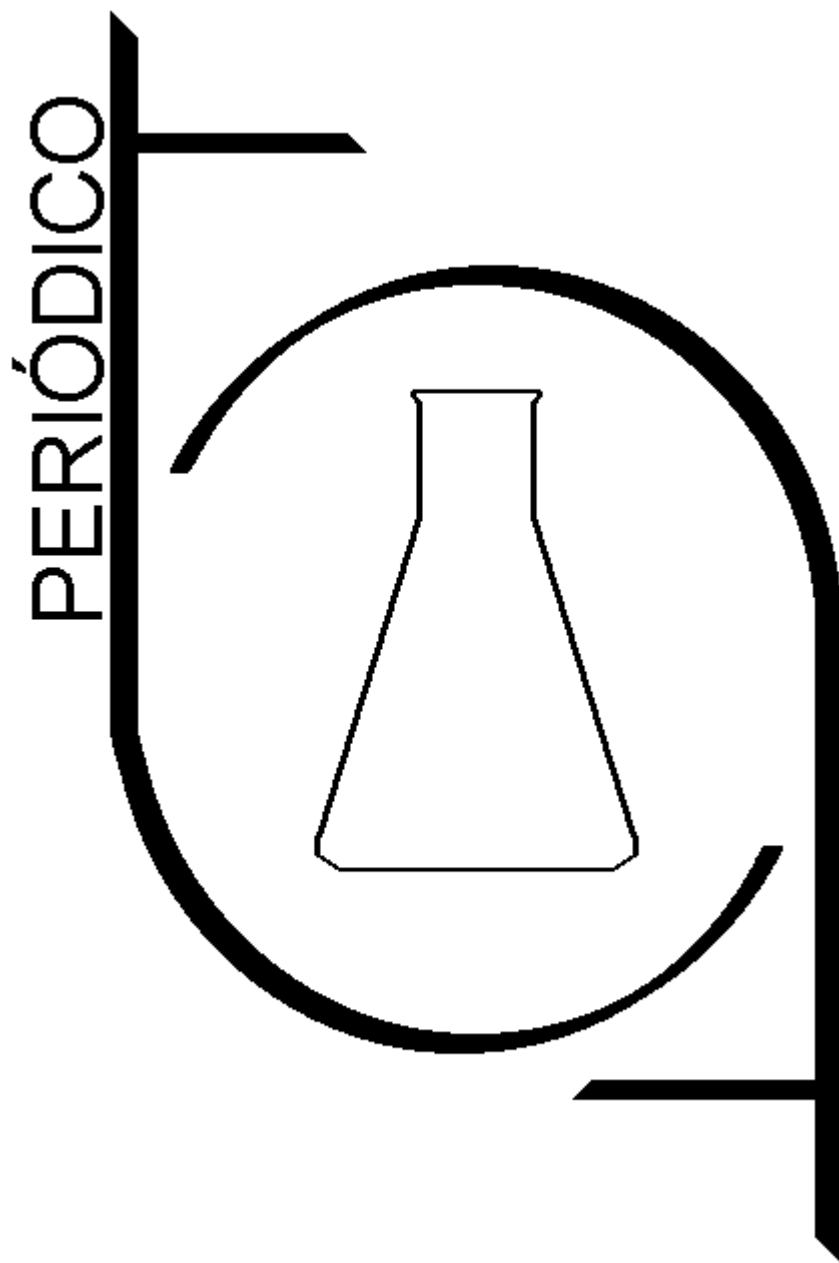


Tchê Química

Volume 11 - Número 22 - 2014 ISSN 2179-0302



Órgão de divulgação científica e informativa

www.periodico.tchequimica.com

PERIÓDICO

Tchê Química

Volume 11

Número 22 – 2014

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

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

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

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

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

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

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

Bibliotecário Responsável

Ednei de Freitas Silveira

CRB 10/1262



PERIÓDICO Tchê Química

Volume 11

Número 22 – 2014

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Comissão Editorial

Editores-chefe

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

Editores técnicos

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

Corpo Editorial

Membros

- Lavinel G. Ionescu, Dr., lavinel@tchequimica.com, Brasil, RS.
- Monica Regina da Costa Marques, Dr., aguiar@tchequimica.com, Brasil, UERJ.
- Márcio von Mühlen, Dr., vonmuhlen@tchequimica.com, EUA, MIT.
- Élcio Jeronimo de Oliveira, Dr., elcio@tchequimica.com, Brasil, CTA.
- José Carlos Oliveira Santos, Dr., zecarlosufcg@tchequimica.com, Brasil, UFCG.
- Alcides Wagner Serpa Guarino, Dr., guarino@tchequimica.com, Brasil, UNIRIO.
- Roseli Fernandes Gennari, Dr., gennari@tchequimica.com, Brasil, USP.
- Lívio César Cunha Nunes, Dr., nunes@tchequimica.com, Brasil, UFPI.
- Denise Alves Fungaro, Dr., fungaro@tchequimica.com, Brasil, IPEN.
- Murilo Sérgio da Silva Julião, Dr., juliao@tchequimica.com, Brasil, UVA.
- Amit Chaudhry, Dr., chaudhry@tchequimica.com,

- India, Panjab University.
- Hugo David Chirinos Collantes, Dr., chirinos@tchequimica.com, Peru, UNI.
- Carlos E. de Medeiros J., Dr. jeronimo@tchequimica.com, Brasil, PETROBRAS.
- Walter José Peláez, Dr., pelaez@tchequimica.com, Argentina, UNC.
- Rodrigo Brambilla, Dr., brambilla@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Joan Josep Solaz-Portolés, Dr., solaz@tchequimica.com, Espanha, UV.
- Aline Maria dos Santos Teixeira, Me., santos@tchequimica.com, Brasil, UFRJ.
- César Luiz da Silva Guimarães, Me., guimaraes@tchequimica.com, Brasil, IBAMA.
- Daniel Ricardo Arsand, Dr., arsand@tchequimica.com, Brasil, IFFarropilha.
- Paulo Sérgio Souza, Me., souza@tchequimica.com, Brasil, MD.
- Moisés Rômolos Cesário, Me., romolos@tchequimica.com, Brasil, UFRN.
- Danyelle Medeiros de Araújo Moura, Me., moura@tchequimica.com, Brasil, UFRN.
- Gabriel Rubensam, Me., grubensam@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Masurquede de Azevedo Coimbra, Me., coimbra@tchequimica.com, Brasil, Exército Brasileiro.
- Oana-Maria Popa, Me., popa@tchequimica.com, IPN, Romênia.

Periódico Tchê Química

ISSN - 1806-0374 (Print)

ISSN - 1806-9827 (CD-ROM)

ISSN - 2179-0302 (Online)

Divulgação *on-line* em

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

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

<http://www.tchequimica.com>

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

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

* DOAJ (*Directory of Open Access Journals*)

Missão

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

A responsabilidade sobre os artigos é de

exclusividade dos autores.

Correspondências

Rua Anita Garibaldi, 359/603.
Bairro Mon't Serrat. CEP: 90450-001
Porto Alegre – RS. Brasil.
Skype: tchequimica
www.periodico.tchequimica.com
tchequimica@tchequimica.com

Índice

Agenda - 92

Instruções para publicação / Instructions for publications - 93

Notas rápidas/Short reports – 94

Editorial

DE BONI, Luis Alcides Brandini.

GOLDANI, Eduardo.

Página – 6

Artigo / Article

Pereira, F. C.; Lima, F. J. S.; Silva, A. O.

DIAGRAMA MAGNÉTICO PARA O ENSINO DOS NÚMEROS QUÂNTICOS E A DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA

MAGNETIC DIAGRAM FOR THE TEACHING OF QUANTIC NUMBERS AND ELECTRONIC ARRANGEMENT

Página - 15

Artigo / Article

FUNGARO, Denise Alves; BORRELY, Sueli Ivone; HIGA, Marcela

Tchê Química

Tchê Química

REMOVAL OF COLOR FROM INDUSTRIAL EFFLUENTS BY ADSORPTION USING UNMODIFIED AND SURFACTANT-MODIFIED ZEOLITE FROM CYCLONE ASH

REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR ADSORÇÃO USANDO ZEÓLITA DE CINZAS CICLONE NÃO MODIFICADA E MODIFICADA POR SURFACTANTE

Página – 7

Artigo / Article

Ketevan Kapatadze ; Giorgi Begadze; Michael Gverdtsiteli

UFRN

History of Chemistry and Scientific Tourism as a Means to Increase Students Motivation to Learn Chemistry

HISTÓRIA DA QUÍMICA E TURISMO CIENTÍFICO COMO UM MEIO PARA AUMENTAR A MOTIVAÇÃO DE ESTUDANTES PARA APRENDER QUÍMICA

Página - 24

Artigo / Article

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

UFRN

ESTUDOS ESPECTROQUÍMICOS DO ÍON UO_2^{2+} COORDENADO NO ACETATO DE URANILA $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$

SPECTROCHEMICAL STUDIES OF THE ION UO_2^{2+} COORDINATED IN THE URANYL ACETATE $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$

Página - 33

Artigo / Article

Nascimento, J. F. S.; Melo, M. L.; Junior, H. S.; Lima, F. J. S.; Silva, A.O., Pereira, F. C.

UFRN

ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA DO CORANTE VIOLETA DE GENCIANA

SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF THE GENTIAN VIOLET DYE

Página - 54

Artigo / Article

DOS SANTOS, J. S. B. *et al.*

UNINOVAFAP

AVALIAÇÃO DO CONTROLE EXTERNO DE QUALIDADE NOS SETORES DE HEMATOLOGIA, PARASITOLOGIA E URINÁLISE DA CLÍNICA BIOMÉDICA DE UMA IES NO PERÍODO DE 2010 A 2012

EXTERNAL QUALITY CONTROL EVALUATION IN THE HEMATOLOGY, PARASITOLOGY AND URINALYSIS AREAS IN A HIGHER EDUCATION INSTITUTION BIOMEDICAL CLINIC IN THE BETWEEN OCTOBER 2012 TO SEPTEMBER 2012.

Página - 71

Artigo / Article

REIS, Camila Salles dos; CAVALLETT, Luiz Ermindo; ROCHA, José Roberto Caetano da

FAFIPAR

MACRONUTRIENTES NAS ÁGUAS DE IRRIGAÇÃO EM UMA PROPRIEDADE DE PRODUÇÃO ORGÂNICA EM PARANAGUÁ-PR

EMACRONUTRIENTS WATERS OF IRRIGATION ON A PROPERTY OF ORGANIC PRODUCTION IN Paranaguá - PR

Página - 85

Artigo / Article

SERRANO-AROCA, Ángel; SOLAZ-PORTOLÉS, Joan Josep

UCV

ESTUDIO CUALITATIVO DE LOS CONOCIMIENTOS DE LOS ESTUDIANTES ESPAÑOLES DE EDUCACIÓN SECUNDARIA SOBRE POLÍMEROS

A QUALITATIVE STUDY OF HIGH SCHOOL SPANISH STUDENTS' KNOWLEDGE ABOUT POLYMERS

Página - 47

Artigo / Article

DA SILVA, Fernando Nunes; DA CUNHA, Jardel Dantas; BARBOSA, Andréa Francisca Fernandes e DA SILVA, Djalma Ribeiro

UFRN

AVALIAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO NA COLUNA DE PRODUÇÃO EM POÇOS PRODUTORES DE PETRÓLEO E GÁS: ESTUDO DE CASOS

EVOLUTION OF THE COLUMN FOULING PRODUCTION IN WELLS PRODUCING OIL END GAS: CASE STUDY

Página - 64

Artigo / Article

DE BONI, Luis Alcides Brandini¹; CAMANA, Jackson

Micromazza PMP

REMOÇÃO DO CORANTE E RECICLAGEM DA ÁGUA DO EFLUENTE DO ENSAIO DE LÍQUIDO PENETRANTE ATRAVÉS DA ELETROCOAGULAÇÃO E REAÇÃO DE FENTON

REMOVAL OF DYE AND WATER RECYCLING FROM THE WASTEWATER OF THE LIQUID PENETRANT INSPECTION THROUGH THE ELECTROCOAGULATION AND THE FENTON REACTION

Página - 79

Editorial - 2

Os 10 anos

As opiniões expressas neste editorial não representam o ponto de vista coletivo do Periódico Tchê Química ou de seus associados, apenas do autor.

Prof. Dr. Luís A. B. De Boni.

Com esta edição completam-se 10 anos de Periódico Tchê Química. Realmente foi muito tempo. Em dez anos, muitos aspectos de nossas vidas mudam, alguns colegas tiveram filhos, outros casaram e infelizmente outros passaram à outra condição existencial.

Nestes dez anos, tive o prazer de conhecer diversos novos colegas, que foram fundamentais para o funcionamento desta revista. A estes colegas, cuja maioria ainda não conheci pessoalmente, e, talvez jamais se estabeleçam as condições necessárias para que isto ocorra, simplesmente por motivos geográficos, agradeço profundamente seu empenho, sua dedicação, sua atenção, sua sabedoria e sua paciência. Sei que apostar em um projeto como este não foi fácil, mas certamente foi valoroso.

Passados 10 anos é certamente possível refletir e pensar no futuro. É razoável pressupor que talvez a revista não chegue aos 20 anos (*pois inclusive eu fico mais velho a cada dia*), mas como tudo que tem um início tem que ter um fim, acredito que a revista cumpriu seu papel no período em que funcionou e que cumprirá pelo período que funcionará.

Faço votos que os anos vindouros sejam muito melhores que os que passaram, para todos nós. E que 2015 seja um ano marcado pela superação dos Brasileiros frente as dificuldades que batem a nossa porta, como a escassez de recursos hídricos, o risco do colapso energético e do desabastecimento.

Boa sorte a todos e ótimo 2015.

Prof. Dr. Eduardo Goldani.

