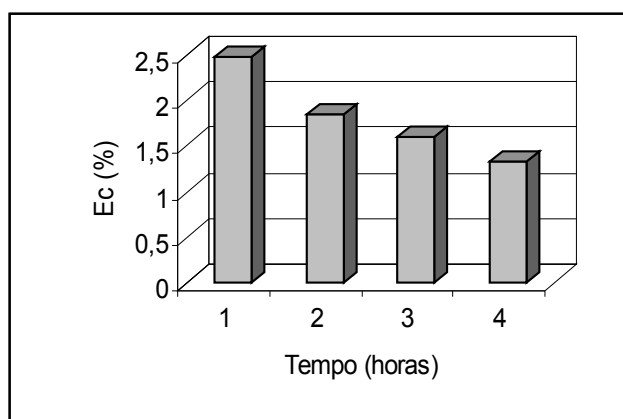


Figura 9- Eficiência de corrente para os íons zinco II da solução S5; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$, membranas Nafion[®] 450 e Selemion[®] AMP.

Tabela 1- Soluções utilizadas para tratamento por eletrodialise.

Solução	Reagentes	Concentração do Meio	Concentração dos cátions (respectivamente)
S 1	H ₃ PO ₄ (85%)	H ₃ PO ₄ 0,33 M	-
S 2	FeSO ₄ , NiSO ₄ e ZnSO ₄	H ₃ PO ₄ 0,033 M	25, 25 e 50 mg L ⁻¹
S 3	FeSO ₄	H ₃ PO ₄ 0,033 M	25 mg L ⁻¹
S 4	NiSO ₄	H ₃ PO ₄ 0,033 M	25 mg L ⁻¹
S 5	ZnSO ₄	H ₃ PO ₄ 0,033 M	50 mg L ⁻¹

Tabela 2- Extração percentual para os íons Ferro, Níquel e Zinco quando em solução juntos ou em experimentos individualizados.

SOLUÇÃO	Ep _{Fe} (%)	Ep _{Ni} (%)	Ep _{Zn} (%)
Fe, Ni e Zn conjuntamente (S2)	81	80	98
Fe, Ni e Zn individualmente (S3, S4 e S5)	75	91	89

Tabela 3- Eficiência de corrente para os íons Ferro, Níquel e Zinco conjuntamente e individualmente em solução.

SOLUÇÃO	Ec _{Fe} (%)	Ec _{Ni} (%)	Ec _{Zn} (%)
Fe, Ni e Zn conjuntamente (S2)	0,70	0,60	1,3
Fe, Ni e Zn individualmente (S3, S4 e S5)	0,70	0,70	1,3



FITOSSOCIOLOGIA DO COMPONENTE ARBÓREO DE UM FRAGMENTO DE FLORESTA ESTACIONAL SEMIDECIDUAL DO PARQUE SAINT'HILAIRE, VIAMÃO, RIO GRANDE DO SUL, BRASIL

SILVA, Lucas Gonçalves¹; GALVAN, Jônatas²; MORAIS, Guilherme Loss³; PRESTES, Andersonn Silveira⁴

¹Departamento de Biodiversidade e Ecologia, Laboratório de Ecologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Prédio 12C, Sala 173, Campus Central da PUCRS, 90619-900, Porto Alegre, RS, Brasil.

²Faculdade de Agronomia, Universidade de Passo Fundo, UPF – Campus I, 99001-970, Passo Fundo, RS, Brasil.

³Centro de Biotecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Prédio 43431, Campus do Vale UFRGS, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

⁴ Departamento de Biodiversidade e Ecologia, Laboratório de Entomologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Prédio 12C, Campus Central da PUCRS, 90619-900, Porto Alegre, RS, Brasil.

E-mail: lucas_gonc@yahoo.com.br

Received 15 April 2008; received in revised form 19 August 2008; accepted 25 August 2008

RESUMO

O presente trabalho investigou a composição florística e a estrutura fitossociológica em uma área de Floresta Estacional Semidecidual no Parque Saint'Hilaire, localizado no município de Viamão, RS - Brasil. Foi utilizado o método de quadrante centrado, sendo amostrados 55 pontos distantes 10 metros entre si. Registrou-se 220 indivíduos com DAP \geq 5cm., pertencentes a 22 famílias, 38 gêneros e 46 espécies. As famílias botânicas que apresentaram maior riqueza específica foram Myrtaceae, Lauraceae, Fabaceae e Meliaceae. Quanto à abundância de espécies, as famílias que apresentaram maior expressão foram Euphorbiaceae, Myrtaceae e Rubiaceae. As espécies com maior IVI-R foram *Sebastiania commersoniana*, *Gymnanthes concolor*, *Luehea divaricata*, *Faramea marginata* e *Eugenia rostrifolia*, que somadas acumularam 45,23% do total do valor de importância da comunidade.

Palavras-chave: Ecologia, Estrutura fitossociológica, Floresta Estacional Semidecidual.

ABSTRACT

The present work investigated the forest composition and the ecological structure in a Semi-deciduous Seasonal Forest bush area in the Saint'Hilaire Park, Viamão, RS - Brazil. The sampling was performed using the point center square method, and 55 sampled points had been raised 220 individuals with DBH \geq 5cm., pertaining to 22 families, 38 genera and 46 species. The botanical families who presented greater specific wealth had been Myrtaceae, Lauraceae, Fabaceae and Meliaceae. As the abundance of specimens, the families who presented greater expression had been Euphorbiaceae, Myrtaceae and Rubiaceae. The most important species for the showed area had been *Sebastiania commersoniana*, *Gymnanthes concolor*, *Luehea divaricata*, *Faramea marginata* and *Eugenia rostrifolia*, that accumulated 45.23% value of the community importance.

Keywords: Ecology, Ecological Structure, Semi-deciduous Seasonal Forest.

Introdução

A estrutura e a florística de Florestas Estacionais Semidecíduais foram temas de estudos já realizados, como de Meira-Neto *et. al.* (1989), Oliveira-Filho & Machado (1993), Scherer *et. al.* (2005), Andrade *et. al.* (2004), Torres *et. al.* (1997), Ivanauskas *et. al.* (1999), Rodrigues (2000), dentre outros, tanto no estado do Rio Grande do Sul quanto em outros estados do Brasil, como São Paulo e Minas Gerais, onde também há ocorrência destas formações florestais.

No Estado do Rio Grande do Sul, a cobertura florestal foi estimada em 40% no trabalho de Rambo (1956) e o mesmo autor também caracteriza como grande parte dessa área florestal a metade norte do Estado, fazendo referência às florestas semidecíduas em diversas regiões do Estado.

Levantamentos quali-quantitativos de áreas florestais têm como objetivo avaliar a riqueza e abundância de espécies através de amostragens. Por isso, o levantamento florístico e a caracterização da estrutura da comunidade e da sua composição florística são de extrema importância para obtenção de dados das espécies presentes no Parque Municipal Saint'Hilaire e completar, mesmo que parcialmente, levantamentos anteriores de cobertura vegetal da região.

O objetivo do presente trabalho é fazer um levantamento fitossociológico do componente arbóreo, identificando as principais famílias botânicas ocorrentes no Parque Municipal Saint'Hilaire, bem como as espécies de árvores de grande porte da região e sua importância relativa na comunidade arbórea do local.

MATERIAIS E MÉTODOS

O levantamento fitossociológico da vegetação foi realizado no Parque Municipal Saint Hilaire, localizado no município de Viamão, Rio Grande do Sul (Fig. 1). O Parque Saint'Hilaire possui uma área de 1.150 hectares localizada entre áreas de Tensão Ecológica e Floresta Estacional Semidecidual no Noroeste do Estado. A área do parque é dominada fisionomicamente por espécies características das florestas semidecíduas, mas fica evidente o encontro de regiões fitogeográficas distintas pela presença de espécies de outras formações florestais (SMAM, 2008). É importante destacar

que a maior parcela de área do parque está contida no município de Viamão, mas uma pequena parte de área pertence ao município de Porto Alegre e a administração da área é competência da Secretaria Municipal do Meio Ambiente do mesmo município.

Situado na região metropolitana de Porto Alegre, o Parque Saint'Hilaire possui coordenada central 51°05'45''W e 30°06'06''S, altitudes entre 100 e 200m a.n.m. O clima da região de estudo é considerado subtropical úmido e, segundo a classificação de Köppen, Cfa (Mesotérmico, sempre úmido e de verões quentes com média superior a 22°C).

Foi utilizada a metodologia de quadrante centrado, com orientação de uma bússola, no sentido Noroeste/Sudeste. com 10m de distância entre si. Foram incluídos na amostragem todos os indivíduos que apresentassem DAP (diâmetro na altura do peito, 1,3 m) igual ou superior a 5 cm. Além dos dados de DAP também foram obtidas alturas aproximadas dos indivíduos amostrados, bem como identificação, em campo, até o nível de espécie. A área total amostrada foi de 104 hectares, sendo 10% de cada hectare definido como quadrante de amostragem.

Foram calculados valores de densidade, frequência e dominância das espécies amostradas, bem como os seus valores de importância (JARENKOW & WAECTHER, 2001). Com os resultados obtidos foi construída uma tabela com as informações espécies coletadas por índice de valor de importância (IVI). Além dos dados anteriormente citados, outros índices como o de Shannon (H' , diversidade de espécies), e a altura dos indivíduos foram essenciais para a confecção de um coeficiente de riqueza e uma curva de suficiência amostral.

Resultados e Discussão

No levantamento fitossociológico foram amostrados 220 indivíduos, pertencentes em 22 famílias, 38 gêneros e 46 espécies (Tabela 1). Todas os indivíduos foram identificados até o nível de espécie, ainda em campo. A relação entre o número de espécies e área amostrada está representada na Figura 2 pela curva do coletor. A partir do ponto de coleta 50 a curva apresentou uma leve estabilização em 46 espécies, o qual permaneceu até o último ponto amostral.

As famílias com maior riqueza específica

(Figura 3) foram Myrtaceae, com 8 espécies, seguida de Lauraceae com 5 espécies. Euphorbiaceae teve somente 2 espécies amostradas, mas foi a família que apresentou o maior número de indivíduos, 78. Myrtaceae, embora com a maior riqueza específica, ficou como segunda colocada em número de indivíduos, totalizando 23, seguida de Rubiaceae com 18, Sapindaceae com 13 e Meliaceae com 12 espécimens.

As maiores densidades relativas (DR) foram apresentadas por *Sebastiania commersoniana* (18,64%), *Gymnanthes concolor* (16,82%), *Faramea marginata* (7,73%) e *Eugenia rostrifolia* (4,55%) que somadas perfazem 47,74% do total dos indivíduos amostrados.