Este ano o Periódico Tchê Química completa 10 anos. Uma revista que, inicialmente, contava com o empenho de apenas quatro colaboradores que foram justamente os idealizadores desse projeto. Na época, éramos apenas graduandos em Química. Os anos foram passando e, felizmente, tivemos a honra de, pouco a pouco, conseguir agregar mais colaboradores que, na sua maioria, já possuíam cargos expressivos nas instituições que trabalhavam mas que, nem por isso, deixaram de ser humildes e acreditar nesses até então apenas estudantes de Química. Gostaria de

manifestar meu mais profundo agradecimento e reconhecimento para cada colaborador dessa revista. Sem vocês, esse Periódico certamente não teria completado 10 anos de existência. Desde sempre, as dificuldades não foram poucas, mas, mesmo assim, o desejo de manter vivo esse projeto sempre superou qualquer adversidade. Esperamos que continue sendo possível manter essa estrutura e, ainda que humildemente, contribuir com a divulgação científica em âmbito nacional e internacional sem qualquer custo para os pesquisadores. E que venham os próximos 10 anos!



REMOVAL OF COLOR FROM INDUSTRIAL EFFLUENTS BY ADSORPTION USING UNMODIFIED AND SURFACTANT-MODIFIED ZEOLITE FROM CYCLONE ASH



REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR ADSORÇÃO USANDO ZEÓLITA DE CINZAS CICLONE NÃO MODIFICADA E MODIFICADA POR SURFACTANTE

FUNGARO, Denise Alves¹; BORRELY, Sueli Ivone¹; HIGA, Marcela¹

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

* Autor correspondente
e-mail: dfungaro@ipen.br

Received 07 April 2014; received in revised form 18 June 2014; accepted 19 June 2014

ABSTRACT

Treatment of wastewater is one of the biggest problems faced by textile and dyestuff manufacturers. The purpose of the present study was to investigate the suitability of using zeolitic materials as low cost media for removal of color from dye effluents. Zeolite synthesized from cyclone ash (ZCA) was modified with hexadecyltrimethylammonium bromide and the adsorption efficiencies for unmodified and surfactant-modified zeolite (SMZCA) were studied using a batch equilibration method. SMZCA presented higher color removal efficiency than ZCA, removing 60-100% of color for textile effluents and around 39% for effluent of dyestuff manufacturing industry. The effects of dilution on color removal were evaluated. The pH values of the treated effluent were according to the Brazilian legislation. It can be concluded that surfactant modified-zeolite from cyclone ash is a promising low-cost adsorbent for color removal from textile wastewater.

Palavras-chave: *effluent treatment; organozeolite; coal ash; dyes*

RESUMO

O tratamento de águas residuais é um dos maiores problemas enfrentados pelas indústrias têxteis e fabricantes de corantes. O propósito do presente estudo foi investigar a possibilidade de utilizar materiais zeolíticos como um meio de baixo custo para a remoção da cor de efluentes coloridos. Zeólita sintetizada a partir de cinzas ciclone (ZCA) foi modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio e as eficiências de adsorção para a zeólita não modificada e modificada por surfactante (SMZCA) foram estudadas usando o ensaio de equilíbrio em batelada. SMZCA apresentou maior eficiência de remoção da cor do que ZCA removendo de 60-100 % da cor para efluentes têxteis e cerca de 39% para efluente de indústria de fabricação de corante. Os efeitos da diluição na remoção de cor foram avaliados. Os valores de pH do efluente tratado estavam de acordo com a legislação Brasileira. Pode-se concluir que a zeólita de cinzas ciclone de carvão modificada por surfactante é um adsorvente de baixo custo promissor para a remoção da cor das águas residuais da indústria têxtil.

Keywords: *tratamento de efluente; organozeólita; cinzas de carvão; corantes*

INTRODUCTION

The textile industries have great significance in terms of economic contribution as well as employment in Brazil. Brazil is the fifth largest textile producer in the world generating 1.7 million direct jobs. But this sector is a major cause of pollution in water. Textile wastewater usually contains a high concentration of colorants (dyes and pigments), which come from the textile dyeing and printing processes (Bafana and Chakrabarti, 2011; Ventura-Camargo and Marin-Marales, 2013).

Dyes are also used to color the final products of others industries, such as paper and pulp mills, cosmetics, food, leather, rubber, etc.

The extensive use of dyes in different kinds of industries often poses pollution problems in the form of colored wastewater discharged into environmental water bodies.

The removal of color is often more important than the removal of colorless substances which typically contribute more to the overall pollution of the waste stream as measured by the biochemical oxygen demand of the water. Moreover, most of the dyes can cause allergy, dermatitis, skin irritation (Brookstein, 2009) and also provoke cancer (Carneiro *et al.*, 2010) and mutation in humans (Lima *et al.* 2007; Carneiro *et al.*, 2010; Kant, 2012)

Aquatic toxicity of aqueous solution of Reactive Red 198 and Reactive Black 5 was evaluated in an acute toxicity study using *Daphnia similis* as an aquatic experimental animal model and the 48-h EC50 value was 13.6 mg L⁻¹ and 12.9 mg L⁻¹, respectively (Magdalena, 2010; Ferreira, 2011).

Traditional biological systems are not effective in removing color and currently there is no general or economically feasible method for decolorizing waste streams (Singh and Arora, 2011).

Adsorption is one of the most commonly employed methods for the removal of synthetic dyes from aqueous effluents due its simplicity and high efficiency, as well as the availability of a wide range of adsorbents that can be applied. This process transfers the dyes from the aqueous effluent to a solid phase, remarkably decreasing dye bioavailability to live organisms. The

decontaminated effluent can be released to surface water or reutilized in the industrial process (Bafana and Chakrabarti, 2011; Singh and Arora, 2011).

Most commercial systems currently use activated carbons and organic resins as adsorbents to remove the dye in wastewater because of their excellent adsorption abilities. However, these materials are costly and lower-cost adsorbents have been investigated for the removal of pollutants from water. The technical feasibility of various nonconventional low-cost adsorbents for dye removal from contaminated water has been reviewed (Gupta and Suhas, 2009; Gupta *et al.*, 2009; Bhatnagar and Sillanpaa, 2010; Ahmaruzzaman, 2011; Kyzas *et al.*, 2013).

Zeolite synthesized from coal fly ash has been extensively investigated for water treatment, showing high adsorptive capacity for pollutants (Cunico *et al.*, 2011; Magdalena *et al.*, 211; Fungaro *et al.*, 2009, 2010, 2011; Shoumkova, 2011). Coal fly ash is a solid waste generated in large amounts in Brazil and its productive reuse is important.

The surface of zeolites is negatively charged and hydrophilic in nature, so little affinity toward other organic pollutants such as anionic, ionizable and non-ionizable organic chemicals is thus expected. In order to enhance the adsorption capacity of zeolite, the surface of material has been successfully modified using cationic surfactants (Bowman, 2003; Haggerty and Bowman, 1994; Li and Bowman, 1997).

The modified zeolite by hexadecyltrimethylammonium cations was applied to remove dyes from aqueous solutions (Fungaro and Magdalena, 2012, 2014; Fungaro *et al.*, 2013).

This paper investigates color removal from real dye-containing wastewaters using zeolite from fly ash modified with hexadecyltrimethylammonium bromide. It is proposed that cyclone ash be used as raw material for zeolite synthesis. A comparison of the adsorbent before and after modification for the removal of color from samples was performed.

EXPERIMENTAL

2.1. Materials

All the reagents used for experimental studies were of analytical grade. The sample of coal fly ash from cyclone filter (CFA) was obtained from a coal-fired power plant located at Figueira County, in Paraná State, Brazil.

The quaternary ammonium salt hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br, Merck), with molar mass $364.46 \text{ g mol}^{-1}$ and minimum 99% active substance, was used.

The wastewater samples were collected from textile industry (SW1, SW2 and SW3) and dyestuff manufacturing (SW4 and SW5) located in São Paulo, Brazil. All the effluent samples were highly colored. The sampling bottle was cleaned and rinsed carefully with distilled water and then filled with the effluent. The samples were stored at $5 \text{ }^\circ\text{C}$ within one to two hours of sample collection. Samples SW1 and SW3 were collected after biological treatment and sample SW2 was collected after pH correction and without any treatment. Sample SW4 was collected after treatment with photo-Fenton and sample SW5 was collected without any treatment.

2.2. Synthesis of zeolites from fly ash

CFA (30 g) was mixed with 240 mL of $3.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ aqueous NaOH solution in a 300 mL Teflon vessel. This mixture was heated to $100 \text{ }^\circ\text{C}$ in oven for 24 h. After finishing of the process, the suspension was filtered with 4A quantitative filter paper. The zeolite from cyclone fly ash (ZCA) was repeatedly washed with deionized water until the pH of washing water reach ~ 11 and dried at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h (Henmi, 1987). Twenty-five grams of ZCA were mixed with 0.5 L of 9 mmol L^{-1} HDTMA-Br. The mixture of zeolite and HDTMA-Br solution was stirred for 7 h at 120 rpm and $25 \text{ }^\circ\text{C}$. The suspension was filtered and the solid was dried in oven at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h (Fungaro and Borrelly, 2012). The characterizations of the materials have been described in detail in previous paper (Fungaro and Magdalena, 2012; Fungaro *et al.*, 2013a, 2013b).

2.3. Decolorization of dyeing effluent

The adsorption was performed using the batch procedure. Kinetic experiments were carried out by shaking 0.1 g of adsorbents with

10 mL of effluent at room temperature ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) in a shaker operated at 120 rpm for 24 h in glass bottles. The collected samples were then centrifuged. Absorption spectra for the dyeing effluents before and after treatment with zeolite were recorded on a UV/VIS spectrophotometer (Cary 1E – Varian). The maximum absorbance wavelength or the area under the absorbance spectra were utilized to monitor the percentage of the dye mixture removed from the effluents. The solution pH was recorded using a digital precision pH meter (Quimis modelo Q-400 H -versão 1.06).

RESULTS AND DISCUSSION:

3.1. Characterization of materials

Coal fly ash is a fine-grained, powdery particulate material that is carried off in the flue gas and usually collected from the flue gas by means of electrostatic precipitators, baghouses, or mechanical collection devices such as cyclones (Shanthakumar *et al.*, 2008).

The cyclone fly ash is the ash fraction that has been carried through the flue gas channels into the cyclone and precipitated there. Cyclones are low-cost, low-maintenance centrifugal collectors that are typically used to remove particulates in the size range of 10–100 microns.

Cyclone ash samples contained larger particles than fabric filter and electrostatic precipitator ash samples and showed lower cytotoxicity, very little mutagenicity and lower concentrations of trace elements (Mumford and Lewtas, 1984; Depoi *et al.*, 2008).

Table 1 summarizes the concentration of major element contents in the studied cyclone ash sample and some important physicochemical characteristics. The chemical composition was quite similar to others coal ash samples (Fungaro *et al.*, 2013b).

Cyclone ashes are particularly rich in silica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) and ferric oxide (Fe_2O_3). Quantities below 2.5% of K_2O and CaO were also observed.

The pH value indicated that cyclone ash was moderately alkaline in nature. The alkaline cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) combined with carbonates, oxides or hydroxides cause the alkalinity of the ash suspension (Fungaro *et al.*,

2013b). Cyclone ash shows a very low moisture and high conductivity, which is characteristic of samples from Figueira coal-fired power plant.

Loss on ignition (LOI) which represents the unburnt carbon present in coal ash is one of the important parameters for assessing the quality of ash (Wesche, 1991). Carbon has a low density and can absorb significant amounts of water. This means that the maximum dry density and optimum moisture content of ash are influenced by the LOI. Generally, the lower the carbon content and the finer the ash particles, the better prospects for ash utilization, principally in cement-based formulations. Cyclone ash presented an intermediate value of LOI.

Table 1. Physicochemical properties of cyclone ash

Characteristics	Obtained Values
SiO ₂ (wt. %)	40.4
Al ₂ O ₃ (wt. %)	15.2
Fe ₂ O ₃ (wt. %)	10.6
K ₂ O (wt. %)	2.23
CaO (wt. %)	1.60
Others (wt. %)	≤ 0.98
pH in water	8.18
Conductivity (μS·cm ⁻¹)	201
Humidity (%)	1.59
Loss of ignition (%)	8.18
Specific surface area (m ² g ⁻¹)	3.31
Real density (g cm ⁻³)	2.33
CEC* (meq ·g ⁻¹)	0.0791

(*)Cation exchange capacity

The particle size distribution is an important parameter not only for coal ash utilization, but for health risk assessment, as well. The cumulative distribution of cyclone fly ash particles was determined by laser granulometric analysis and showed the following values for d₁₀, d₅₀ and d₉₀: 13.6, 43.6 and 174.8 μm, respectively.

The mineralogical composition of ashes as a rule is very complicated and depends on parent coals petrography, as well as the boiler type, combustion temperature, the rate of cooling etc.

The identification of corresponding crystalline and mineralogical characteristics of materials from powder X-ray diffraction patterns

were made by comparing the diffraction data against a database provided by "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" and "International Centre for Diffraction Data" (not shown). The common crystalline phases identified in CFA and zeolitic materials are quartz (ICDD 001-0649) and mullite (ICDD 002-0430). The XRD analyses of zeolitic materials showed that hydroxysodalite (ICDD 00-011-0401) was the major zeolitic phase.

The structural parameters of SMZCA are very close to that of corresponding unmodified zeolite ZCA which indicate that the crystalline nature of the zeolitic material remained intact after required chemical treatment with HDTMA molecules and heating treatment for drying.

3.2. Analysis of Color Removal Efficiency

Color removal efficiency was analyzed by measuring the presence of color in untreated effluents and effluents treated with ZCA and SMZCA. The color removal values are reported in Table 2.

Absorption spectra in the visible region of the effluents before and after treatment with adsorbents were shown in Figs. 1 and 2.

Table 2. Percentage of color removal from dye effluents

Sample	Color Removal (%)	
	ZCA	SMZCA
SW1	13.2	100
SW2	61.2	100
SW3	21.0	59.7
SW4	0	38.5
SW5	0	39.9

According to the experimental results, it was obvious that SMZCA, with complete adsorption for samples SW1 and SW2, was the most effective adsorbent with the percentages color removal range from 39 to 100%.

As expected, non-modified zeolite (ZCA) had quite low efficiency for color removal from effluents with adsorption efficiencies between 13 and 61% for textile effluent and there was no removal for effluents from the dyestuff manufacturing.

Zeolites have almost no affinity for anions or non-polar organics. By treating the zeolite with the cationic surfactant HDTMA, an organic

coating is created on the external zeolite surfaces. The surfaces of organically modified zeolite have hydrophobic properties. Anions are retained on the modified zeolite via anion exchange, while non-polar organic molecules partition into the surfactant coating (Bowman, 2003).

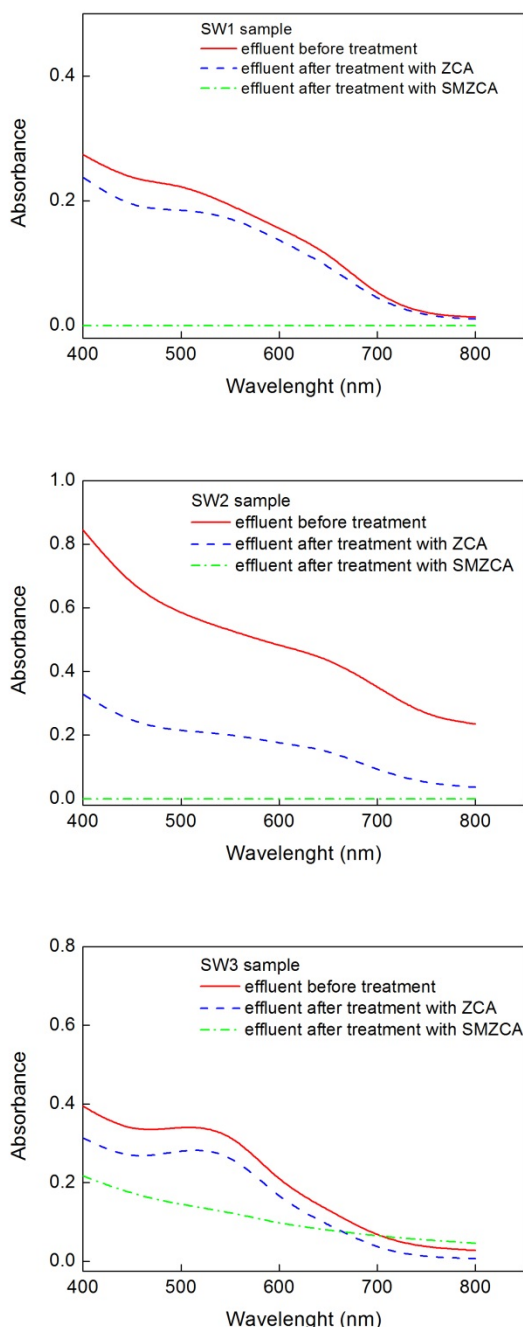


Figure 1. Absorption spectra in the visible region of the effluents from the textile industry before and after treatment with ZCA and SMZCA

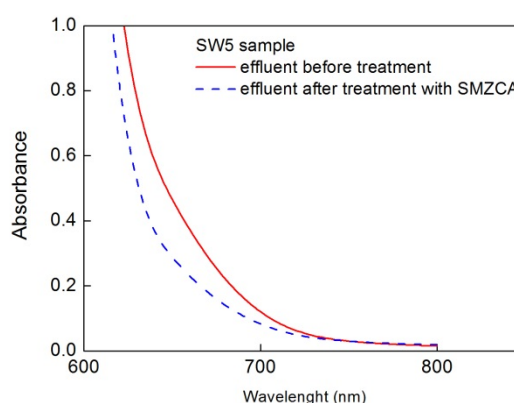
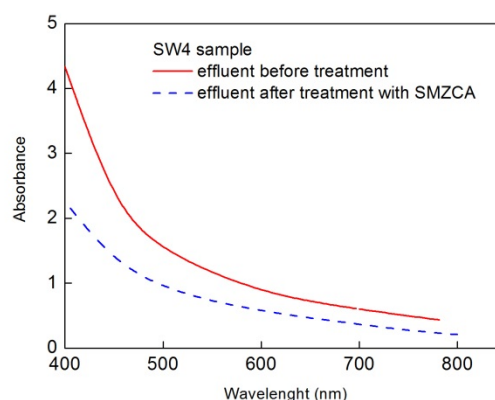


Figure 2. Absorption spectra in the visible region of the effluents from the dyestuff manufacturing before and after treatment with SMZCA

Previous studies have shown that the surfactant concentration affects the adsorptive properties of the modified zeolite (Torabian *et al.*, 2010; Ghadiri *et al.*, 2010; Lin *et al.*, 2011; Fungaro and Magdalena, 2012).

The experimental data showed that zeolite from fly ash modified with initial concentration of $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ of surfactant presented optimal loading for color removal from textile effluents.

The theoretical critical micelle concentration (CMC) of HDTMA-Br is about 0.9 mmol L^{-1} (Li and Bowman, 1997) and the initial concentration used in this study exceeds the critical micelle concentration of the surfactant. It is therefore envisaged that these micelles attach as such to the external surface and then rearrange to form a patchy mono-layer and/or bi-layers that tends to impart anionic exchange and hydrophobic characteristics to the adsorbent (Fungaro and Borrelly, 2012; Guan *et al.*, 2010;

Li, 1999; Li and Bowman, 1998; Rozi *et al.*, 2019).

Figure 3 show a photograph of the effluents from the textile industry before and after treatment with SMZCA.

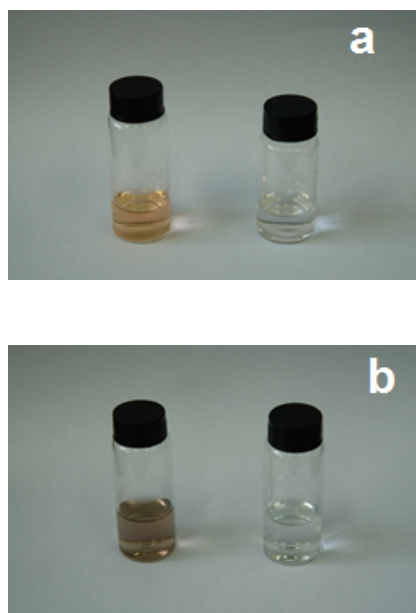


Figure 3. Photographs of SW1 (a) and SW2 (b) effluent samples before and after treatment with SMZCA. Left: Dark color contaminated effluent before treatment. Right: Crystal clear reusable water after the treatment.

The results show that in the case of decolorization of wastewater samples collected from dyestuff manufacturing, the zeolite should have been modified by HDTMA at surfactant concentrations higher than $9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ because usually increasing the surfactant loading on the zeolites resulted in an increase in efficiency adsorption.

Fixed-bed column study was conducted to find out the effectiveness of natural zeolite modified with hexadecyltrimethylammonium bromide for color removal from real textile wastewater. Taguchi method was applied as an experimental design to determine optimum conditions for color removal. Optimum modification conditions of natural zeolite were found as lower values of surfactant concentration (1 g L^{-1}) and flow rate (0.015 L min^{-1}), textile flow rate = 0.025 L min^{-1} and bed height = 50 cm for higher color removal (Ozdemir *et al.*, 2009; Engin *et al.*, 2008).

The wastewater from dyestuff manufacturing contained a high color concentration. Therefore, the effect of dilution on color removal of samples SW4 and SW5 was studied. The dilution of wastewater samples was carried out because adsorption is suitable for tertiary step to further treat the remaining pollutants in wastewater where adsorbate concentration is not high to meet the environmental standards.

Wastewater samples SW4 and SW5 were diluted to 50%, 75% and 95% with deionized water, thus, lower color intensities were obtained. The percentage of color removal for original wastewater and diluted wastewaters were presented in Table 3. The removal efficiency of two effluents increased significantly as the degree of wastewater dilution increased. The color removal efficiency increased from 38.5% to 100% and 40% to 100% for SW4 and SW5, respectively. The complete color removal was only effective with a 95% dilution of the original sample. This fact indicated that adsorption onto modified-zeolite from fly ash may be included at the end of dye treatment processes as a fail-safe mechanism. This will prevent the release of untreated dyes or toxic degradation intermediates into the environment.

Table 3. Decolorization Reduction in 0, 50, 75 and 95% diluted effluent after treatment with SMZCA

Sample	Dilution (%)	Color removal (%)
SW4	0	38.5
	50	74.0
	75	87.0
	95	100
SW5	0	40.0
	50	82.0
	75	86.0
	95	100

An investigation demonstrated that acute toxicological studies with *Daphnia Similis* done with the wastewater obtained after the treatment with coal fly ash and zeolite from fly ash for reactive dyes removal caused 100% organisms death when the adsorbent used was coal fly ash. When the zeolite from fly ash was the adsorbent and the treated water was neutralized (pH of

about 7) acute toxicological demonstrated that the toxicity was eliminated (Magdalena, 2010; Ferreira, 2011).

Acute toxicity using *D. Similis* and *V. Fischeri* was determined for methylene blue solutions before and after treatment with zeolite synthesized from fly ash. Both lived-organisms evidenced that the proposed treatment resulted in a less toxic liquid residue (Fungaro *et al.*, 2010).

After treatment, final pH values of wastewater were determined. The pH is one of the most important operational water quality parameters (Benerji, 1993). Table 4 indicates that initial pH of effluents was in the range of 2 - 8. After treatment with SMZCA, the pH of samples SW1 to SW4 was found to increase, but the pH of sample SW5 remained unchanged even after treatment. The final pH value of the effluents after treatment was according the established limits recommended by the Brazilian Water Quality Legislation for effluent discharge (CONAMA 430/2011). The careful attention should be given to pH control at all the stages of water treatment to ensure the satisfactory water classification and disinfections.

Table 4. pH of wastewater samples before and after treatment with SMZCA

Sample	pH	
	Initial	Final
SW1	7.2	8.5
SW2	7.4	8.7
SW3	8.3	8.8
SW4	2.0	5.0
SW5	5.2	5.2

CONCLUSION:

Zeolite was synthesized from cyclone ash (ZCA) and modified with the surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide. The zeolitic materials were examined for the removal of color from real dye effluents. Although ZCA showed low performance, the adsorption by surfactant-modified zeolite (SMZCA) was high.

The wastewater treatment employed SMZCA showed high color removal efficiency for textile wastewater with performance in the range 60-100% within an acceptable pH. In contrast, SMZCA presented low performance for color

removal (~39%) from dyestuff manufacturing wastewaters. Decolorization was more efficient at greater dilutions as compared to more concentrated dilutions. So, treatment to decolorize complex dyestuff wastewaters from dyestuff manufacturing must be a combination of methods involving adsorption onto organozeolite as a possible post-treatment.

As a result, organozeolite from cyclone fly can be used satisfactorily for the bleaching of textile materials. Moreover, the wastewater after treatment may be used as non-potable water reuse.

ACKNOWLEDGEMENT:

The authors are grateful to Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for financial support and to Carbonífera do Cambuí (Figueira Power Plant) for providing cyclone fly ash samples for this study.

REFERENCES:

- Ahmaruzzaman, M. *Adv. Colloid and Interface Sci.* **2011**, 166, 36.
- Bafana, A.; Saravana Devi, S.; Chakrabarti, T. *Environ. Ver.* **2011**, 19, 350.
- Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. *Chem. Eng. J.* **2010**, 157, 277.
- Banerji, K.S. *Environmental Chemistry*, Prentice Hall of India: New Delhi, 1993.
- Brookstein, D.S. *Dermatol. Clin.* **2009**, 27, 309.
- Carneiro, P. A.; Umbuzeiro, G. A.; Oliveira, D. P.; Zanoni M.V. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 174, 694.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolution 430, Brazil Ministério do Meio Ambiente, MMA, 2011, <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol lanceflue30e31mar11.pdf>.
- Cunico, P.; Fungaro, D. A.; Magdalena, C. P. *Tche Química* **2011**, 8, 17.
- Depoi, F. S.; Pozebon, D.; Kalkreuth, W. D. *Int. J. Coal Geol.* **2008**, 76, 227.
- Engin, A. B.; Özdemir, Ö.; Turan, M.; Turan, A. Z. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 159, 348.
- Ferreira, C. P. *Dissertation*, Nuclear and Energy Research Institute, Brazil, 2011.

- (in Portuguese with English abstract)
12. Fungaro, D. A.; Bruno, M., Grosche, L. C. *Desalin. Water Treat.* **2009**, 2, 231.
 13. Fungaro, D. A.; Grosche, L. C.; Pinheiro, A. S.; Izidoro, J. C. Borrely, S. I. *Orbital* **2010**, 2, 235.
 14. Fungaro, D.A.; Yamaura, M.; Carvalho, T.E.M. *J. At. Mol. Sci.* **2011**, 2, 305.
 15. Fungaro, D. A.; Magdalena, C. P. *Int. J. of Chem. Environ. Eng. Sci.* **2012**, 3, 74
 16. Fungaro, D. A.; Borrely, S. I.; Carvalho, T. E. M. *Am. J. Environ. Prot.* **2013a**, 1, 1.
 17. Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C.; Santos, F. S.; Wang, S. In *Coal Fly Ash from Brazilian Power Plants: Chemical and Physical Properties and Leaching Characteristics*; Sarker, P. K. ed.; Nova Science Publishers: Hauppauge, N.Y., 2013b.
 18. Fungaro, D. A.; Magdalena, C. P. *Environment and Ecology Research* **2014**, 2, 97.
 19. Fungaro, D. A.; Borrely, S. I. *Ceram.* **2012**, 58, 77.
 20. Ghadiri, S. K.; Nabizadeh, R.; Mahvi, A. H.; Nasserli, S.; Kazemian, H.; Mesdaghnia, A. R.; Nazmara, Sh. *Iranian J. Environ. Health Sci. Engineer.* **2010**, 7, 241.
 21. Guan, H.; Bestland, E.; Zhu, C.; Zhu, H.; Albertsdottir, D.; Hutson, J.; Simmons, C.T.; Ginic-Markovic, M.; Tao, X.; Ellis, A.V. *J. Hazard Mater.* **2010**, 183, 616.
 22. Gupta V. K.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro-Carrot, M. M. L.; Suhas. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2009a**, 39, 783.
 23. Gupta, V. K.; Suhas *J. Environ. Manage.* **2009b**, 90, 2313.
 24. Henmi, T. *Clay Sci.* **1987**, 6, 277.
 25. Kant, R. *Natural Science* **2012**, 4, 22.
 26. Kyzas, G. Z.; Fu, J.; Matis, K.A. *Materials* **2013**, 6, 5131.
 27. Lima, R. O. A.; Bazo, A. P.; Salvadori, D. M. F.; Rech, C. M.; Oliveira, D. P.; Umbuzeiro, G. A. *Mutat. Resenet. Toxicol. Environ. Mutagen.* **2007** 626, 53.
 28. Magdalena, C.P., *Dissertation*, Nuclear and Energy Research Institute, Brazil, 2010. (in Portuguese with English abstract).
 29. Magdalena, C. P.; Fungaro, D. A.; Cunico, P. *Tché Química* **2011**, 9, 48.
 30. Mumford, J. L.; Lewtas, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1984**, 18, 765.
 31. Ozdemir, O.; Turan, M.; Turan, A. Z.; Faki, A.; Engin, A. B. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 166, 647.
 32. Rozic, M.; Sipusic, D. I.; Sekovanic, L.; Miljanic, S.; Curkovic, L.; Hrenovic, J. *J. Colloid Interface Sc.* **2009**, 331, 295.
 33. Shanthakumar, S.; Singh, D.N.; Phadke, R. C. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**
 34. . Sharma, N.; Tiwari, D. P.; Singh, S. K. *Int. J. Sci. Eng. Res.* **2012**, 3, 1.
 35. Shoumkova, A. *Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials. Special Issue on Global Fresh Water Shortage* **2011**, 2, 10.
 36. Singh, K.; Arora, S. *Crit. Revs. Environ. Sci.* **2011**, 41 807.
 37. Torabian, A.; Kazemian, H.; Seifi, L.; Bidhendi, G. N.; Azimi, A. A.; Ghadiri, S. K. *Clean-Soil Air Water* **2010**, 38, 77.
 38. Ventura-Camargo, B.; Marin-Marales, M. A. *Ind. Sci. Technol.* **2013**, 2, 85.
 39. Wesche, K. *Fly Ash in Concrete: Properties and Performance. Report of Technical Committee 67-FAB, use of fly ash in building*, Chapman & Hall, New York, 1991.