A área basal total (DoA) registrada no levantamento foi de 60,28 m² por hectare. Sendo que, as cinco espécies com maior dominância relativa (DoR) foram *Luehea divaricata* (16,09%), *Sebastiania commersoniana* (10,14%), *Gymnanthes concolor* (7,39%), *Ficus adhatodifolia* (6,50%), *Coussapoa microcarpa* (5,54%), onde juntas agregam 45,66% da dominância total da comunidade.

As espécies que apresentaram maior frequência relativa (FR) foram *Sebastiania commersoniana* (13,56%), *Gymnanthes concolor* (12,99%), *Faramea marginata* (8,47%), *Eugenia rostrifolia*, *Allophylus edulis* e *Trichilia clausenii*, ambas com o mesmo valor (5,08%), totalizando 50,26% da frequência do total dos indivíduos amostrados.

Em relação ao parâmetro que mede a importância da espécie na comunidade, o Índice de valor de Importância Relativo (IVI-R), a espécie que a apresentou maior valor foi *Sebastiania commersoniana* com 14,11%. A segunda espécie com o maior IVI-R foi *Gymnanthes concolor* (12,40%), seguida de *Luehea divaricata* (8,23%), *Faramea marginata* (5,90%) e *Eugenia rostrifolia* (4,59%), que juntas perfazem 45,23% da importância relativa destas espécies para a comunidade. Quanto ao índice de Shannon (H), obteve-se o valor de 3,09. Comparando o índice de diversidade de Shannon com trabalho de Souza *et al.* (2003), o qual analisou um fragmento florestal semidecidual às margens do Rio Capivari, Lavras, Minas Gerais; observa-se certa discrepância quanto ao valor alcançado; no Parque Saint'Hilaire obteve-se 3,09, enquanto que Souza *et al.* (2003) obtiveram 4,25; sugerindo uma maior diversidade na composição arbórea no fragmento por eles analisado. Jarenkow & Waechter (2001)

estudaram um fragmento semelhante no sudeste do Estado do Rio Grande do Sul e obtiveram o valor de Shannon 3,20, também maior do que no fragmento estudado no Parque Saint'Hilaire. Muitas famílias, gêneros e espécies em comum foram encontradas no presente estudo e no trabalho de Jarenkow & Waechter (2001), sendo, neste, Myrtaceae a família mais freqüente.

Com relação à estrutura vertical, a maior participação de indivíduos amostrados possui altura de até 10 metros (caracterizando predominância de indivíduos de sub-bosque na amostragem), e as árvores mais altas amostradas, pertencem às espécies *Sebastiania commersoniana* e *Nectandra oppositifolia*, com altura estimada em 22 m.

De acordo com Ivanauskas *et al.* (1999) que desenvolveu trabalho em fragmentos florestais semelhantes, o fragmento estudado pode ser classificado como Floresta Estacional Semidecidual, devido à sazonalidade climática (estação seca no inverno e chuvas no verão) e por ter 20 a 50% de árvores caducifólias no seu conjunto florestal.

Os resultados obtidos comparados com Jarenkow & Waechter (2001) expressam uma riqueza específica menor no Parque Saint'Hilaire. A partir de um levantamento fitossociológico de um fragmento de Floresta Semidecidual na porção central do Estado, amostrando todas as árvores com DAP ≥ 5 cm em uma área de 110 ha, Jarenkow & Waechter (2001), obtiveram 23 famílias, 46 gêneros e 55 espécies, em contrapartida, na área em questão foram amostradas 22 famílias, 38 gêneros e 46 espécies; o número superior de espécies pode estar relacionado ao tamanho da área amostrada. Estudo feito com Floresta Ombrófila Mista em Santa Catarina (NEGRELLE & SILVA, 1992), obteve 28 famílias, 39 gêneros e 43 espécies com metodologia similar ao presente levantamento. Os dados revelam uma riqueza semelhante entre a Semidecidual e a Ombrófila Mista.

Em relação às famílias de maior riqueza, Fabaceae e Myrtaceae foram as famílias mais ricas do presente estudo.; Jarenkow & Waechter (2001) obtiveram Myrtaceae, Lauraceae, seguidas de Fabaceae como famílias mais representativas. O estágio sucessional do componente analisado pode ser definido como pioneiro, onde mais de 50% dos indivíduos do dossel pertencem à espécies pioneiras, segundo Budowski (1970).

Segundo levantamentos de cobertura

vegetal da Secretaria Municipal do Meio Ambiente de Porto Alegre, divulgados no seu website (SMAM, 2008), foram identificadas 56 espécies de 27 famílias na área do parque.

As espécies mais importantes no trabalho de Jarenkow & Waechter (2001) foram *Gymnanthes concolor*, *Euterpe edulis*, *Sorocea bonplandii*, *Pachystroma longifolium* e *Trichilia claussenii*, acumulando 55,2% do total do valor de importância; apenas *Gymnanthes concolor* aparece no topo da lista no parque Saint'Hilaire; apesar de ambas serem florestas semidecíduais do Rio Grande do Sul, os dois fragmentos possuem comunidades arbóreas distintas. Tal resultado pode estar relacionado com o fato do parque Saint'Hilaire localizar-se em uma área de tensão ecológica, enquanto que, no estudo de Jurinitz & Jerenkow (2003), o levantamento realizou-se em uma região com fisionomia uniforme e relativamente bem preservada, não apresentando sinais de alterações recentes, o que, em fragmentos de áreas de tensão ecológica, é bastante comum acontecerem alterações na fisionomia e na comunidade arbórea por conta de ações antrópicas.

Referências Bibliográficas

1. ANDRADE, K. S. A., RODAL, M. J. **Fisionomia e estrutura de um remanescente de floresta estacional semidecidual de terras baixas no nordeste do Brasil**. Revista Brasileira de Botânica, 27:3 (2004) 463-474.
2. BUDOWISKI, G. **The distinction between old secondary and climax species in tropical central american lowland forests**. Tropical Ecology 11:1 (1970) 44-48.
3. IVANAUSKAS, N. M.; RODRIGUES, R. R.; NAVE, A.G. **Fitossociologia de um trecho de Floresta Estacional Semidecidual em Itatinga, São Paulo, Brasil**. Scientia Florestalis, n. 56 (1999) 83-99.
4. JURINITZ, C. F., JARENKOW, J. A. **Estrutura do componente arbóreo de uma floresta estacional na Serra do Sudeste, Rio Grande do Sul, Brasil**. Revista Brasil, Bot. v.26 (2003) 475-487.
5. MEIRA-NETO, J. A. A. et al. **Composição florística da floresta semidecídua do Parque Municipal da Grotta Funda (Atibaia, Estado de São Paulo)**. Acta Botanica Brasílica, v.3 (1989) 51-74.
6. MEIRA-NETO, J. A. A. et al. **Composição florística de uma Floresta Estacional Semidecidual Montana no município de Viçosa-MG**. R. Árvore, v. 26 (2002) 437-446.
7. NEGRELLE, R. A. B. & SILVA, F. C. **Fitossociologia de um trecho de Floresta com *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Ktze. No município de Caçador-SC**. Embrapa Florestas. Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo, n. 24:25 (1992) p. 37-54.
8. JARENKOW, J. A. & WAECTHER, J. L. **Composição, estrutura e relações florísticas do componente arbóreo de uma floresta estacional no Rio Grande do Sul, Brasil**. Revta Brasil. Bot., São Paulo, 24:3 (2001) 263-272. OLIVEIRA-FILHO, A. T. & MACHADO J. N. M. **Composição florística de uma floresta semidecídua Montana, na serra de São Jose, Tiradentes, MG**. Acta Bot. Brasílica, v.7 (1993) 71-88.
9. RAMBO, B. 1956. **A fisionomia do Rio Grande do Sul**. 2ªed. Porto Alegre, Selbach, 471p.
10. RODRIGUES, R. R.; MARTINS, S. V.; NAPPO, M. E. **Recuperação de Fragmentos Degradados**. Ação Ambiental, Viçosa, MG, v. 2, n. 10, p. 21-23, 2000.
11. SCHERER, A.; MARASCHIN-SILVA, F.; BAPTISTA, L. R. **Florística e estrutura do componente arbóreo das matas de Restinga arenosa no Parque Estadual de Itapuã, RS, Brasil**. Acta Bot. Bras. 19:4 (2005) 717-726.
12. SMAM. Secretaria Municipal do Meio Ambiente de Porto Alegre-RS, Brasil. <http://www.prefeiturapoa.rs.gov.br/smam>. Acesso em 18/VIII/2008.
13. SOUZA, J. S. ESPIRITO-SANTO, F.; FONTES, M. A.; OLIVEIRA-FILHO, A. T.; BOTEZELLI, L. **Análise das variações florísticas e estrutura da comunidade arbórea de um fragmento de floresta semidecídua às margens do Rio Capivari, Lavras-MG**. R. Árvore, Viçosa-MG, 27:2 (2003) 185-206.
14. TORRES, R. B.; MARTINS, F. R., KINOSHITA, L. S. **Climate, soil and tree flora relationships in forests in the state os São Paulo, southeastern Brasil**. Revista Brasileira de Botânica, 20:1 (1997) 41-49.

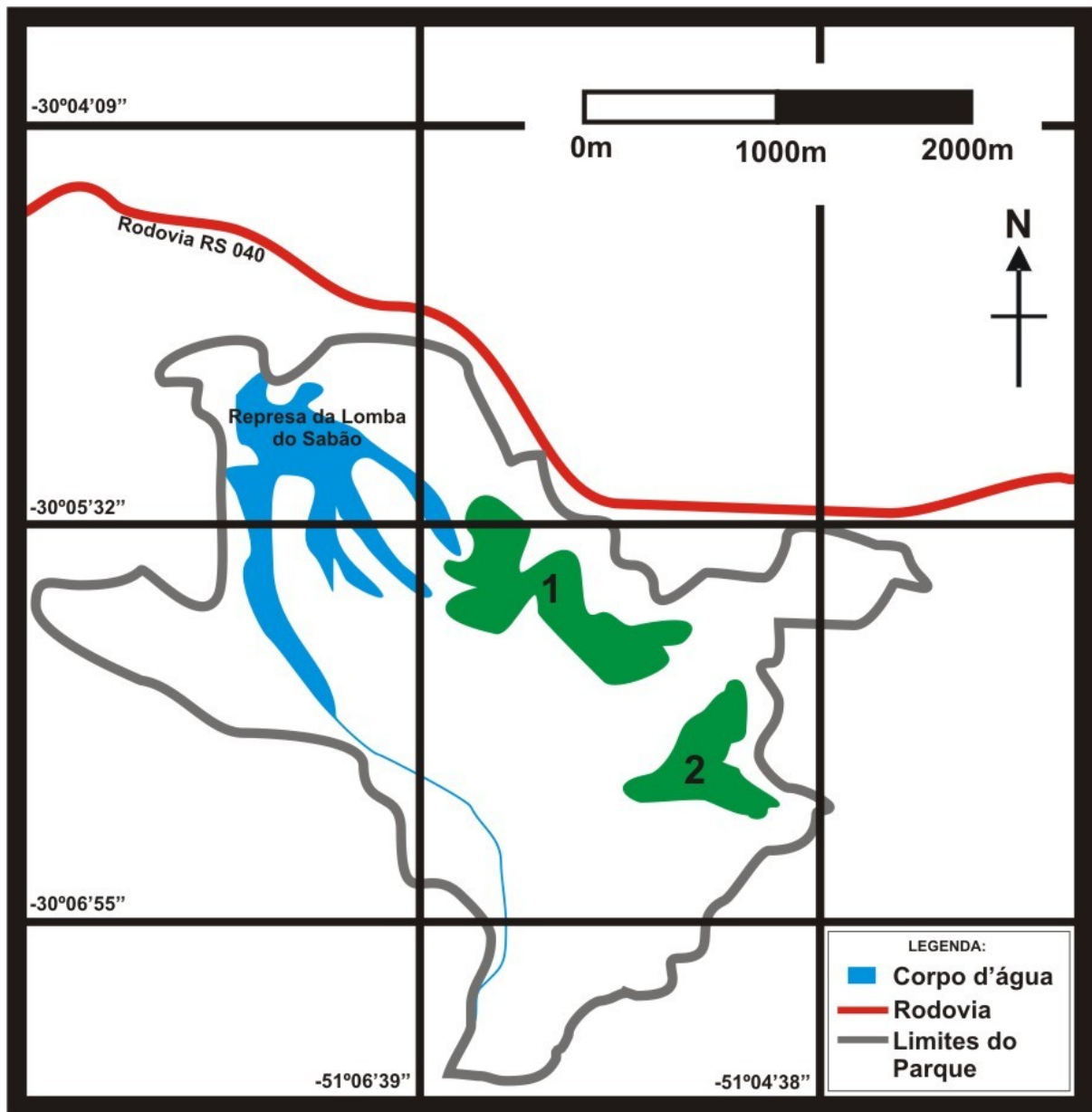


Figura 1 – Localização do Parque Municipal Saint'Hilaire. Os números 1 e 2 indicam as áreas amostradas.

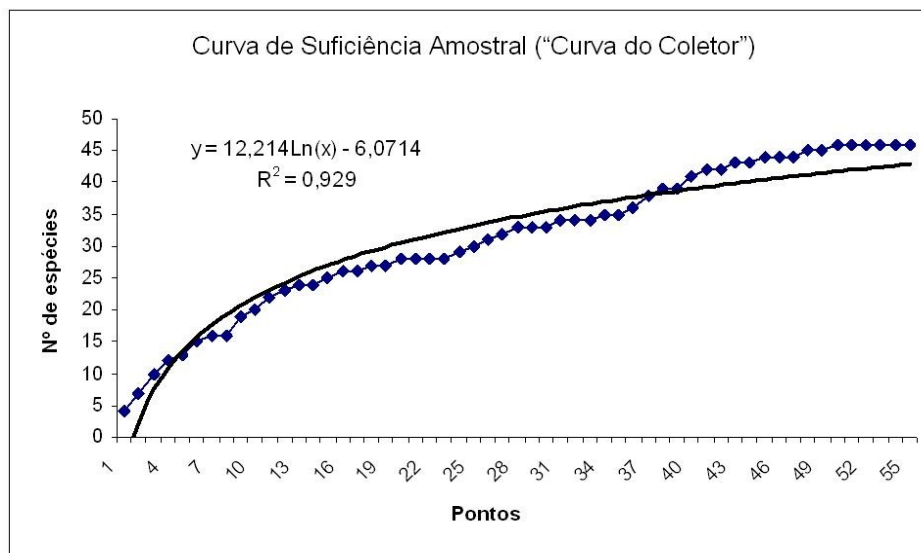


Figura 2 – Curva de suficiência amostral ("Curva do coletor"), com frequência esperada (Linha preta) e obtida (Pontos e linha em azul) das espécies, onde $y = 12,214\ln(x) - 6,0714$ e $R^2 = 0,929$.

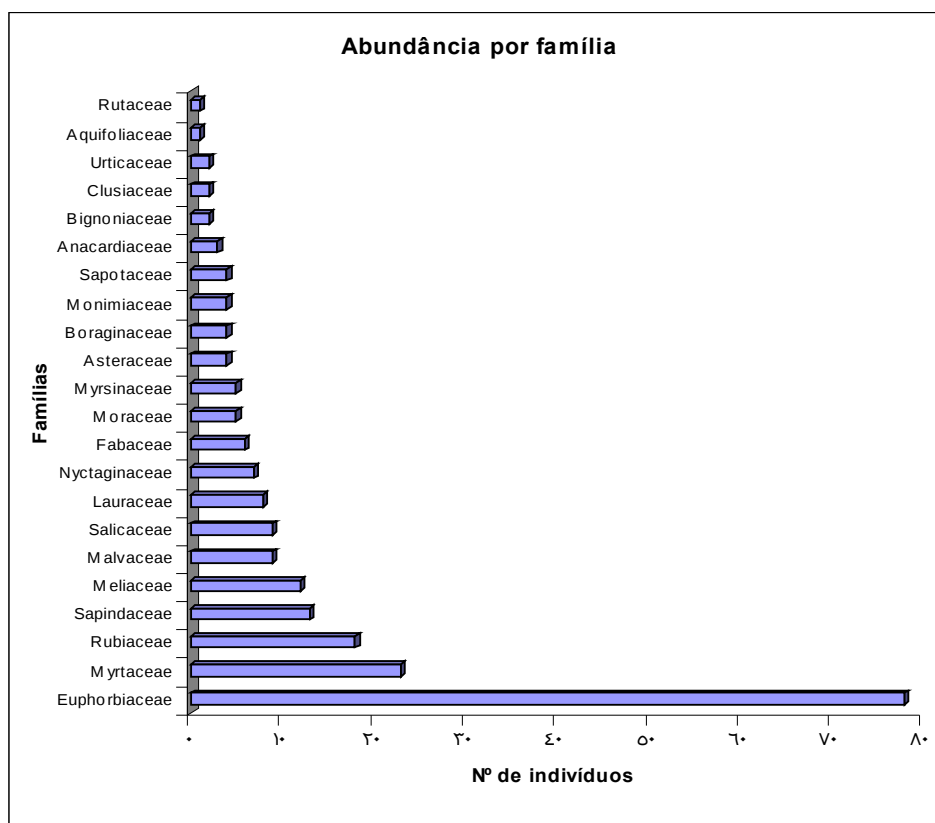


Figura 3 – Riqueza de espécies de cada família botânica presente na amostragem feita no Parque Saint'Hilaire, Viamão, RS.

Tabela 1 – Lista florística das espécies ocorrentes.

Família / Espécie	Nome Vulgar
ANACARDIACEAE	
<i>Lithraea brasiliensis</i> Marchand	Aroeira-Brava
AQUIFOLIACEAE	
<i>Ilex brevicuspis</i> Reissek.	Caúna-da-Serra
ASTERACEAE	
<i>Dasyphyllum tomentosum</i> (Spreng) Cabrera	Sucará
<i>Piptocarpha sellowii</i> (Sch. Bip.) Baker	Pau-Toicinho
BIGNONIACEAE	
<i>Cybistax antisiphilitica</i> (Mart.) Mart. ex A. DC.	Ipê-Verde
<i>Jacaranda micrantha</i> Cham.	Carubá
BORAGINACEAE	
<i>Patagonula americana</i> L.	Guajuvira
CLUSIACEAE	
<i>Garcinia gardneriana</i> (Planch. & Triana) Zappi	Bacupari
EUPHORBIACEAE	
<i>Sebastiania commersoniana</i> (Baill.) L. B. Sm. & Downs	Branquilho
<i>Gymnanthes concolor</i> (Spreng.) Müll. Arg.	Laranjeira-do-Mato
FABACEAE	
<i>Inga uruguensis</i> Hook & Arn.	Ingá-Macaco
<i>Inga marginata</i> Willd	Ingá-Feijão
<i>Machaerium stipitatum</i> (DC.) Vogel	Farinha-Seca
LAURACEAE	
<i>Ocotea catharinensis</i> Mez.	Canela-Preta
<i>Endlicheria paniculata</i> (Spreng.) J.F. Macbr.	Canela-Frade
<i>Ocotea porosa</i> (Ness & C. Mart.) Barroso	Imbuia
<i>Nectandra oppositifolia</i> Ness & Mart.	Canela-Amarela
<i>Nectandra megapotamica</i> (Spreng.) Mez	Canela-Imbuia
MALVACEAE	
<i>Luehea divaricata</i> Mart.	Açoita-Cavalo
MELIACEAE	
<i>Cabrlea canjerana</i> (Vell.) Mart.	Canjerana
<i>Trichilia clausenii</i> C.DC.	Catiguá
<i>Guarea macrophylla</i> Vahl	Pau-D'arco
MONIMIACEAE	
<i>Hennecartia omphalandra</i> Poiss.	Canema
MORACEAE	
<i>Ficus adhatodifolia</i> Schott ex Spreng.	Figueira-Branca

<i>Soroceae bonplandii</i> (Baill.) W.C. Burger, Lanj. & Wess. Boer	Cincho	
MYRSINACEAE		
<i>Myrsine umbellata</i> Mart.	Capororocão	
<i>Myrsine guianensis</i> (Aubl.) Kuntze	Capororoca	
MYRTACEAE		
<i>Blepharocalyx salicifolius</i> (Kunth) O. Berga	Murta	
<i>Eugenia rostrifolia</i> D. Legrand	Batinga-Vermelha	
<i>Eugenia schuchiana</i> O. Berg	Guamirim	
<i>Myrcia glabra</i> (O. Berg.) D. Legrand	Guamirim	
<i>Campomanesia xanthocarpa</i> O. Berg	Guabiroba	
<i>Myrcianthes gigantea</i> (D. Legrand) D. Legrand	Araçá-Gigante	
<i>Myrcianthes pungens</i> (O. Berg) D. Legrand	Guabijú	
<i>Myrciaria tenella</i> (DC.) O. Berg	Cambuí	
NYCTAGINACEAE		
<i>Guapira opposita</i> (Vell.) Reitz	Maria-Mole	
RUBIACEAE		
<i>Randia armata</i> (Sw.) DC.	Limoeiro-do-Mato	
<i>Faramea marginata</i> Cham.	Pimenteira-Selvagem	
RUTACEAE		
<i>Zanthoxylum rhoifolium</i> Lam.	Mamica-de-Cadela	
SALICACEAE		
<i>Casearia sylvestris</i> Sw.	Chá-de-Bugre	
<i>Casearia decandra</i> Jacq.	Guaçatunga	
SAPINDACEAE		
<i>elaeagnoides</i> Radlk.	Caboatá-branco	<i>Matayba</i>
<i>Allophylus edulis</i> (A. St.-Hil., Cambess. & A. Juss.) Radlk.	Chal-Chal	
SAPOTACEAE		
<i>Chrysophyllum marginatum</i> (Hook. & Arn.) Radlk.	Aguaí-Vermelho	
<i>Chrysophyllum gonocarpum</i> (Mart. & Eichler) Engl.	Aguaí-da-Serra	
URTICACEAE		
<i>Coussapoa microcarpa</i> (Schott) Rizzini	Figueira-Mata-Pau	

Tabela 2 – Tabela fitossociológica.