DIAGRAMA MAGNÉTICO PARA O ENSINO DOS NÚMEROS QUÂNTICOS E A DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA



MAGNETIC DIAGRAM FOR THE TEACHING OF QUANTIC NUMBERS AND ELECTRONIC ARRANGEMENT

Pereira*, F. C.; Lima, F. J. S.; Silva, A. O.

Instituto de Química – Centro de Ciências Exatas e da Terra
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.
CP 1524, CEP: 59072-970.
Natal – RN, Brasil.

*Autor correspondente:
e-mail: claudece@ufrnet.br

Received 03 July 2014; received in revised form 01 August 2014; accepted 02 August 2014

RESUMO

O presente trabalho descreve a construção de um diagrama magnético, para o ensino dos números quânticos e a distribuição eletrônica convencional, ao nível do ensino médio. O emprego de pequenos pedaços de peças de imã permite a representação dos elétrons, o que possibilita trabalhar todos os elementos químicos da tabela periódica oficial, facilitando uma exposição clara, e aprimorando a compreensão dos alunos sobre a disposição eletrônica em cada átomo de uma forma dinâmica. A breve visualização de cada elétron possibilita trabalhar o número atômico (Z), o período e a família para cada elemento, além do nível e do subnível de energia.

Palavras-chave: *diagrama magnético, números quânticos, distribuição eletrônica.*

ABSTRACT

This paper describes the construction of a magnetic diagram, for the purpose of teaching quantic numbers and for conventional electronic arrangement, at the level of the medium teaching. The use of small pieces of magnet allows the representation of electrons, which enables us to work all the chemical elements of the periodic table, making a clear display easier, and improving the student's understanding, about electronic arrangement in each atom in a dynamic way. The brief visualization of each electron enables us to work the atomic number (Z), the period and family of each element, as well as the energy level and sub-level.

Keywords: magnetic diagram, quantic numbers, electronic arrangement.

INTRODUÇÃO

O atual modelo da estrutura atômica tem sido lentamente construído, a partir de contribuições isoladas de diferentes linhas de raciocínio, cuja iniciativa, remota do início do século XX. Dentre uma gama de trabalhos de grande relevância destacam-se os esforços pioneiros de Ernest Rutherford (1871 – 1937) e colaboradores. O escopo preliminar deste estudo desejava inferir, se a proposta inicial de Joseph John Thomson (1856-1940), condizia com a realidade. (Mahan e Myers, 1995, Rozenberg, 2002). Os resultados dos trabalhos de Rutherford foram empregados pelo físico dinamarquês Niels Henrik David Bohr (1885 – 1962), que, conhecendo previamente os trabalhos de Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858 – 1947), sobre a interação da energia radiante com a matéria, e o efeito fotoelétrico observado por Albert Einstein (1879 – 1955), inicia seus estudos voltados para definir o sistema eletrônico proposto por Rutherford.

Neste período, Johann Jakob Balmer (1825 – 1898), Theodore Lyman (1874 – 1954), Louis Karl Heinrich Friedrich Paschen (1865 – 1947) e outros, já haviam observado raias espectrais nas regiões do ultra-violeta e no infravermelho no átomo de hidrogênio. Surgem, assim, as primeiras considerações quânticas que deverão reger as futuras inferências atômicas (Pimentel, 1981).

Em 1913, Bohr apresenta a comunidade científica, o primeiro modelo atômico físico-matemático de sucesso na época, tomando como base o modelo atômico de Rutherford. Usando a teoria quântica clássica de Planck, o efeito fotoelétrico de Einstein, as equações de Coulomb e um conjunto de postulados, representa o átomo, como sendo um sistema semelhante ao sistema planetário, no qual, sob a atração do núcleo, situado no centro, orbitavam os elétrons, em trajetórias circulares, com raio e velocidades bem definidas (Lee, 2000).

A teoria correntemente aceita, que explica o comportamento dos elétrons em torno de um núcleo, é a chamada mecânica ondulatória, que tem as suas raízes nas hipóteses de Louis-Victor-Pierre-Raymond (Louis de Broglie) (1892 – 1987). De acordo com este pesquisador, certas

propriedades da luz, tais como a sua dispersão em um prisma, pode ser compreendida pela idéia de que a mesma viaja em ondas. Outra, como o efeito fotoelétrico, indica que a luz é constituída de partículas chamadas de fótons. A conciliação destas duas imagens originou o conceito de “onda de matéria” ou princípio da dualidade. A física Newtoniana está relacionada, principalmente, à natureza corpuscular da matéria; a natureza ondulatória tornar-se-ia significativa, somente no caso de uma partícula. Nasce, então, a mecânica quântica ondulatória. (O’Connor, 1977; Quagliano e Vallarino, 1973; Garritz e Chamizzo, 2002; Brady e Humiston, 1982)

A mecânica quântica mostra que o movimento de um elétron é descrito por um número quântico principal (n), capaz de identificar o estado de energia de um dado elétron. Este número assume valores inteiros e crescentes, denotando que, à medida que este aumenta, maior será o nível energético deste elétron. Convencionalmente, estes valores seguem uma seqüência que se inicia em um e vai até sete (O’Connor, 1977).

Posteriormente, Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868 – 1951), estende o modelo de Bohr a outros átomos maiores que o hidrogênio, e aplica uma nova teoria, introduzindo as órbitas elípticas. De acordo com Sommerfeld, a única trajetória circular que o elétron poderia descrever seria àquela mais próxima ao núcleo. Em seguida, as demais órbitas eletrônicas tenderiam a apresentar uma configuração na forma de uma elipse, na qual, em um dado momento, os níveis de energia poderiam apresentar sobreposição. Assim, para caracterizar o estado de um elétron em um átomo, foi necessária a inserção de um novo parâmetro, o qual foi chamado de número quântico secundário (l). Este novo item descreveria o subnível de energia eletrônico. Posteriormente, este número quântico foi associado às raias espectrais, previamente conhecidas, e denominadas como: *sharp*, *principal*, *diffuse* e *fundamental* (s, p, d, f). Este parâmetro descreveria a forma, que uma dada orbita deveria assumir, e lhes foram conferidos valores arbitrários de 0, 1, 2 e 3, respectivamente. Em seguida, George Johnstone Stoney (1826 - 1911), propôs que cada um destes subníveis energéticos, poderia ser

ocupado por um número máximo de elétrons onde, o subnível “s” seria preenchido com 2 elétrons; o “p” com 6; o “d” com 10 e o “f” com 14 elétrons (Garritz e Chamizzo, 2002; Brady e Humiston, 1982).

O modelo acima descrito pressupõe que a situação de um elétron em um átomo, pode ser definida somente por estes dois números quânticos; o que caracteriza o nível energético e àquele que descreve a configuração espacial do orbital, este compreendido atualmente, como uma região de distribuição de probabilidades de se localizar um determinado elétron em um átomo, nível ou subnível particular (Brady e Humiston, 1982; Mahan e Myers, 1995; Lee, 2000; Huheey *et al.*, 1993). Contudo, seria necessário inserir outros itens quânticos, que possibilitassem identificar a orientação das órbitas eletrônicas no espaço. O conhecimento prévio sobre os efeitos Zeeman e o Stark, permitiu o surgimento de uma nova proposta denominada de modelo vetorial, que admite a necessidade da criação de dois outros parâmetros quânticos, chamados de número quântico magnético (m_l ou l) e o número quântico magnético de spin (m_s ou s) (Mahan e Myers, 1995).

O número quântico magnético (l) especifica que cada subnível energético é composto de um ou mais orbitais. Um orbital dentro de um subnível particular é caracterizado por seu valor de (l), que serve para determinar sua orientação e geometria no espaço, em relação aos demais orbitais. Os valores que este número quântico pode assumir variam de $-l$ a $+l$. Assim, quando $l=0$, existe somente uma órbita no subnível “s”; para $l=1$ são possíveis três órbitas no subnível “p”; cinco para o subnível “d” e sete para a subnível “f” (Masterton *et al.*, 1990).

Faltava somente caracterizar a rotação do elétron em torno de seu próprio eixo. A ideia do spin foi proposta em 1926 por George Eugene Uhlenbeck (1900 – 1988) e colegas. Uma partícula carregada em rotação comporta-se como um pequeno ímã; por esta razão, que o elétron apresenta um momento angular de “spin”. Este último número quântico foi designado pela letra “s” ou “ m_s ” e pode assumir valores de $\pm 1/2$, que descreveria o sentido da rotação deste elétron (Masterton *et al.*, 1990).

Outras considerações, sobre os quatro números quânticos, foram formuladas por Wolfgang Ernst Pauli (1900 – 1958) que, de forma resumida, propôs: “em um átomo qualquer não pode existir dois elétrons no mesmo estado quântico”; enquanto Friedrich Hermann Hund (1896 - 1997) completou outras exigências efetuando seu postulado primaz: “no preenchimento dos orbitais de energia equivalente, a localização dos elétrons se realiza de modo que o número de elétrons solitários com spins paralelos seja a maior possível” (Mahan e Myers, 1995; Pimentel, 1981).

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um painel magnético para emprego em sala de aula no ensino médio, cuja finalidade, é facilitar o estudo da distribuição eletrônica; levando em consideração os níveis e os subníveis de energia de cada elétron, existente em um átomo qualquer. Possibilitar uma visão imediata sobre a disposição eletrônica de qualquer elemento químico, além fornecer a sua localização na tabela periódica, bem como facilitar a rápida identificação dos quatro números quânticos de um elétron em um elemento químico objeto de estudo.

DESENVOLVIMENTO OU MÉTODO

A construção de um diagrama com propriedades magnéticas

O estudo dos números quânticos, bem como o modelo clássico para a distribuição eletrônica, segundo os níveis energéticos pode ser conduzido pela construção de um painel com as dimensões de 1,0 x 0,9 m, semelhante a um “banner”, comumente usado para exposição de trabalhos em congressos e eventos científicos, podendo ser perfeitamente utilizado em sala de aula para explanação. O diagrama empregado para a realização deste trabalho é mostrado na Figura 1. Após a impressão do painel é possível efetuar a aplicação de uma manta magnética em seu verso, capaz de dotá-lo com tal propriedade. Para a representação e movimentação dos elétrons sobre o diagrama, sugere-se o emprego de pequenos pedaços, do mesmo tipo da manta utilizada para a construção do painel magnetizado. Desta forma, é possível a colocação e remoção dos elétrons em breves

tempos de exposição de uma idéia. Na Tabela 1 é mostrada a distribuição eletrônica dos elementos (naturais e/ou artificiais), já conhecidos pelo homem, por níveis de energia n (K, L, M, N, O, P, Q), que se inicia com o Hidrogênio (${}^1\text{H}$), e se estende até o Ununoctium (${}_{118}\text{Uno}$). Este último, por cerca de 40 ou 50 anos atrás, foi considerado um elemento alvo de muita procura, por sua perspectiva teórica de rara curiosidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O diagrama e os subníveis de energia

O diagrama mostrado na Figura 1 foi construído a partir do arranjo dos subníveis de energia, ou seja, com o emprego do número quântico secundário (l). Esta distribuição foi realizada de acordo com a capacidade eletrônica de cada orbital, iniciando no nível mais próximo ao núcleo atômico (nível $K=1$), até àquele mais distante (nível $Q=7$). Este arranjo pode ser obtido pela ocupação eletrônica, conforme os dados apresentados na Tabela 1. Assim, para um melhor acompanhamento desta disposição, foram inseridos os respectivos números atômicos (Z), de todos os elementos da tabela periódica (TP), em conformidade com a respectiva distribuição dos elétrons para qualquer um destes elementos.

O manuseio deste diagrama é de fácil compreensão, e si processa de uma forma extremamente rápida. Por exemplo, caso seja de interesse obter o conjunto dos números quânticos, que representa o elétron residente na posição 14; este pode ser facilmente identificado através de uma breve consulta a sua posição, sem que haja a necessidade de se efetuar a construção prévia da sequência energética atualmente em uso. Assim, os números quânticos que representam este elétron, são: $n=3$; $l=1$; $m=0$ e $s=+1/2$. Para átomos que apresentam uma maior complexidade, ou seja, aquele de Z mais elevado, a presente proposta facilita uma imediata obtenção do conjunto dos números quânticos para qualquer elemento. Por exemplo, o elemento químico identificado pelo $Z=72$, apresenta, para seu elétron mais energético, o seguinte conjunto quântico: $n=6$, $l=2$, $m=-1$ e $s=+1/2$. Este raciocínio é extensivo a

qualquer elétron, de qualquer elemento químico da TP oficial.