Onde: NI = Número de Indivíduos amostrados; NP = Número de pontos amostrados; FA = Frequência absoluta; FR(%) = Frequência relativa; DA = Densidade absoluta; DR (%) Densidade relativa; DoA = Dominância absoluta; DoR(%) = Dominância relativa; IVI-R(%) = Valor Total de Importância Relativo; ABTe = Valor total dos indivíduos.

Família	Nomes Populares	Nome Científico	NI	NP	FA	FR (%)	DA	DR (%)	DoA	DoR (%)	IVI-R (%)	ABTe
Euphorbiaceae	Branquilha	<i>Sebastiania commersoniana</i> (Baill.) L.B. Sm. & Downs	41	24	43,64	13,56	165,82	18,64	24,73	10,14	14,11	6,11
Euphorbiaceae	Laranjeira-do-mato	<i>Gymnanthes concolor</i> (Spreng.) Mull. Arg.	37	23	41,82	12,99	149,64	16,82	18,03	7,39	12,40	4,46
Malvaceae	Açaita-cavalo	<i>Luehea divaricata</i> Mart.	9	8	14,55	4,52	36,40	4,09	39,22	16,09	8,23	9,70
Rubiaceae	Pimenteira-Selvagem	<i>Faremea marginata</i> Cham.	17	15	27,27	8,47	68,76	7,73	3,67	1,50	5,90	0,91
Myrtaceae	Batinga-vermelha	<i>Eugenia rostrifolia</i> D. Legrand	10	9	16,36	5,08	40,44	4,55	10,09	4,14	4,59	2,49
Sapindaceae	Chal-Chal	<i>Allophylus edulis</i> (A. St.-Hil., Cambess. & A. Juss.) Radlk.	9	9	16,36	5,08	36,40	4,09	7,58	3,11	4,10	1,88
Meliaceae	Catiguá	<i>Trichilia clausenii</i> C. DC.	9	9	16,36	5,08	36,40	4,09	3,04	1,25	3,47	0,75
Nyctaginaceae	Maria-mole	<i>Guapira opposita</i> (Vell.) Reitz	7	5	9,09	2,82	28,31	3,18	9,53	3,91	3,31	2,36
Salicaceae	Chá-de-Bugre	<i>Casearia sylvestris</i> Sw.	8	8	14,55	4,52	32,36	3,64	2,81	1,15	3,10	0,70
Moraceae	Figueira-Branca	<i>Ficus adhatocifolia</i> Schott ex Spreng.	2	2	3,64	1,13	8,09	0,91	15,85	6,50	2,85	3,92
Lauraceae	Canela-amarela	<i>Nectandra oppositifolia</i> Nees & Mart.	3	3	5,45	1,69	12,13	1,36	13,33	5,47	2,84	3,30
Urticaceae	Figueira-Mata-pau	<i>Coussapoa microcarpa</i> (Schott) Rizzini	2	2	3,64	1,13	8,09	0,91	13,50	5,54	2,53	3,34
Sapindaceae	Camboatá-branco	<i>Matayba elaeagnoides</i> Radlk.	4	4	7,27	2,26	16,18	1,82	8,31	3,41	2,50	2,06
Monimiaceae	Canema	<i>Hemecartia omphalandra</i> Poiss.	4	3	5,45	1,69	16,18	1,82	8,29	3,40	2,30	2,05
Boraginaceae	Guajuvira	<i>Patagonula americana</i> L.	4	3	5,45	1,69	16,18	1,82	6,68	2,74	2,08	1,65
Myrsinaceae	Capororocão	<i>Myrsine umbellata</i> Mart.	4	4	7,27	2,26	16,18	1,82	4,48	1,84	1,97	1,11
Anacardiaceae	Aroeira-brava	<i>Lithraea brasiliensis</i> Marchand	3	3	5,45	1,69	12,13	1,36	5,50	2,26	1,77	1,36
Myrtaceae	Guabiju	<i>Myrcianthes pungens</i> (O. Berg) D. Legrand	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	9,50	3,90	1,64	2,35
Myrtaceae	Guamirim	<i>Myrcia glabra</i> (O. Berg) D. Legrand	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	7,83	3,21	1,41	1,93
Moraceae	Cincho	<i>Sorocea bonplandii</i> (Baill.) W.C. Burger, Lanj. & Wess. Boer	3	3	5,45	1,69	12,13	1,36	2,37	0,97	1,34	0,59
Sapotaceae	Aguaí-vermelho	<i>Chrysophyllum marginatum</i> (Hook. & Arn.) Radlk.	3	3	5,45	1,69	12,13	1,36	2,33	0,96	1,34	0,58
Asteraceae	Pau-toicinho	<i>Piptocarpha sellowii</i> (Sch. Bip.) Baker	3	3	5,45	1,69	12,13	1,36	2,01	0,82	1,29	0,50
Fabaceae	Ingá-feijão	<i>Inga marginata</i> Willd.	4	2	3,64	1,13	16,18	1,82	2,16	0,89	1,28	0,53
Myrtaceae	Guabiroba	<i>Campomanesia xanthocarpa</i> O. Berg	3	2	3,64	1,13	12,13	1,36	2,56	1,05	1,18	0,63
Myrtaceae	Guamirã	<i>Eugenia schuchiana</i> O. Berg.	3	3	5,45	1,69	12,13	1,36	0,82	0,34	1,13	0,20
Meliaceae	Canjerana	<i>Cabralea canjerana</i> (Vell.) Mart.	2	2	3,64	1,13	8,09	0,91	2,30	0,94	0,99	0,57
Myrtaceae	Aracá-gigante	<i>Myrcianthes gigantea</i> (D. Legrand) D. Legrand	2	2	3,64	1,13	8,09	0,91	1,05	0,43	0,82	0,26
Lauraceae	Canela-preta	<i>Ocotea catharinenses</i> Mez	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	3,24	1,33	0,78	0,80
Asteraceae	Sucará	<i>Dasyphyllum tomentosum</i> (Spreng.) Cabrera	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	3,11	1,28	0,77	0,77
Lauraceae	Canela-frade	<i>Endlichena paniculata</i> (Spreng.) J.F. Macbr.	2	2	3,64	1,13	8,09	0,91	0,59	0,24	0,76	0,15
Myrtaceae	Cambuí	<i>Myrciania tenella</i> (DC.) O. Berg	2	2	3,64	1,13	8,09	0,91	0,30	0,12	0,72	0,07
Bignoniaceae	Caroba	<i>Jacaranda micrantha</i> Cham.	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	2,46	1,01	0,68	0,61
Fabaceae	Farinha-seca	<i>Machaenium stipitatum</i> (DC.) Vogel	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	1,93	0,79	0,60	0,48
Clusiaceae	Bacupari	<i>Garcinia gardeniana</i> (Planch. & Triana) Zappi	2	1	1,82	0,56	8,09	0,91	0,55	0,23	0,57	0,14
Myrtaceae	Murta	<i>Blepharocalyx salicifolius</i> (Kunth) O. Berg	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	0,83	0,34	0,45	0,20
Lauraceae	Imbuia	<i>Ocotea porosa</i> (Nees & C. Mart.) Barroso	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	0,69	0,28	0,43	0,17
Sapotaceae	Aguaí-da-serra	<i>Chrysophyllum gonocarpum</i> (Mart. & Eichler) Engl.	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	0,67	0,28	0,43	0,17
Aquifoliaceae	Caúna-da-serra	<i>Ilex brevicuspis</i> Reissek	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	0,39	0,16	0,39	0,10
Meliaceae	Pau-d'arco	<i>Guarea macrophylla</i> Vahl	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	0,33	0,13	0,38	0,08
Bignoniaceae	Ipê-Verde	<i>Cyrtax antisiphilitica</i> (Mart.) ex A. DC.	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	0,29	0,12	0,38	0,07
Rubiaceae	Limoeiro-do-mato	<i>Randia armata</i> (Sw.) DC.	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	0,18	0,08	0,36	0,05
Salicaceae	Guacatunga	<i>Casearia decandra</i> Jacq.	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	0,17	0,07	0,36	0,04
Rutaceae	Mamica-de-cadela	<i>Zanthoxylum rhoifolium</i> Lam.	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	0,15	0,06	0,36	0,04
Myrsinaceae	Capororoca	<i>Myrsine guianensis</i> (Aubl.) Kuntze	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	0,13	0,05	0,36	0,03
Fabaceae	Ingá-macaco	<i>Inga uruguensis</i> Hook. & Arn.	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	0,11	0,05	0,36	0,03
Lauraceae	Canela-imbuia	<i>Nectandra megapotaamica</i> (Spreng.) Mez	1	1	1,82	0,56	4,04	0,45	0,11	0,05	0,36	0,03
		<i>Total Espécies ou Somatório</i>	220		321,82	100,00	889,77	100,00		100,00	100,00	60,28



POLARIZABILIDADES ELETRÔNICAS DOS ÍONS Nd^{3+} e Er^{3+} NOS SAIS $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ E SEUS COMPLEXOS COM A METILMORFOLINA-N-ÓXIDO (MMNO) COMO LIGANTE



LIMA, F. J. S¹, SILVA, A. G.², SANTOS, V.D.³, e LIRA, D. C.⁴

^{1,4}Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN
Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Av. Senador Salgado Filho s/n
Natal, RN – CEP 59072-970

²Universidade Federal da Paraíba- UFPB
Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química
João Pessoa, PB - CEP: 58051-900

³Universidade Estadual da Paraíba – UEPB
Centro de Ciências e Tecnologia – Departamento de Química
Campina Grande - PB, CEP: 58109-790

e-mail: limafjs@yahoo.com

Received 1 May 2008; received in revised form 23 July 2008; accepted 1 August 2008

RESUMO

A Polarizabilidade eletrônica avalia a deformação causada na nuvem eletrônica de uma espécie, quando ocorre uma transição eletrônica, geralmente devido à interação da radiação eletromagnética com a matéria. Devido à diversidade de aplicações, experimentos têm sido realizados pelo nosso grupo, para a obtenção dos valores de polarizabilidades de dipolo a partir de espectros eletrônicos de compostos de coordenação. Neste trabalho, foram avaliadas as polarizabilidades eletrônicas dos íons Nd^{3+} e Er^{3+} nos compostos $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_9$ e $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3(\text{MMNO})_6$ onde $\text{Ln} = \text{Nd}$ e Er em soluções de metanol. Foram usados os programas SIMP2FOS para avaliar a força do oscilador experimental e POLAZ-F para o estudo das polarizabilidades.

Palavras-Chaves – polarizabilidades eletrônicas, neodímio, érbio, metilmorfolina-N-óxido

ABSTRACT

Electronic polarizability evaluates the deformation caused in the electronic cloud of a species, when it happens an electronic transition, usually due to the interaction of the radiation electromagnetic with the matter. Due to diversity of applications, experiments have been accomplished by our group, for the obtaining of the values of dipole polarizabilities starting from electronic spectra of the coordination compounds. In this work, they were appraised the electronic polarizabilities of the ions Nd^{3+} and Er^{3+} in the compounds $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_9$ and $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3(\text{MMNO})_6$, where $\text{Ln} = \text{Nd}$ and Er in methanol solutions. The programs SIMP2FOS and POLAZ-F were used to evaluate the oscillator strength experimental and for the study of the polarizabilities, respectively.

Keywords – electronic polarizabilities, neodyme, erbium, methylmorpholine-N-oxide

Introdução

Espectros eletrônicos moleculares constituem de uma valiosa fonte de informações sobre algumas propriedades dos compostos químicos, referente a aspectos estruturais, avaliações de reatividade, elucidação da composição e previsão de possibilidades de aplicação na manufatura de novos materiais para a indústria. O estudo das transições eletrônicas permite associar o tipo de mecanismo associado a suas permissividades e trabalhando-se convenientemente o arranjo molecular do ambiente químico, pode-se melhorar a eficiência de compostos promissores em certas atividades tecnológicas. Neste aspecto, o estudo de campos de coordenação, tem sido por muitas décadas, bastante pesquisado, devido à crescente atividade comercial de produtos eletro-eletrônicos e a possibilidade quase infundável de arranjos químicos possíveis, que possam atender a demanda crescente do interesse industrial. Este trabalho faz parte de mais uma coletânea de informações, na qual estudamos o efeito de certos ligantes na esfera de coordenação de elementos lantanídeos e constatamos a evidente modificação de aspectos de ligação que influenciam nas propriedades ópticas e estruturais, que contribuem decisivamente para suas características espectrais, quantificados por parâmetros físico-químicos bem definidos pela vasta literatura citada, que compõe a estrutura básica de várias linhas de pesquisa [SANTOS, 1997; LIMA et al, 1996 e 1998; SOUZA et al., 2002; BAPTISTA et al., 2002].

Metodologia

Os espectros eletrônicos dos compostos $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_9$ e $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3(\text{MMNO})_6$ foram obtidos através de um espectrofotômetro UV-Visível Cary 2300 usando célula de quartzo com 1,00 cm de caminho óptico à temperatura de 25 °C em soluções de metanol, como descrito por SANTOS, em seu trabalho de tese [SANTOS, V. D ; 1997],. Foram registradas, nas regiões das hipersensitivas, as transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ do Nd^{3+} e $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ do Er^{3+} .

Os parâmetros de ligação (β , d e $b^{1/2}$) foram obtidos a partir do cálculo do baricentro da transição pelo método da integração de Simpson, através de um programa elaborado para o cálculo de alguns parâmetros ópticos

[LIMA, et al.; 1996]. As polarizabilidades estáticas e dinâmicas para o elétron oscilando em fase e fora de fase foram calculadas utilizando o programa POLAZ-F desenvolvido para tal propósito [LIMA, et al.; 1998]. Segundo o trabalho desenvolvido por LIMA e colaboradores [LIMA, et al., 1996], as expressões para o cálculo das polarizabilidades eletrônicas são dadas por:

i) para a polarizabilidade eletrônica em fase, estáticas e dinâmicas:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 Me} \sum \frac{P_{ok}(v_{ok}^2 - v^2)}{(v_{ok}^2 - v^2)^2 + 4v'^2 v^2}$$

ii) para polarizabilidades fora-de-fase:

$$\alpha' = \frac{2v v'}{v_{ok}^2 - v^2} \alpha$$

onde P_{ok} é a força do oscilador, v_{ok} a frequência do baricentro da transição, v a frequência da radiação incidente e v' a frequência da radiação dissipada pelos fenômenos inerentes ao sistema (geralmente transições não radiativas e dissipação térmica na estrutura).

A Tabela 01 mostra os dados experimentais obtidos a partir dos espectros eletrônicos e os valores calculados para as polarizabilidades estáticas e dinâmicas dos compostos estudados. As Figuras 01 e 02 ilustram as curvas para as polarizabilidades estáticas e dinâmicas dos sistemas e nas Figuras 03 e 04, estão mostradas correlações das polarizabilidades estáticas com os parâmetros ópticos de Sinha (δ) e com a força do oscilador (P_{ok}).

Conclusões

Observamos que as transições eletrônicas nos íons Nd^{3+} e Er^{3+} , são significativamente influenciadas pelo efeito do ligante MMNO, quando substituem parcialmente, na esfera de coordenação mais interna, moléculas de ReO_4^- e H_2O e as magnitudes mostram um aumento significativo na deformação da nuvem eletrônica o que pode permitir uma maior flexibilização em sistemas lantanídicos, no tocante às aplicações da interação da radiação eletromagnética com a

matéria. Nos compostos de neodímio, o aumento da covalência diminuiu a polarizabilidade eletrônica do elétron $4f^3$. Nos compostos de érbio o aumento da covalência aumentou a polarizabilidade do elétron $4f^{11}$. Isto pode ser um indicativo, que o aumento do caráter covalente no complexo de neodímio, desfavorece a polarizabilidade eletrônica, devido ao elétron $4f^3$ se encontrar mais retido em uma orbital de energia mais favorável a sua permanência, dificultando assim o seu mecanismo de transição. No entanto, o caso do érbio, que possui a configuração $4f^{11}$, o aumento da covalência (aumento do envolvimento dos elétrons do metal com os dos ligantes), de certa forma causa simultaneamente um aumento da repulsão entre seus elétrons, e isto termina por contribuir para o mecanismo que favorece a transição eletrônica do elétron óptico.

Percebemos também que a polarizabilidade é muito mais influenciada pela força do oscilador e é proporcional a esta, e que independentemente do aumento ou da diminuição do caráter covalente da ligação, a perturbação causada pela MMNO aos íons Nd^{3+} e Er^{3+} , favorece a um aumento significativo na deformação da nuvem nestas espécies, para o sistema discutido e as transições estudadas. Concluímos assim que a influência do caráter iônico e covalente das ligações nestes sistemas possui um grau de participação menor nas magnitudes apresentadas para a polarizabilidade, mas a variável que mais

contribui para sua intensificação é força do oscilador, que avalia principalmente a probabilidade da transição, que é induzida pelo campo ligante, através de um mecanismo mais favorável.

Referências Bibliográficas

- SANTOS, V. D. - 1997 - Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP sob orientação da Profa. Dra. Léa Barbieri Zinner.
- LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G.; SILVA, A. O.; BRITO, H. F. de; LIMA, A. J. P.; BRAGA, C. C. M.; CARDOSO, M. C. C.; 1996 — An. Ass. Bras. Quím., 45(1), 31-35.
- LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G.; ESPÍNOLA, J. G. P.; OLIVEIRA, S. F. F. e TEOTÔNIO, E. E. S., 1998 — An. Ass. Bras. Quím., 47, (2), 158 —163.
- SOUZA, H. K. S., SOUSA, E. A., SILVA, A. G., MELO, D. M. A., LIMA, F. J. S., 2002 — Ecl. Quím., 27, 21-30.
- BAPTISTA, M. K. S., PIMENTEL, P. M., LIMA, F. J. S., PEDROSA, A. M. G., SILVA, A. G., ZINNER, K. — Ecl. Quím., 27, 81-91, 2002.

Tabela 1 - Polarizabilidades eletrônicas estáticas e dinâmicas em fase e fora de fase dos compostos estudados.

COMPOSTOS	ν ($\times 10^{14}$)	P_{ok} ($\times 10^{-6}$)	α_{est} ($\times 10^{-27}$)	α_{max} ($\times 10^{-20}$)	α_{min} ($\times 10^{-20}$)	α' ($\times 10^{-20}$)
$Nd(ReO_4)_3(H_2O)_9$	5,145	4,87	0,118	0,291	-0,291	0,582
$[Nd(ReO_4)(MMNO)_6](ReO_4)_2$	5,162	60,6	1,461	3,586	-3,581	7,172
$Er(ReO_4)_3(H_2O)_9$	5,731	5,34	0,104	0,231	-0,231	0,462
$[Er(ReO_4)(MMNO)_6](ReO_4)_2$	5,739	60,5	1,180	2,605	-2,604	5,210

ν (Hertz), P_{ok} (adimensional), α ($stc^2 s^2 g^{-1}$ ou $|cm^3|$)

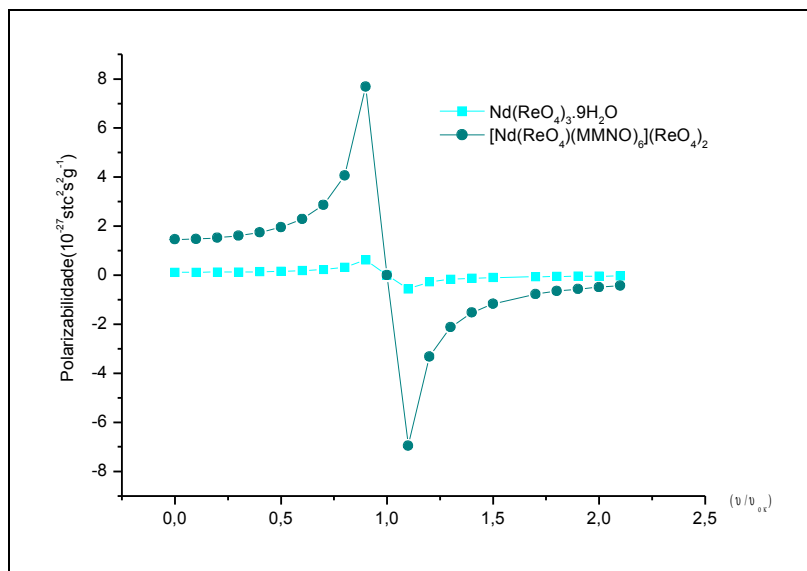


Figura 1 - Polarizabilidades eletrônicas estáticas e dinâmicas dos compostos $[Nd(ReO_4)_3 \cdot (H_2O)_9]$ e $[Nd(ReO_4)(MMNO)_6](ReO_4)_2$ para a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ em metanol.