O diagrama apresentado foi construído de acordo com o princípio de *aufbau*, ou princípio da construção progressiva, onde os elétrons são dispostos segundo os seus subníveis de energia (Brady e Humiston, 1982; Huheey *et al.*, 1993). A ordenação desta seqüência pode ser representada da seguinte forma: $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $4s^2$, $3d^{10}$, $4p^6$, $5s^2$, $4d^{10}$, $5p^6$, $6s^2$, $4f^{14}$, $5d^{10}$, $6p^6$, $7s^2$, $5f^{14}$, $6d^{10}$ e $7p^6$, e satisfaz a seqüência energética ao nível de ensino médio. Assim, o emprego do presente diagrama, para demonstração em sala de aula, permite uma fácil obtenção da ordem energética, sem a necessidade da montagem da sequência mnemônica atualmente em uso.

O diagrama e os níveis energéticos

O maior sucesso, no emprego da presente proposta, reside no fato de uma compreensão lógica e clara, quanto à distribuição eletrônica em relação aos níveis de energia. De acordo com a Tabela 1, a capacidade física para cada nível de energia, é especificada por uma quantidade eletrônica previamente estabelecida (Brady e Humiston, 1982). Assim, parece fácil efetuar esta distribuição, quando este trabalho envolve os elementos chamados "representativos" (elementos dos blocos "s" e "p"). Todavia, é notória a dificuldade de compreensão, quando esta atividade envolve os elementos de transição (bloco "d" da TP), os metais das séries dos lantanídeos e dos actinídeos (bloco "f"), bem como os elementos do bloco representativo, cujo Z é maior que 30. Esta dificuldade é aparentemente motivada, devido ao fato de um dado nível energético, comportar todos os elétrons remanescentes de uma distribuição. Porém, é preciso atentar que, estes elétrons devem ser distribuídos, não somente para atender uma exigência numérica, mas também, contemplar o número de níveis de energia e as lacunas eletrônicas existentes em um átomo, objeto de estudo. Um exemplo clássico envolve a distribuição, para os metais ditos de transição e os de transição interna. Tomando como referência, por exemplo, o ${}_{25}\text{Mn}$, a sua respectiva distribuição poderia ser: $K=2$, $L=8$, $M=15$, uma vez que o nível de energia "M"

comporta até 18 elétrons. Todavia, este e todos os demais elementos desta primeira série de transição, possuem quatro níveis de energia e não três. Assim sendo, a distribuição eletrônica real para este metal será: K=2, L=8, M=13, N=2. O estudante poderia questionar: por que não K=2, L=8, M=8 e N=7 uma vez que, para o elemento químico ${}_{20}\text{Ca}$, antecessor da série, a sua distribuição levou a seguinte configuração: K=2, L=8, M=8, N=2? Por que então, para a camada "M" do elemento Ca, esta restou com oito elétrons, enquanto para o Mn, a mesma apresenta 13 elétrons, embora possam ser alojados até 18 elétrons neste nível? Esta interrogação parece mais acentuada, quando se aprofunda o estudo eletrônico de átomos mais pesados da TP. A Tabela 1 mostra a distribuição para os elementos químicos com $Z \leq 118$.

A utilização do diagrama proposto elucidada, com propriedades, as características eletrônicas dos átomos que apresentam esta dificuldade de compreensão. Tomando como exemplo o ${}_{25}\text{Mn}$, anteriormente discutido, é notório que a distribuição de seus elétrons obedece a uma seqüência lógica. Iniciando esta operação, o estudante seria conduzido a seguinte ordem: o nível "K" aloja 2 elétrons; o nível "L" receberá 8 elétrons; no nível "M", que poderia receber 18 elétrons, porém será ocupado somente com 8 elétrons iniciais sendo, os remanescentes, lançados para o nível seguinte. Ora, para alcançar o orbital "d" referente ao nível "M", será necessário ocupar, preliminarmente, o orbital "s" referente ao nível "N". Assim, para o nível "N", este restará com 2 elétrons e os 5 remanescentes seriam distribuídos no orbital "d". Todavia, este orbital (d) pertence ao nível de energia "M". Desta forma, a configuração final para este átomo será: K=2, L=8, M(8+5)=13 e N=2, o que totaliza os 25 elétrons. Este comportamento se estende a todos os demais metais de transição da TP, o qual é facilmente explicável e compreensível, quando se emprega a distribuição usando o diagrama proposto.

Complicações mais freqüentes são observadas nas séries dos lantanídeos e dos actinídeos. Tomando como elemento o ${}_{68}\text{Er}$, poderia se esperar a seguinte distribuição: K=2, L=8, M=18, N=32, O=8. Não obstante, esta configuração não é coerente, uma vez que este

elemento apresenta seis níveis de energia e não cinco. Assim, poder-se-ia novamente, formular, outra seqüência, que contemplasse esta exigência: K=2, L=8, M=18, N=32, O=6, P=2. Embora o nível de energia "O" esteja capacitado a condicionar até 32 elétrons, esta ordem também não condiz com a realidade. A formulação correta para esta distribuição será: K=2, L=8, M=18, N(2+6+10+12)=30, O(2+6)=8 e P=2. O presente diagrama torna muito mais aceitável, uma distribuição na qual o educando possa acompanhar a disposição eletrônica em átomos mais complexos. A série dos actinídeos apresenta a mesma sistemática.

A Tabela 1 mostra, de forma clara e sem ambigüidades, a distribuição eletrônica de quase todos os elementos químicos conhecidos. Efetuando uma consulta a estas informações é possível constatar, uma distribuição eletrônica bem comportada, para a seqüência que se inicia com o ${}_{1}\text{H}$ e estende-se até o ${}_{20}\text{Ca}$. A partir do ${}_{21}\text{Sc}$, inicia-se a primeira série dos metais de transição na qual, a última camada energética, é mantida com o mesmo número de elétrons ($2e^-$) e, toda e qualquer posterior variação, ocorre no penúltimo nível, com o objetivo de alojar os 18 elétrons que esta camada suporta; é o que ocorre para o elemento ${}_{30}\text{Zn}$. A partir deste ponto, esta coluna permanece invariável, com futuras inserções ocorrendo no próximo nível. Este comportamento volta a se repetir no nível seguinte, a partir do ${}_{39}\text{Y}$ se estendendo ao ${}_{48}\text{Cd}$. Porém, esta camada energética está capacitada a receber até 32 elétrons. Ocorre, que a inclusão de outros elétrons, a partir do elemento ${}_{48}\text{Cd}$ é realizada no nível "O", o qual finda no gás nobre ${}_{54}\text{Xe}$. A partir do Xe, os elementos seguintes são detentores da sexta camada eletrônica, responsável pela acomodação dos últimos elétrons; é o que se observa para os metais ${}_{55}\text{Cs}$ e ${}_{56}\text{Ba}$. A partir deste ponto, inicia-se a seqüência das terras raras, que começa com o ${}_{57}\text{La}$ até ${}_{70}\text{Yb}$, responsáveis pela completa ocupação do 4º nível eletrônico. Uma vez realizada esta operação, as próximas inclusões ocorrem no 5º nível, percorrendo a mesma trajetória a fim de alcançar a série dos actinídeos.

A relação entre os números quânticos, os

níveis de energia e a tabela periódica

Outra aplicação, de igual relevância na utilização do diagrama proposto, reside no fato de que é possível identificar facilmente o período e a família a que pertence um dado elemento na TP. Por exemplo, o elemento químico que apresenta o $Z=31$, o mesmo encontra-se inserido em um orbital "p", no 4º período, e na 13ª coluna da TP. Para se chegar a esta conclusão, basta constatar que este número está posicionado no 4º nível de energia (nível $N=4$) e, somando todos os elétrons pertencentes ou sobrepostos a este nível ($s^2+d^{10}+p^1$), chega-se a um valor de 13. Assim, a família que este elemento pertence na TP é a 13ª. Desta forma, todos os elementos químicos podem ser facilmente localizados, em seus períodos e colunas, sem a necessidade de fórmulas especiais, tais como aquelas que determinam $(n+1)$ ou $(n+2)$ para os elementos de transição e os de transição interna, respectivamente.

A utilização do presente diagrama possibilita a realização do mesmo estudo, porém, com o emprego dos níveis de energia para o endereçamento de qualquer elemento na TP. Por exemplo, para o ${}_{35}\text{Br}$, sua distribuição levaria a seguinte ordem: $K=2$, $L=8$, $M=18$ e $N=7$. O mesmo está localizado no 4º período da TP, uma vez que apresenta 4 níveis de energia. Para encontrar a família, será necessário efetuar o seguinte cálculo: o nível "M" é detentor de 18 elétrons; destes, deve-se deixar 8 neste nível e os 10 remanescentes deverão ser somados aos 7 existentes no nível "N". Desta forma, este nível totalizará 17 elétrons, é o que representa a família 17ª na TP. Esta conclusão pode ser facilmente obtida através de uma consulta ao diagrama, onde se percebe que este elemento se encontra no 4º nível de energia e, a sobreposição dos subníveis $3d^{10}$ ao $4s^2$ e $4p^5$, totaliza 17 elétrons. Este raciocínio é extensivo a qualquer elemento da TP no diagrama.

Assim, de uma forma clara e objetiva, é possível localizar o endereço de qualquer elemento químico na TP, sem a necessidade de cálculos enfadonhos que, eventualmente, poderiam conduzir a erros.

CONCLUSÃO

O diagrama magnético, aqui apresentado,

permite um estudo mais criterioso e de fácil assimilação, para o trabalho envolvendo a distribuição eletrônica dos elementos químicos. Seu emprego possibilita sua disposição de forma rápida em sala de aula, localizando o átomo e sua distribuição eletrônica, diretamente pelo seu número atômico, dispensando desta forma, a necessidade da montagem da seqüência mnemônica corriqueiramente em uso. Sua utilização é ampla e inclui o estudo dos níveis e subníveis energéticos, permitindo uma conclusão imediata, sobre o arranjo eletrônico de qualquer elemento químico objeto de estudo. Este diagrama pode ser facilmente construído em banner ou pôster e está perfeitamente apto ao ensino da distribuição eletrônica, localização do átomo na classificação periódica e reconhecimento dos quatro números quânticos de qualquer elétron em um dado elemento químico, segundo a ordem de energia lecionada no ensino médio.

REFERÊNCIAS

1. Brady, J. E.; Humiston, G. E.; Química geral, 2ª Ed., v. 1, LTC, Rio de Janeiro, **1982**.
2. Garritz, A.; Chamizo, J. A.; Química, Prentice Hall, São Paulo, **2002**.
3. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L., *Inorganic chemistry*, Harper College Publishers, 4rd ed. Nova Yorque, **1993**.
4. Lee, J. D., Química Inorgânica Não Tão Concisa, Editora Edgard Blücher LTDA, Tradução da 5ª Edição, impresso no Brasil, **2000**.
5. Mahan, B. M.; Myers, R. J.; Química um curso universitário, 4ª ed., Edgar Blucher Ltda, São Paulo, **1995**.
6. Masterton, W. L.; Slowinski, E. J.; Stanitski, C. L.; Princípios de química, LTC, 6ª Ed., Rio de Janeiro, **1990**.
7. O'Connor, R.; Introdução a química, Harbra & Row do Brasil Ltda, São Paulo, **1977**.
8. Pimentel, G. C.; Química uma ciência experimental, 4ª Ed., Fundação Calouste

Gulbenkian, Lisboa, 1981.

de Janeiro, 1973.

9. Quagliano, J. V.; Vallarino, L. M.; Química, 3ª Ed., Guanabara Koogan, Rio

10. Rozenberg, I. M.; Química geral, 1ª ed., Edgar Blucher Ltda, São Paulo, 2002

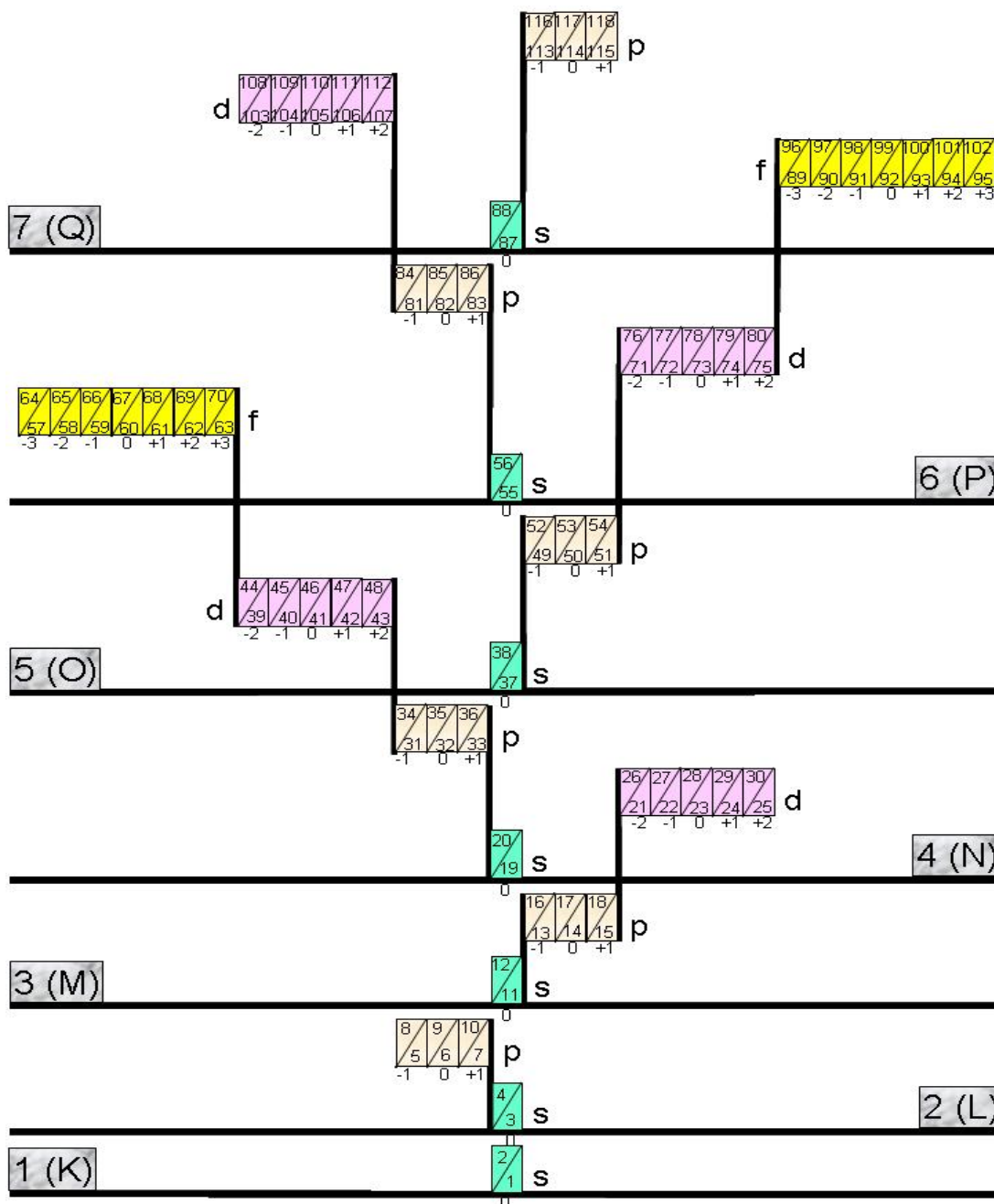


Figura 1: Diagrama para a distribuição eletrônica empregando os níveis, os subníveis de energia e os números quânticos.