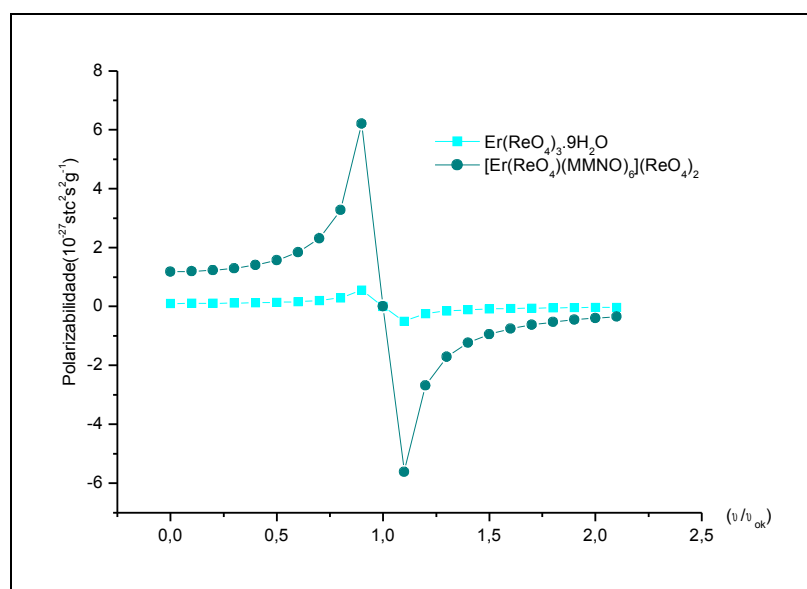


Figura 2 - Polarizabilidades eletrônicas estáticas e dinâmicas dos compostos $[Er(ReO_4)_3 \cdot (H_2O)_9]$ e $[Er(ReO_4)(MMNO)_6](ReO_4)_2$ para a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ em metanol.

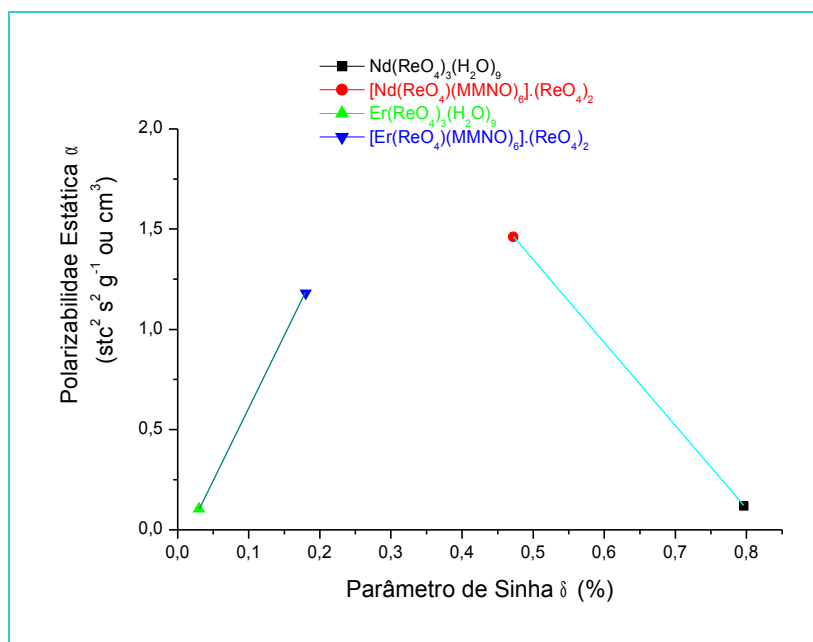


Figura 3 - Correlação da polarizabilidade estática com o parâmetro de Sinha.

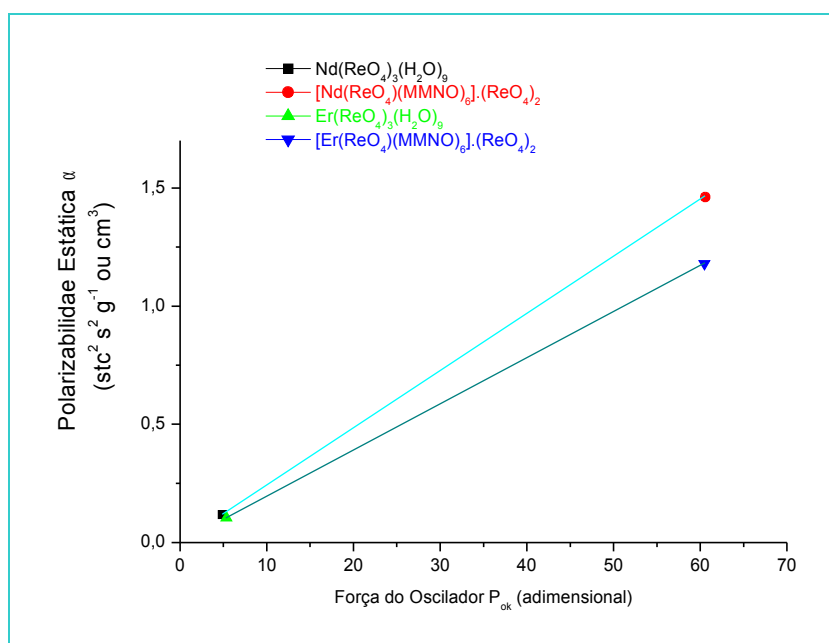


Figura 4 - Correlação da polarizabilidade estática com força do oscilador.



COMPOSTOS DE ENXOFRE EM MISTURAS DIESEL E BIODIESEL

VASCONCELOS, Adriana Palmeiro^{1,2}; CORRÊA, Sérgio Machado¹

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rod. Pres. Dutra km 298, Resende, RJ, 27537-000

² Instituto Nacional de Tecnologia, Avenida Venezuela 82, Centro, RJ, 20081-312

e-mail: adriana@int.gov.br – sergiomc@uerj.br

Received 13 June 2008; received in revised form 19 June 2008; accepted 2 August 2008

RESUMO

É difundido na literatura especializada que o uso de misturas de biodiesel e diesel de petróleo reduz as emissões dos compostos de enxofre e outros poluentes. Estes compostos são responsáveis por inúmeras enfermidades respiratórias, além de provocar danos ao catalisador automotivo, contribuindo desta forma para a emissão de outros poluentes. Neste trabalho fez-se uma identificação dos compostos de enxofre, antes da queima no motor, presentes no diesel e em misturas de biodiesel/diesel de diferentes fontes. A metodologia empregada foi a cromatografia de fase gasosa sendo que, inicialmente, utilizou-se um detector de ionização de chama para ajuste das condições operacionais, pelo fato de ser um detector considerado universal e capaz de identificar tanto os majoritários hidrocarbonetos como os compostos de enxofre. Em seguida aplicaram-se os parâmetros operacionais obtidos a um cromatógrafo à gás acoplado a um detector seletivo para enxofre, o SCD (*sulphur chemiluminescence detector*) para a identificação apenas dos compostos de enxofre. Os resultados indicaram uma redução dos compostos de enxofre proporcional à adição do biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, enxofre, diesel, cromatografia.

ABSTRACT

The mixing of biodiesel and petroleum diesel is being widely used as an attempt to reduce the emissions of sulfur compounds. These compounds are responsible for pollution, causing several diseases, like some breath problems. Sulfur compounds cause car catalyst poisoning and deactivation of processing, contributing to undesirable emissions of other toxic compounds. The goal of this work was to identify sulfur compounds in diesel and in some biodiesel mixtures of different sources. Gas chromatography system coupled with FID (flame ionization detector) was the methodology initially employed, for adjustment of the operational conditions, since FID is a low selectivity detector capable of identifying sulfur compounds and the majority of hydrocarbons. After that, a selective detector for sulfur compounds was employed (SCD - sulfur chemiluminescence detector). The results showed that sulfur compounds decreased proportionally with the addition of biodiesel.

keywords: Biodiesel, sulphur, diesel, chromatography

Introdução

A demanda energética da sociedade moderna é suprida em larga escala por petróleo, carvão, gás natural, energia nuclear e hídrica. Com exceção da última, estas fontes são finitas e as taxas de uso estão em elevação, pois o crescimento econômico é acompanhado pelo aumento no uso de energia, em especial no setor de transporte.

Cada vez mais a sociedade vem buscando alternativas para substituir os combustíveis fósseis. Esta busca deu-se inicialmente pela crise do petróleo nos anos 70, onde o Brasil teve posição de destaque com a inserção do álcool na matriz energética brasileira. Na segunda metade dos anos 80, iniciou-se uma conscientização em larga escala pelos problemas associados à poluição, em especial pela poluição do ar nas grandes cidades. Estes problemas, em conjunto

com os altos preços dos derivados do petróleo, fatores políticos e geográficos, levaram diversos países a otimizarem seus meios de transporte de modo a economizar mais combustível e conseqüentemente emitir menos poluentes. Entretanto a redução das emissões veio acompanhada de um aumento expressivo da frota, o que no somatório geral leva a um inventário de emissão semelhante ao início dos anos 80

A contribuição dos automóveis para a poluição do ar é muito elevada para as regiões metropolitanas, chegando a 77% para o Rio de Janeiro (FEEMA, 2004). Para a cidade de São Paulo este número está na casa dos 95% (CETESB, 2006) e para Porto Alegre estima-se um número superior a 98% (MELCHORS et al., 1997). Um estudo detalhado de Faiz et al. (1995) mostra a contribuição da poluição veicular para as principais cidades do mundo, onde a poluição veicular é majoritária na Cidade do México, em Santiago e em Caracas.

Apesar da frota movida a diesel representar apenas 5,9% do quantitativo de veículos (DENATRAN, 2006), estes veículos trafegam distâncias maiores (167 km dia^{-1}) que os veículos leves (36.7 km dia^{-1}) segundo Martins et al. (2006), representando 44% do combustível consumido no Brasil (ANP, 2006).