Tabela 1: Distribuição eletrônica para os elementos da tabela periódica.

Nível	K	L	M	N	O	P	Q
n° de e ⁻	2	8	18	32	32	18	8
₁ H	1						
₂ He	2						
₃ Li	2	1					
₄ Be	2	2					
₅ B	2	3					
₆ C	2	4					
₇ N	2	5					
₈ O	2	6					
₉ F	2	7					
₁₀ Ne	2	8					
₁₁ Na	2	8	1				
₁₂ Mg	2	8	2				
₁₃ Al	2	8	3				
₁₄ Si	2	8	4				
₁₅ P	2	8	5				
₁₆ S	2	8	6				
₁₇ Cl	2	8	7				
₁₈ Ar	2	8	8				
₁₉ K	2	8	8	1			
₂₀ Ca	2	8	8	2			
₂₁ Sc	2	8	9	2			
₂₂ Ti	2	8	10	2			
₂₃ V	2	8	11	2			
₂₄ Cr	2	8	12	2			
₂₅ Mn	2	8	13	2			
₂₆ Fe	2	8	14	2			
₂₇ Co	2	8	15	2			
₂₈ Ni	2	8	16	2			
₂₉ Cu	2	8	17	2			
₃₀ Zn	2	8	18	2			
₃₁ Ga	2	8	18	3			
₃₂ Ge	2	8	18	4			
₃₃ As	2	8	18	5			
₃₄ Se	2	8	18	6			
₃₅ Br	2	8	18	7			
₃₆ Kr	2	8	18	8			
₃₇ Rb	2	8	18	8	1		
₃₈ Sr	2	8	18	8	2		
₃₉ Y	2	8	18	9	2		
₄₀ Zr	2	8	18	10	2		
₄₁ Nb	2	8	18	11	2		
₄₂ Mo	2	8	18	12	2		
₄₃ Tc	2	8	18	13	2		
₄₄ Ru	2	8	18	14	2		
₄₅ Rh	2	8	18	15	2		
₄₆ Pd	2	8	18	16	2		
₄₇ Ag	2	8	18	17	2		
₄₈ Cd	2	8	18	18	2		
₄₉ In	2	8	18	18	3		
₅₀ Sn	2	8	18	18	4		

Nível	K	L	M	N	O	P	Q
n° de e ⁻	2	8	18	32	32	18	8
₅₁ Sb	2	8	18	18	5		
₅₂ Te	2	8	18	18	6		
₅₃ I	2	8	18	18	7		
₅₄ Xe	2	8	18	18	8		
₅₅ Cs	2	8	18	18	8	1	
₅₆ Ba	2	8	18	18	8	2	
₅₇ La	2	8	18	19	8	2	
₅₈ Ce	2	8	18	20	8	2	
₅₉ Pr	2	8	18	21	8	2	
₆₀ Nd	2	8	18	22	8	2	
₆₁ Pm	2	8	18	23	8	2	
₆₂ Sm	2	8	18	24	8	2	
₆₃ Eu	2	8	18	25	8	2	
₆₄ Gd	2	8	18	26	8	2	
₆₅ Tb	2	8	18	27	8	2	
₆₆ Dy	2	8	18	28	8	2	
₆₇ Ho	2	8	18	29	8	2	
₆₈ Er	2	8	18	30	8	2	
₆₉ Tm	2	8	18	31	8	2	
₇₀ Yb	2	8	18	32	8	2	
₇₁ Lu	2	8	18	32	9	2	
₇₂ Hf	2	8	18	32	10	2	
₇₃ Ta	2	8	18	32	11	2	
₇₄ W	2	8	18	32	12	2	
₇₅ Re	2	8	18	32	13	2	
₇₆ Os	2	8	18	32	14	2	
₇₇ Ir	2	8	18	32	15	2	
₇₈ Pt	2	8	18	32	16	2	
₇₉ Au	2	8	18	32	17	2	
₈₀ Hg	2	8	18	32	18	2	
₈₁ Tl	2	8	18	32	18	3	
₈₂ Pb	2	8	18	32	18	4	
₈₃ Bi	2	8	18	32	18	5	
₈₄ Po	2	8	18	32	18	6	
₈₅ At	2	8	18	32	18	7	
₈₆ Rn	2	8	18	32	18	8	
₈₇ Fr	2	8	18	32	18	8	1
₈₈ Ra	2	8	18	32	18	8	2
₈₉ Ac	2	8	18	32	19	8	2
₉₀ Th	2	8	18	32	20	8	2
₉₁ Pa	2	8	18	32	21	8	2
₉₂ U	2	8	18	32	22	8	2
₉₃ Np	2	8	18	32	23	8	2
₉₄ Pu	2	8	18	32	24	8	2
₉₅ Am	2	8	18	32	25	8	2
₉₆ Cm	2	8	18	32	26	8	2
₉₇ Bk	2	8	18	32	27	8	2
₉₈ Cf	2	8	18	32	28	8	2
₉₉ Es	2	8	18	32	29	8	2
₁₀₀ Fm	2	8	18	32	30	8	2

Tabela 1: Distribuição eletrônica para os elementos da tabela periódica (continuação).

Nível	K	L	M	N	O	P	Q
n° de e ⁻	2	8	18	32	32	18	8
¹⁰¹ Md	2	8	18	32	31	8	2
¹⁰² No	2	8	18	32	32	8	2
¹⁰³ Lr	2	8	18	32	32	9	2
¹⁰⁴ Uq	2	8	18	32	32	10	2
¹⁰⁵ Unp	2	8	18	32	32	11	2
¹⁰⁶ Unh	2	8	18	32	32	12	2
¹⁰⁷ Uns	2	8	18	32	32	13	2
¹⁰⁸ Uno	2	8	18	32	32	14	2
¹⁰⁹ Unn	2	8	18	32	32	15	2
¹¹⁰ Uun	2	8	18	32	32	16	2
¹¹¹ Uuu	2	8	18	32	32	17	2
¹¹² Uub	2	8	18	32	32	18	2
¹¹³ Uub	2	8	18	32	32	18	3
¹¹⁴ Uuq	2	8	18	32	32	18	4
¹¹⁵ Uup	2	8	18	32	32	18	5
¹¹⁶ Uuh	2	8	18	32	32	18	6
¹¹⁷ Uus	2	8	18	32	32	18	7
¹¹⁸ Uuo	2	8	18	32	32	18	8



HISTÓRIA DA QUÍMICA E TURISMO CIENTÍFICO COMO UM MEIO DE AUMENTAR A MOTIVAÇÃO DOS ESTUDANTES PARA APRENDER QUÍMICA



HISTORY OF CHEMISTRY AND SCIENTIFIC TOURISM AS A MEANS TO INCREASE STUDENTS MOTIVATION TO LEARN CHEMISTRY

Ketevan Kupatadze ^{1*}; Giorgi Begadze ²; Michael Gverdtsiteli ³;

^{1,2} Iliia State University, Faculty of Arts and Sciences / Center of Tourism Management
3/5, Kakutsa Cholokashvili Ave, Tbilisi 0162, Georgia
(Phone: +995 599 29 09 05; +995 577 55 33 32)

³ Iv. Javakhishvili Tbilisi State University, Faculty of Exact and Natural Sciences
2, Chavchavadze Ave, Tbilisi 0179, Georgia
(Phone: +995 555 23 08 02)

* Corresponding author

e-mail: ketevan_kupatadze@iliauni.edu.ge

Received 05 February 2014; received in revised form 18 June 2014; accepted 18 June 2014

RESUMO

O presente artigo discute os problemas relacionados com a motivação dos estudantes para aprender Química. Os problemas mencionados são comuns para a Georgia e outros países. Como estudo de caso, o artigo irá discutir a metodologia de ensinar Química como um curso introdutório na Iliia State University. A metodologia é orientada na realização de alguns princípios didáticos importantes no processo de ensino que é uma ferramenta muito efetiva para aumentar a motivação dos estudantes em aprender. Introduzir os primeiros fatos históricos sobre químicos conhecidos também é interessante para os estudantes. Esse tipo de informação ajuda os estudantes a terem mais discernimento sobre essa complexa disciplina e a Química torna-se mais interessante para eles. O artigo também propõe ferramentas a respeito de como conectar o processo de educação em Química com história, turismo científico e outras ciências. No final, serão demonstrados os resultados do experimento realizado pelos autores. O resultado do experimento pedagógico tornou isso claro, ou seja, que esse de ensino de Química afeta positivamente no que diz respeito a motivação dos estudantes e mudanças nas suas atitudes frente a disciplina.

Palavras-chave: *História da Química; princípios em didática de Química, experimentos interessantes em Química; Alquimia; turismo científico.*

ABSTRACT

The present article discusses the problems related with the motivation of students to learn chemistry. The problems mentioned are common for Georgia and other countries. As a case study, the article will discuss the methodology of teaching chemistry as an introductory course at Iliia State University. The methodology is orientated on realization of some important didactic principles in teaching process which is very effective tool for increasing students' motivation to learn. Introducing foremost historical facts about the well-known chemists is very interesting for students as well. Such information helps students to get more insights about this complex discipline and chemistry becomes more interesting for them. The article also proposes the tools how to link chemistry education process with history, scientific tourism and other sciences. At the end, there will be demonstrated the results of the experiment carried out by the authors. The outcome of the pedagogical experiment has made it clear, that such a method of teaching chemistry affects positively on students motivation and changes their attitude towards the subject.

Keywords: *History of chemistry; Principles in didactic of chemistry; interesting experiments in chemistry; Alchemy, scientific tourism.*

INTRODUCTION

The present article discusses the problems related with the motivation of students to learn chemistry. The problems mentioned are common for Georgia and other countries. The problems of other countries related with the chemistry education are collected by the authors from various international conferences held annually (CCECRICE 2012; CHSTM 2013).

Chemistry is multifarious discipline. Usually, students at schools and universities don't like to learn it. Through this article, we discuss the particular case of teaching chemistry: teaching chemistry to students at the University for whom chemistry is not specialization, but they must study chemistry because it is obligatory subject. It is difficult to teach chemistry to students without adequate theoretical base from school. Statistically, eight school students out of ten, considers that chemistry is not connected with their everyday life; and, that it is very dull because contains difficult incomprehensible formulas and laws. Fortunately, there are some exceptions, but the above mentioned tendency is very widespread.

The process of teaching chemistry is based on some didactic methodologies, out of which the main 3 principles are: obviousness, scientific character, accessibility. All these principles are very actual (Eilks; Hofstein. 2013)

Chemistry is an experimental science. Thus, the principle of obviousness can be realized easily [Eilks; Hofstein. 2013]. Unlike chemical theory, students (for whom chemistry is not a specialization) are enjoying experiments. Some of them prefer to have only the visual part of experiments; they don't try to understand the process of chemical mechanism. However, majority of them are interested in developing a deep understanding of the chemistry. If there was added to enquire connection between subjects and chemistry, we might receive even more motivated students to learn. The experiments are great tools to enable students to realize the principle of obviousness.

While teaching an introductory course in Chemistry, it is widely recommended to use popular oral vocabulary, the one understandable for students. Various entertaining and interesting

information must become a part of the lectures as well. e.g.: using examples from history of chemistry, daily chemistry, or information from scientific tourism. By bringing parallels from other sciences, we'll achieve realization the principle of accessibility. The principle of realization of the scientific character should be implemented through the help of entertaining activities, so that chemical information, terminology, laws and reactions didn't cause the "fear" within students.

MATERIALS AND METHODS

Finding

Herewith, we would like to present the experience from the introductory courses in Chemistry at Ilia State University: During the first year of studies, students are offered to take general education courses. The module is called "General Module" and the courses - "Introductory courses". Introductory courses comprise various sciences (e.g.: humanities, technical, exact and natural, etc.). The ultimate goal of the General Module is to help students find the right profession for them.

The names of the chemistry introductory courses are disguised with intriguing titles. Because, if we named it "Chemistry", students might have skipped the course and never choose it. Therefore, the courses were given following names: "From Alchemy to 21st century", "What secret does the vitamins have", "What is protein and what should we know about it", "What should we know about environmental pollution", "The History of chemistry". Out of the above mentioned, the first and the last introductory courses are the most popular. The reason is that we use the interdisciplinary approach. We connect the chemistry theme with something that makes chemistry more interesting for students. Such combination increases their motivation to learn. The next step is to maintain and intensify the earned motivation. That can be done through linking chemistry with everyday life. It's not surprising that many other sciences make a good use of chemistry in our century. Afterwards, we start connecting chemistry with history, scientific tourism and other interesting experiments. Such approach works well on improving students' motivation.

Introducing foremost historical facts about the well-known chemists is very interesting for students as well. Such information helps students to get more insights about this complex discipline and chemistry becomes more interesting for them.

The introductory courses are started with the period of alchemy. Ancient Egyptian and Arabian alchemies are the most prominent within our courses. First we discuss Ptolemy, which is followed by Jābir ibn Hayyān (Geber) and Muhammad ibn Zakariyā Rāzī, etc. [Arthur Greenberg, 2007].

Ptolemy (AD 90-AD168) was known as a mathematician, astronomer, geographer, astrologer. He was a faithful friend of Alexander the Great and was the commander of Alexander's army. After the conquest of Egypt by the Alexander the Great Ptolemy was his representative in Egypt. Very soon he noticed that Egyptian priests were good at Chemeya (ancient name of chemistry; At VIIth century the Arabic article "Al" was added and name was changed into "Al chemeya" and after the first crusade name was transformed again into-Alchemy. Only at 17th century Robert Boyle established the new name of the science –"Chemistry"). And he (Ptolemy) began gathering existing knowledge and made translation into Greek language.

With Ptolemy (figure 1) and his three sons is connected the construction of the Temple in Greek. The name of this Temple was "Museum"-the house of Muse. There was kept the ancient Manuscripts. Lately this temple was burned down.

As it was mentioned already at VIIth century Egypt was fall down by Arabic Army. And the story was repeated. All existing knowledge in chemeya was translated from Greek into Arabic language and the name-"Chemeya" was changed into "Al Chemeya".

It is worth to emphasize, in spite of Georg Stahl being called an alchemy swindler, there existed many thinkers before him.

From Arab alchemists the most prominent are Jābir ibn Hayyān (later European alchemists called him – Geber; 721 AD -815 AD) (figure 3) and Muhammad ibn Zakariyā Rāzī (later

European alchemists called him – Razes; 854 CE- 932 CE).

Muhammad ibn Zakariyā Rāzī (figure 2) like others searched for philosophic stone but only for medicine. His goal was to find the recipe for eternal youth and life. But instead this he found out Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and established methodology treatment for broken limbs with this salt. He wrote also "The Great book of Mystery" where all known substances was divided into three group: 1. Minerals; 2. Substances of vegetable origin; 3. Substances of animal origin;

What was Jābir's alchemy? He thought to transform metals into gold giving the special attention to mercury and sulfur to make it. He was aware that obtained gray powder (HgS) was not gold, but he believed this substance could be transformed into gold and was searching for the substance that could accelerate this transformation; and, he doesn't spend it. And, can be used repeatedly. We always put the question to what Jābir was saying. Maybe, in modern chemistry we already have such a substance, what Jābir was searching for in 7th century? Some students answered that Jābir was searching for the philosophic stone, which is correct version. He thought that the accelerator was the powder "ixir" in Arabian (with Arabian article "al ixir". Afterwards Europeans called this "elixir" a "philosophic stone". Some student answered that it is catalyst in modern chemistry - this is also a correct answer. A catalyst accelerates a chemical reaction and doesn't spend and change itself. Thus, we can use it (if it is inorganic catalyst and unfermented) in other processes. Of course a catalyst can't transform other metal into gold (even with mercury and sulfide), but Jābir didn't know it.

This part of lecture is continued by carrying out a demonstration experiments. These two experiments are more entertaining: we decompose hydrogen peroxide in the presence of potassium iodide (entertaining name is "tooth-paste for elephant"); in the second case, by manganese dioxide (entertaining name is "Gin in the bottle"). Such experiments are very efficient and very useful if the student's are motivated (Figure 4). Afterwards, the essence of the catalyst pounds, through Le Chatelier principle. This information is explained together with the

main classes of inorganic compounds [Raul Sutton, Bernard Rockett, Peter Swindells, 2008]. We have to repeat one more time that, these courses are of an introductory character and most of the students still may choose another profession. Thus, lectures and seminars must be carried out in a popular manner, with dosing scientific content and terminology. In such a way, the principle of accessibility can be realized.

Chemistry is a subject, which requires preservation of motivation. This can be achieved through the alchemy. Chemistry and alchemy can be connected with mineralogy, within the scope of the history of chemistry. The interest of the students can be encouraged by discussing the minerals which they know from everyday life. As an example we take half-precious stones which students have come across through the jewelries. We illustrate lazurite for them (it is complex compound with a cubic to triclinic crystal structure. Its chemical composition is: (Na₂O) 16,8%, (CaO) 8,7%, (Al₂O₃) 27,2%, (SiO₂) 31,8%, (SO₃) 34%, (Cl) 0,25%). This mineral has susceptible history and was represented in Jābir's book.

What was the position of this mineral in Jābir's alchemy? In his book "The Great Book of the Properties" he has discussed the minerals. He was dividing them into three classes according to the behavior they had when heating:

- Bearer of spirit (**arwah**) where the compound completely evaporates during heating;
- Metals (**ajsam**) where the compound melts during heating and becomes flat under blow;
- Solid bodies (**ajsad**) where the compound doesn't melt during heating and doesn't become flat under blow. In this group, he described lazurite [Ferratio, 2013].

If we continue with minerals, we can include malachite as well. Thousand of legends exist about this mineral and demonstration of its decomposition turns to be a very interesting experiment.

The discovery of acids is connected with Jābir's name also. He found out Acetic acid and believed that it was the strongest solvent. The solubility table of substances was established by him but as there was known only two solvent-

water and acetic acid, the majority of substances were named as insoluble.

At 14th century the nitric acid and sulfuric acid was discovered by pseudo Jābir (by the man whos artcicles were signed as Jābir). At historical sources there is only known that he was origin from Spain.

After this discovery the solubility table was changed [Azimov, 1983].

Now, it is interesting how can chemistry be connected with such popular topic like Scientific Tourism? For the first time, the name "Scientific Tourism" can be found from 1980 in literature. It was the work of Tropical Science and Tourism. Scientific tourism was described here as a work of the explorers in the country without proper technical equipment [Laarman, J. G. and Perdue, R. R., 1989]. We argue that Scientific Tourism is a specific form of tourism related to education process (in our case chemistry education).

If we continue with the alchemy, one of the most well known alchemists of the medieval epoch is Arnold Wilanow. He has served as an alchemist at the royal doors of the king Edward II. At the same time he was the representative of the Polish Royal dynasty and his portrait can be found in the famous Palace of Wilanov near the Warsaw.

But again, how can we make a proper linkage between chemistry, history of chemistry and tourism? Do we remember an alchemist Paracelsus from the medieval ages? He was doctor and alchemists at the same time. Like Jābir and others, he was searching for the philosophical stone. But he wanted to find it not for some metal transformation into the gold, but for improving a human health with it. As a philosophical stone, several options were considered by Paracelsus: for the first time it was Zinc, the second was distilled water, third and the most convincing one was - sodium chloride. He also believed that this salt had a memory. Very good example for connecting chemistry, history and scientific tourism is information about the place in Poland *Wieliczka*, where there is located the cave made by pure table salt. One of the author of the article (G.Begadze), had opportunity to make this type of connection between history, chemistry and scientific tourism during his

scientific practice tour with students in Poland (Figure 5). The same connection might be done during the domestic tourism [Begadze, 2013].

The scenario of this connection myth can be various and can be used during the practice, at the lecture or at the laboratory. At the laboratory, it is very effective approach to run the series of experiments under the name "the Historical Experiments". The Hydrogen was discovered in XVII century, by English scientist H. Kavendish. He had put the little vessel with Zn or Fe and dilute sulfuric acid in water. Isolated gas was burnt and a retort was put on it. He had noticed, that the gas burns, sometimes - explodes. On the basis of this property, Kavendish ascertained that this gas was not oxygen. He called it "combustible air". A. Lavoisier called this "air hydrogen" ("Hydrogenium"- water burner) (figure 6). The touristic place connected with Kavendish is located near Manchester Chatsworth House.

There is another intriguing way to get students involved in chemistry world. Those are legend. The beautiful Dana lives in the ancient legends. She is locked in the Fortress and in front of her windows golden raindrops start to drop down. But this was the ancient Greeks God Zeus. He came to visit Dana. Actually, we can make the experiments under the name "Golden Rain". This reaction is between potassium iodide and lead nitrate. In every country exist exotic touristy places with connection some legends (Begadze,2013) They history should be used in chemistry education process.

Together with this approach should be used as many popular information from history, touristy places or literature as possible [Kupatadze,2014].

After the students have had several lectures in chemistry, based on different topics, they become ready to prepare the presentation. Based on the knowledge obtained during the one-term introductory course, they pick up the topic which may be useful for them in the future (as for non-chemists), for their everyday life. Of course, the aim of this course is also to encourage students to choose chemistry (or related subject, like biology) as their major field of study.

While working on the presentation, students try to connect the topic with global problems, with

history of chemistry, biology, tourism, etc. In addition, they try to search for information from the historical experiments and include them in their presentation. Usually, we suggest the experiments which have pushed for the new discoveries and brought to the new phenomenon. To such a category of the historical experiments belongs the reaction of decomposition of mercury oxide, when mercury and oxygen became isolated. With this reaction Priestley had discovered oxygen.

RESULTS AND DISCUSSION:

At the end of the term we had offered an anonymous questionnaire to the students. Students from three introductory courses had participated in this opinion research (about 800 students). The questionnaire contained following questions (the test is anonymous and student names are unknown, they are requested to be as honest as possible):

1) Why did you choose this introductory course:

- a) The name of the course was interesting;
- b) I was interested in chemistry;
- c) I had heard that the course was interesting;
- d) There wasn't a vacancy on other courses;
- e) Other: _____ (If you chose the last answer, please, explain).

2) Has the course justified your expectations:

- a) Yes;
- b) No;
- c) At half;
- d) Other: _____ (If you chose the last answer, please, explain).

3) Do you think, the knowledge gained will be useful for you, as a non-chemist?

- a) Yes;
- b) No;
- c) At half;
- d) Other: _____ (If you chose the last answer, please, explain).

4) Did you like demonstrations of chemical experiments within the scope of the course? Did we need such experiments?

- a) Yes;

- b) No;
 c) Other: _____
 (If you chose the last answer, please, explain)
- 5) If you would have a chance to choose this course again, which experiments would you liked to add? What kind of experiments? (Your answer will help us to develop the course in future).
- 6) If you would have a chance to choose this course again, which topics would you like to add? (Your answer will help us to develop the course in future).
- 7) Did you like an attempt to integrate the Scientific Tourism with the topics which were discussed during the course?
 a) Yes;
 b) No;
 c) Other: _____
 (If you chose the last answer, please, explain).
- 8) Did you like an attempt to integrate the history of chemistry with the topics which were discussed during the course?
 a) Yes;
 b) No;
 c) Other: _____
 (If you chose the last answer, please, explain).
- 9) Was the course represented clearly?
 a) Yes;
 b) No;
 c) Other: _____
 (If you chose the last answer, please, explain).
- 10) Had this course changed your opinion about chemistry?
 a) Yes;
 b) No;
 c) Other: _____
 (If you chose the last answer, please, explain).



Figure 1: Ptolemy



Figure 2: Muhammad ibn Zakariyā Rāzī



Figure 3: Jābir ibn Hayyān



Figure 4: “Gin in the bottle”



Figure 5: At the Cave of the Table Salt



Figure 6: Experiment of H.Kavendish

RESULTS

To the question “Why did you choose this introductory course”, the answers were distributed in the following way:

- a) The name of the course was interesting - 234 answers;
- b) I was interested in by chemistry - 0 answers;

- c) I had heard that the course was interesting - 165 answers;
- d) There wasn't a vacancy at other courses - 401 answers;
- e) Other - 0 answers.

To the question “Has the course justified your expectation” the answers were distributed in the following way:

- a) Yes - 239 answers;
- b) No - 201 answers;
- c) At half - 363 answers;
- d) Other - 0 answers.

To the question “Do you think the knowledge gained will be useful for you, as a non-chemist”, the answers were distributed in the following way:

- a) Yes - 400 answers;
- b) No - 200 answers;
- c) At half - 200 answers;
- d) Other - 0 answers.

To the question “Did you like demonstrations of chemical experiments within the scope of the course? Did we need such experiments?” the answers were distributed in the following way:

- a) Yes - 700 answers;
- b) No - 99 answers;
- c) Other - 1 answer (One student had answered that he has allergy on the odor of chemical reactive).

To the question “If you would have a chance to choose this course again, which experiments would you liked to add? What kind of experiments?” the answers were distributed in the following way: 200 students answered that they like the experiments with the explosion, 345 students - the experiments with historical backgrounds, 255 students - all experiments but only from a distance.

To the question “If you would have a chance to choose this course again, which topics would you like to add?”- All students have answered that they have liked the topics from everyday life and ecological chemistry with

historical background and chemical background of touristic places.

To the question "Did you like an attempt to integrate the Scientific Tourism with the topics which were discussed during the course?" the answers were:

- a) Yes - 800 answers;
- b) No - 0 answers;
- c) Other - 0 answers.

To the question "Did you like an attempt to integrate the history of chemistry with the topics which were discussed during the course?" the answers were:

- a) Yes - 800 answers;
- b) No - 0 answers;
- c) Other - 0 answers.

To the question "Was the course represented clearly?" the answers were as follows:

- a) Yes - 523 answers;
- b) No - 277 answers;
- c) Other - 0 answers.

To the question "Had this course changed your opinion about chemistry" the answers were as follows:

- a) Yes - 361 answers;
- b) No - 208 answers;
- c) Other - 231 answers (The main cause was that their attitude to chemistry had changed, but they still don't want to make chemistry to be their profession).

If we process our results within the scopes of matrices theory [Gverdtsiteli.1996; Kupatadze, Gverdtsiteli. 2011] we get the visualized data. For example: the distribution of the answers to the question "Had this course changed your opinion about chemistry" can be presented in a form of a diagonal matrix:

$$\begin{pmatrix} 361 & 0 & 0 \\ 0 & 208 & 0 \\ 0 & 0 & 231 \end{pmatrix}$$

The specifics of the difference between distributions of the answers can be shown in

numbers as the value of the determinant of corresponding matrices.