O enxofre é um composto presente naturalmente no petróleo e seus derivados, principalmente nas frações pesadas e médias, como é o caso do diesel. Enquanto o número de compostos de enxofre na nafta é mais controlado, o número de compostos de enxofre na fração média do petróleo (9 a 20 carbonos) é elevado. Durante

a combustão diversos compostos de enxofre são emitidos para a atmosfera, como sulfetos, óxidos de enxofre, tiofenos, mercaptanas e outros (Du et al., 2004). A formação de compostos reduzidos de enxofre envolve mecanismos complexos de ruptura de ligações, oxidações, abstração de hidrogênio e outros.

A introdução do biodiesel pode levar a alterações nestes complexos fenômenos em função das alterações nas propriedades físicas da mistura diesel/biodiesel, como densidade, viscosidade, tensão superficial, ponto de fulgor e índice de cetanas.

Diante do exposto faz-se necessário um conhecimento das espécies de enxofre contidas no diesel metropolitano e nas misturas em diferentes proporções com biodiesel de diferentes origens.

Material e Métodos

O trabalho teve como base de desenvolvimento a metodologia ASTM D5623, que é usualmente empregada para a determinação de compostos de enxofre na fração leve do petróleo (naftas).

A técnica empregada foi a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) e utilizou-se inicialmente um cromatógrafo Agilent modelo 6890 equipado com detector de ionização por chama (DIC) e uma coluna HP-1 (30m x 0,32 mm x 4,0 μm). O uso inicial da CGAR empregando-se o DIC fez-se necessário por ser um detector universal e possibilitou o ajuste das condições operacionais de modo a obter uma boa separação dos componentes do diesel, tantos os predominantes hidrocarbonetos, como os compostos de enxofre. Uma vez ajustado o método procede-se a utilização do uso do detector de quimiluminescência de enxofre (SCD 355 da Sievers).

As condições ajustadas para a CGAR foi uma injeção de $1 \mu\text{L}$ com divisão de amostra de 1:10 a 275°C e pressão de 20 psi de Hélio 5.0, DIC a 300°C e uma programação de temperatura do forno iniciando a 40°C , mantida por 3 min., seguido de rampa de aquecimento de $15^\circ\text{C min}^{-1}$ até 280°C , então mantida por 20 min.

Resultados e Discussões

Foram injetadas inicialmente amostras de diesel puro e os resultados tanto para o DIC e SCD estão apresentados na forma de cromatogramas na Figura 1.

Numa segunda etapa procedeu-se a inje-

ção do biodiesel puro de diferentes espécies (algodão, palma, girassol, soja) e na Figura 2 estão exibidos cromatogramas de uma amostra de biodiesel puro de girassol no DIC e SCD.

Em seguida foram feitas misturas de biodiesel no diesel nas proporções de 2, 5, 10, 20, 25 e 50% m/m.

Numa terceira etapa foram injetadas amostras de diesel e biodiesel B2, B5, B10 e B20, sendo apresentados na Figura 3 apenas os cromatogramas sobrepostos para o biodiesel de girassol como exemplo.

Para melhor visualização da redução da concentração de cada composto sulfurado, a Figura 4 mostra um pico ampliado, onde de cima para baixo estão sobrepostas as injeções do diesel puro até B50.

Finalmente a identificação de cada grupo de compostos de enxofre no cromatograma foi realizada como mostra a Figura 5 e a identificação individual dos picos está aguardando a chegada de padrões.

As principais espécies identificadas estão na Tabela 1, assim como as reduções percentuais de cada espécie nas misturas com biodiesel, sendo apenas apresentados como exemplificação os resultados do biodiesel de girassol.

Conclusões

Os resultados indicaram que a partir das misturas B20 a redução da concentração de compostos sulfurados nas misturas de biodiesel/diesel fica mais evidente.

Estudos estão sendo conduzidos para verificar a influência da mistura do biodiesel nas emissões em testes com motores. Por apresentar propriedades físicas diferentes do diesel, como densidade, viscosidade, tensão superficial, entre outras, certamente o processo de atomização é alterado e as emissões de compostos de

enxofre serão alteradas.

Outros compostos de enxofre estão sendo identificados, como as mercaptanas e sulfetos.

Referências Bibliográficas

1. ANP (National Petroleum Agency), 2006. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Vendas_de_Combustiveis_m3.xls> Acesso em: maio 2008.
2. DENATRAN, 2006. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/estatisticas.htm>> Acesso em: maio 2008.
3. CETESB, Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2005. São Paulo, Brasil, 2006.
4. Du, H., Ring, Z., Briker, Y., Arboleda, P., 2004. Prediction of gas chromatography retention times and indices of sulfur compounds in light cycle oil. *Catalysis Today* 98, 217-225.
5. FAIZ, A.; GAUTAM, S.; BURKI, E. Air pollution from motor vehicles: issues and option for Latin American countries. *The Science of the Total Environment* 169, 303-310, 1995.
6. FEEMA, Inventário de fontes emissoras de poluentes atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
7. MELCHIORS, D. L.; DALÁVIA, D.; VILANOVA, L. C. Estimativa de emissões por fontes móveis para a região metropolitana de Porto Alegre. PETROBRAS, REFAP, Canoas, RS, Novembro de 1997.
8. ASTM D-5623-94 (REAPPROVED 1999). Standard Test Method for Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selective Detection. American Society for Testing and Materials.

Tabela 1. Identificação dos compostos presentes nas misturas diesel com biodiesel de girassol e suas respectivas reduções % em relação ao diesel puro antes da queima no motor.

Composto	t _R	B2	B5	B10	B20	B25	B50
BENZOTIOFENO (BT)	15,64	-68,66	100,00	9,23	100,00	-23,97	100,00
C1-BTs	16,35	8,08	-0,77	-7,97	4,05	1,13	33,67
C2-BTs	16,51	-9,99	-21,25	-13,02	1,32	4,72	34,10
C3-BTs +	15,64	-43,10	-39,23	-28,87	-3,50	3,94	30,83
DIBENZOTIOFENO (DBT)	18,51	-49,27	-27,18	18,79	35,45	36,51	61,32
C1-DBTs	19,29	-54,32	-33,63	-15,45	5,99	10,97	37,10
C2-DBTs	19,44	-41,77	-23,22	-8,04	10,80	14,90	42,55
C3-DBTs +	19,65	-150,93	-100,28	-55,58	-19,00	-9,62	20,67

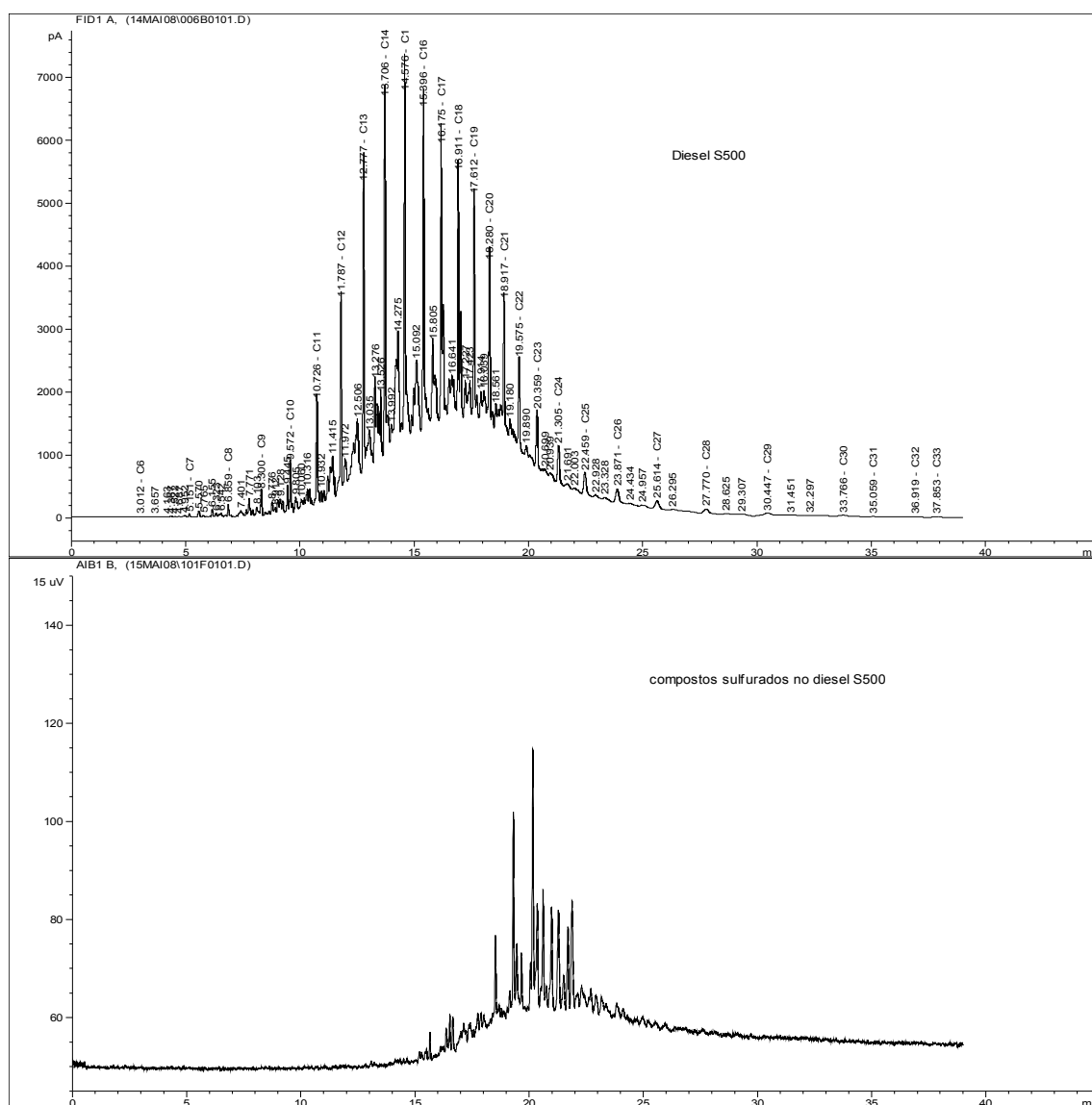


Figura 1. Cromatogramas de amostra de diesel metropolitano puro no DIC e SCD.

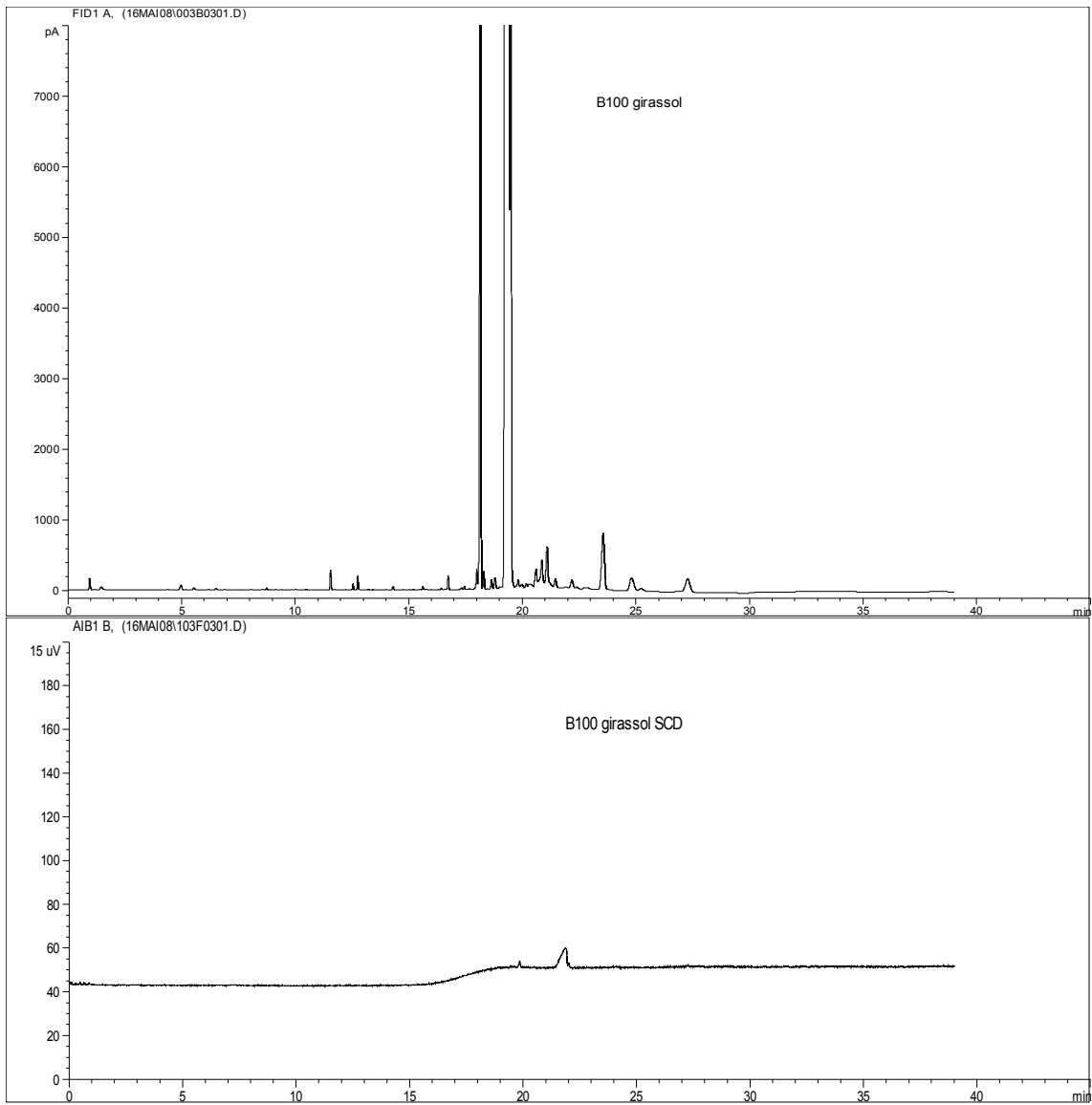


Figura 2. Cromatogramas de amostra de biodiesel de girassol puro no DIC e SCD.

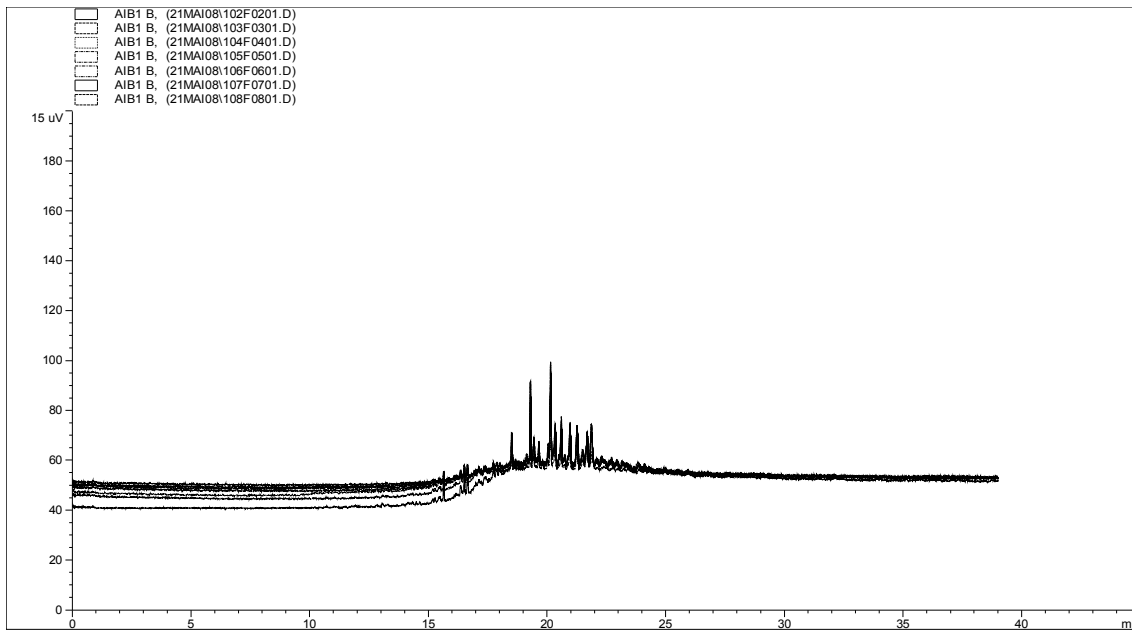


Figura 3. Cromatogramas da misturas de B2, B5, B10, B20, B25 e B50 de biodiesel de girassol no SCD.

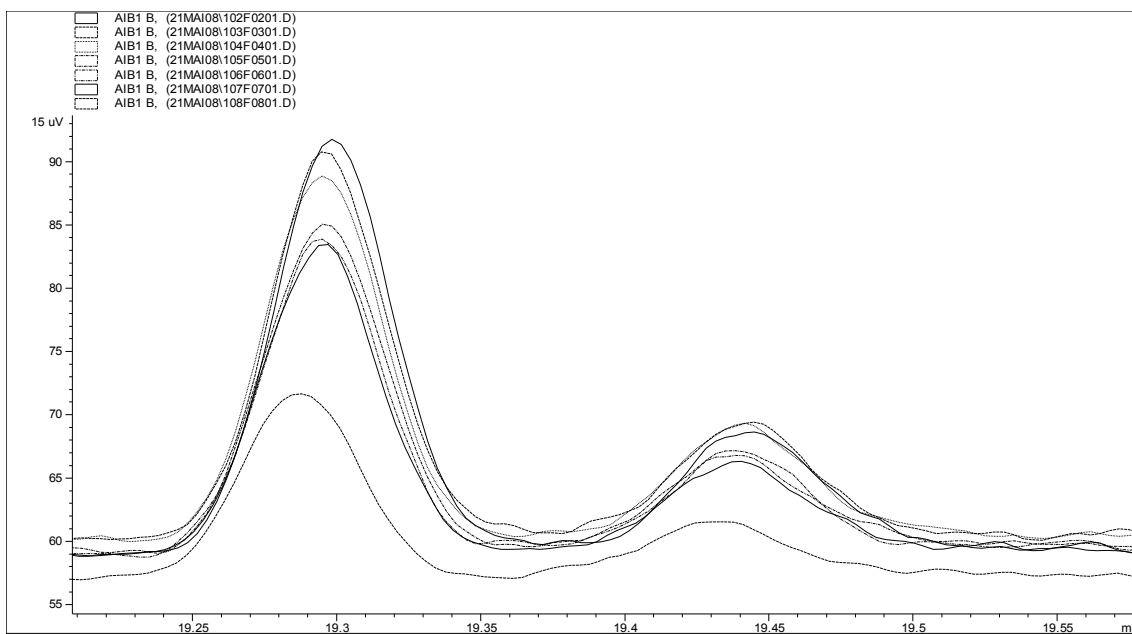


Figura 4. Pico 10 ampliado das misturas de B2, B5, B10, B20, B25 e B50 de biodiesel de girassol no SCD.

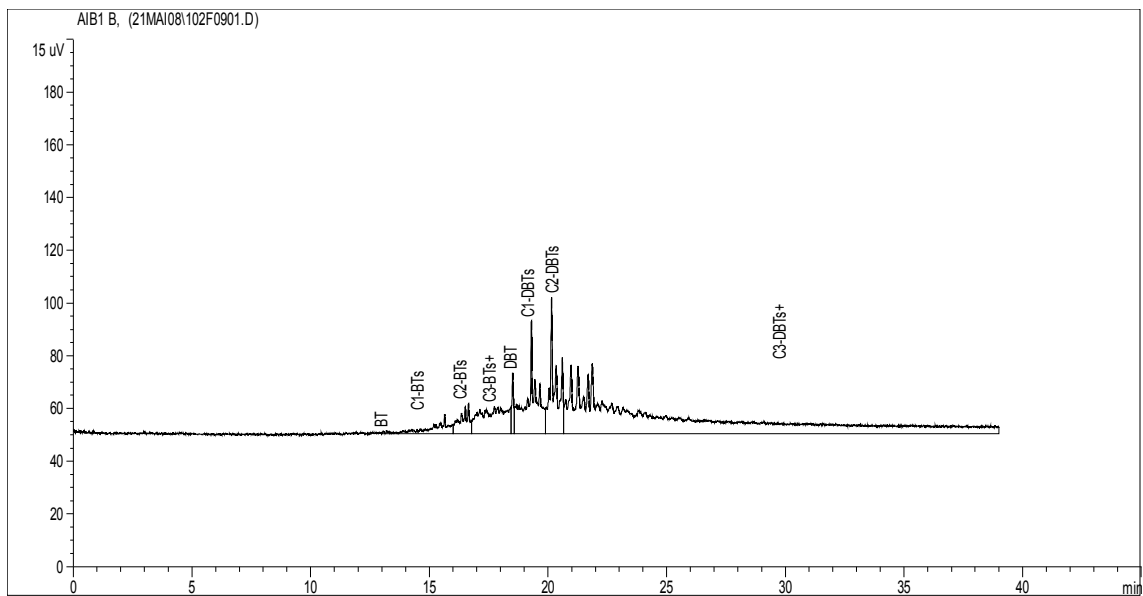


Figura 5. Identificação dos grupos de compostos de enxofre presentes no diesel.