CONCLUSIONS:

The presented results of the experiment show that such a method of teaching chemistry makes positive changes in students attitudes. According to opinion research data, the attitude towards chemistry has improved, although part of them are not ready to choose chemistry as their profession. The outcome is promising, it means that active future works in this direction have chance to be successful.

REFERENCES:

- 1) ICCECRICE **2012** ;
- 2) ICHSTM **2013**;
- 3) Ingo Eilks; Avi Hofstein. Teaching Chemistry – A Studybook A Practical Guide and Textbook for Student Teachers, Teacher Trainees and Teachers. Sense Publishers, **2013**, p.67.
- 4) Greenberg, A. From Alchemy to Chemistry in Picture and Story. John Wiley&Sons, INC., Publication, **2007**, p.51.
- 5) Sutton, R., Rockett, B., Swindells, P. Chemistry for the Life Sciences. Taylor&Francis Group, **2008**, p.45.
- 6) Gabriele Ferrario, Global histories of chemistry, Lapis Lazuli, Ultramarine Blue and their Journey through Centuries and Cultures. CHSTM **2013**.
- 7) Laarman, J. G. and Perdue, R. R., Tropical science and tourism. Annals of Tourism Research 16, 2, **1989**, p.205 cited P.West., Tourism as Science and Science as Tourism., Current Anthropology 49, 4, **2008**, p.597.
- 8) Azimov, A. History of Chemistry. Press "Мир". Moscow. **1983**.
- 9) Begadze, G. Regions and their socio-economic growth. Edited by Cezary Mađry. University of Adam Mickiewicz. **2013**. P.181.
- 10) Begadze, G. Exotic Tourism of Georgia. Report at the International conference-Scientific Tourism. Vilnius VIKO university. **2013**. November.
- 11) Kupatadze, K. Is love a chemistry?! (Collection of scientific-popular articles in

- chemistry published in the internet journal for teachers 2012-2014 (<http://www.mastsavlebeli.ge/>). University Press. Tbilisi. **2014**.
- 12) Gverdtsiteli, M. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their modifications. Tbilisi University Press. **1996**. P.23.
- 13) Kupatadze, K. Gverdtsiteli, M. Theoretical investigation of the isomerization of glucose into fructose within the scope of mathematical and quantum chemistry. Journal of Biological Physics and Chemistry (JBPC), V.11, #2. **2011**. p.60-63.



**ESTUDOS ESPECTROQUÍMICOS DO ÍON UO_2^{2+}
COORDENADO NO ACETATO DE URANILA
 $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$**



**SPECTROCHEMICAL STUDIES OF THE ION
 UO_2^{2+} COORDINATED IN THE URANYL ACETATE
 $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$**

LIMA, Francisco José Santos^{1*}; COSTA, Luiz Henrique Medeiros da²;
SILVA, Ademir Oliveira da³

^{1,2,3}Universidade Federal do Rio Grande do Norte Instituto de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Av. Senador Salgado Filho s/n, Campus Universitário – CEP 59072-970
(Fone: +55 84

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

Received 01 June 2014; received in revised form 27 June 2014; accepted 29 June 2014

RESUMO

O cátion complexo uranyl UO_2^{2+} , é um íon molecular conhecidamente estável. Possui uma geometria linear $O=U=O$, com ligações U-O curtas da ordem de 1,75 Å. Estudos voltados para a funcionalização deste íon pela inserção de ligantes adequados têm sido bastante discutidos na literatura. Neste trabalho estudamos as transições na região do uv-visível do íon uranyl coordenado ao contra-cátion acetato, derivado químico do ácido acético, no composto de estequiometria $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$, conhecido como acetato de uranila. Para isso foram observadas suas transições, calculada e comparada à força do oscilador pelos métodos da Gaussiana e Simpson. Parâmetros ópticos de ligação tais como efeito nefelauxético ($1 - \beta$), fator de covalência $b^{1/2}$, e parâmetro de Sinha δ , também foram avaliados. Nosso propósito é disponibilizar dados deste sistema químico, para pesquisas posteriores envolvendo este íon em sistemas complexos obtidos pelo nosso grupo e grupos de pesquisas em geral.

Palavras-chave: *uranil, acetato de uranila, força do oscilador*

ABSTRACT

The cation complex uranyl UO_2^{2+} , is an molecular ion very stable. It possesses a linear geometry $O=U=O$, with connections U-O short of the order of 1,75 Å. Studies returned for to the fictionalization of this ion, for the insert of appropriate ligands it has been enough discussed in the literature. In this work we studied the transitions in the area of the uv-visible of the ion uranyl coordinated to the against-cation acetate, derived chemist of the acetic acid, in the compound $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$, known as uranyl acetate. For that your transitions were observed, calculated and compared by force of the oscillator by the Gaussian and Simpson methods. Optical parameters of connection such an as effect nephelauxetic ($1 - \beta$), covalence factor $b^{1/2}$, and Sinha parameter, they were also appraised. Our purpose is allow information of this chemical system, for subsequent researches involving this ion in complex systems obtained in general by our group and groups of researches.

Keywords: *uranyl, uranyl acetate, oscillator strength*

INTRODUÇÃO

Estudos sobre o íon urânio, urânio ou urânio UO_2^{2+} , tem sido realizado por diversos autores e, tem nos chamado a atenção, pelas criteriosas revisões realizadas por alguns pesquisadores na literatura especializada, que chamam a atenção, no sentido de demandar esforços, para funcionalizar seletivamente esta espécie, excepcionalmente estável, do ponto de vista cinético e termodinâmico, através de ligantes estratégicos, sob a luz de um ponto de vista de arquitetura e engenharia molecular, com propósitos claros de aplicação em ciência básica e aplicada e em materiais eletrônicos e dispositivos fotônicos de tecnologia primaz.

1.1 Urânio, Estados de Oxidação, propriedades e Compostos Mais Comuns:

O urânio, é representado pelo símbolo ${}_{92}U$, está localizado na tabela periódica na série dos actínidos, sendo o quarto elemento químico desta série. Possui massa atômica 238,028 g/mol e número atômico igual a 92 (92 prótons e 92 nêutrons), respectivamente. À temperatura ambiente $25^\circ C$ encontra-se no estado sólido. Esse elemento é um metal de cor branco-níquel, maleável e dúctil (menos que o aço). (MEINRATH, 1998). É um elemento radioativo (seus compostos também o são), sendo um emissor α , de baixa energia e pouca penetração. Assim sua atividade radioativa não é perigosa, desde que respeitada uma exposição de pouca proximidade (evitar contato direto com pele ou ingestão) e principalmente pouco prolongada (COTTON, WILKINSON, 1988).

A principal ocorrência do urânio na natureza é na forma de uraninita ou pechblenda, assim chamado quando apresenta uma forma mais brilhante. É encontrado também na autunita (fosfato de urânio e cálcio hidratado), na carnotita (uranovanadato de potássio e sódio), na torbenita (fosfato de urânio e cobre hidratado) e, por fim, na zeunerita (arseniato de cobre e urânio hidratado) (SANTOS, 2004). Sua configuração no estado fundamental é ${}_{92}U [{}_{86}Rn]5f^36d^17s^2$ (McGLYNN, SMITH, 1961) e pode ser encontrado em quatro estados de oxidação, tais como: +III, +IV, +V, +VI, sendo os estados de +IV e +VI de maior importância, apresentando

as cores: verde e amarela, respectivamente (MARCZENKO, 1986).

1.2 Propriedades Químicas e Espectrais do UO_2^{2+} :

O íon urânio ou urânio, encontrado na química em solução aquosa de urânio, pode ser um produto intermediário da hidrólise, sendo bastante estável (LEUNG *et al*, 1999).

Em 1833, Brewster observou que, tanto os sais cristalinos quanto vidros contendo urânio, apresentavam uma forte luminescência amarela-esverdeada, denotando uma propriedade intrínseca do íon (SKIBSTED, BJERRUM, 1974^a; 1974^b).

Possui uma estrutura cristalina linear com curtas distâncias de ligação U-O de 1,7 Å e 1,8 Å (ALCOCK, ESPERÀS, 1977). A espécie linear é extraordinariamente estável tanto termodinamicamente quanto cineticamente (DENNING, 1982; GORDON, TAUBE, 1961).

Segundo FORTIER e HAYTON, o íon urânio UO_2^{2+} é uma espécie molecular bastante estável, possui uma geometria linear O=U=O e ligações U-O curtas. Os dois ligantes oxo são praticamente inertes a troca e resistentes a funcionalização. Entretanto um crescimento substancial da literatura sugere que essas afirmativas, embora não sejam negadas, necessitam de reavaliações. Em seu artigo os autores resumem a química dos dois ligantes oxo do íon urânio estudados (FORTIER, HAYTON, 2010)

Os estudos espectroscópicos sobre esse íon foram inicialmente investigados por Brewster, em meados do século XIX. O principal foco desse estudo era determinar sua estrutura molecular e as interações entre o íon e seus ligantes (GIBELLI, 2010).

Há doze elétrons envolvidos na ligação entre os átomos de oxigênio e o urânio no íon urânio em seus compostos. Seis provenientes do urânio, quatro dos oxigênios (dois de cada um) e mais dois para estabilizar a dupla carga positiva do íon +2. O preenchimento desses elétrons nos orbitais moleculares, origina pelo princípio de Pauli para o estado fundamental, a configuração eletrônica $(1\sigma_u^+)^2 (1\sigma_g^+)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4$ e estabelece o estado fundamental singlete totalmente

1.3 Cálculo da Força do Oscilador:

A força do oscilador tem como propósito avaliar a intensidade de uma transição, ao comparar a probabilidade de uma transição experimental em relação à probabilidade de uma transição teórica, e é realizada a partir do espectro de absorção da amostra em solução ou no estado sólido (DRAGO, 1965; FIGGIS, 1966; LIMA *et al.*, 1996).

A força do oscilador pode ser calculada através de forma aproximada, pela expressão abaixo; segundo DRAGO, 1965,

$$f = 4,6 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (\text{Eq. 01})$$

e segundo FIGGS, 1966,

$$f = 4,32 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (\text{Eq. 02})$$

A diferença no valor da constante se deve a aproximações realizadas por cada autor, para compensar a perda inevitável de exatidão na estimativa da área sob a curva de absorção experimental, usando o método de aproximação de uma curva gaussiana, em relação ao valor verdadeiro.

O cálculo da área sob a banda de absorção pode ser realizado pela aproximação da gaussiana para um pico simétrico, e pode ser calculada pelo produto da maior intensidade da banda e a interceptação do comprimento inicial e final da metade da maior intensidade no eixo do comprimento de onda (meia-banda), $\varepsilon_{\max} \cdot \Delta_{1/2}$ (FIGGIS, 1966; DRAGO, 1965), sendo um método gráfico interpolativo.

Para uma transição que apresenta uma banda com pico não simétrico, recomenda-se o cálculo da área sob a banda de absorção, pela Regra de Simpson (LIDE, 1992), usada no cálculo mais preciso de áreas irregulares (LIMA, *et al.* 1966) e referências internas, e assim a força do oscilador é calculada através da equação,

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

onde η é o índice de refração da amostra, e é adicionado este termo, para corrigir efeitos de refração, quando a radiação atravessa a amostra. A integral é a área sob a banda de absorção, também conhecido como coeficiente de absorvidade integrado. Em nosso trabalho avaliamos a partir das três expressões e comentamos os seus resultados.

1.4 Parâmetro Nefelauxético β :

Está relacionado ao deslocamento de bandas no espectro eletrônico de absorção para comprimentos de onda maiores em relação ao íon livre e usado como avaliação do caráter covalente e iônico das ligações. Também mensura o efeito do campo ligante, nos estados de energia da espécie central. Na maioria das situações pode-se relacionar com o íon aquoso, tomado como padrão, ou o íon no estado sólido, devido ao não conhecimento real de dados confiáveis para o íon livre (YATSIMIRSKI e DAVIDENKO, 1979). O parâmetro é obtido pela relação entre a energia (ou número de onda) da transição experimental e relacionada com uma transição atribuída ao íon aquoso na literatura (padrão), ou obtido acuradamente em laboratório, para estudos em solução, e calculado como:

$$\beta = \frac{\bar{\nu}_{\text{composto}}}{\bar{\nu}_{\text{ion-aquo}}} \quad (\text{Eq. 04})$$

O efeito nefelauxético é calculado a partir do parâmetro nefelauxético e avalia-se por $1 - \beta$. Para ligações iônicas este efeito é pequeno, e aumenta à medida que o caráter covalente se torna relevante (YATSIMIRSKI e DAVIDENKO, 1979).

1.5 Parâmetro de Sinha δ :

Expressa o caráter covalente da ligação entre o metal e os ligantes (SINHA, 1982), definido a partir do efeito nefelauxético ($1 - \beta$), pela expressão.

$$\delta = \frac{1 - \beta}{\beta} \cdot 100 \% \quad (\text{Eq. 05})$$

Considera-se valores de $\delta > 1,5$ significativos para ligações com caráter covalente forte e valores de $\delta < 1,5$ irrelevantes para uma contribuição efetiva do efeito covalente na contribuição para o caráter eletrostático na teoria do campo cristalino (SINHA, 1982).

1.6 Fator de Covalência $b^{1/2}$:

Avalia a quantidade de mistura ou sobreposição dos orbitais dos ligantes, na participação da ligação química com o metal, indicando de certa forma a extensão do efeito covalente médio nestas interações (HENRIE e CHOPIN, 1968), sendo calculado através da equação:

$$b^{1/2} = \left[\frac{1}{2}(1 - \beta) \right]^{1/2} \quad \text{Eq 06}$$

A compreensão da extensão deste parâmetro pode ser interpretada pela expressão que justifica sua origem, fundamentada na participação das funções de onda do metal e do ligante para a formação da ligação química descrita pela equação abaixo.

$$\langle \phi_{4f} | = (1-b)^{1/2} \psi_{4f} - b^{1/2} \langle \phi_{Ligs} |. \quad (\text{Eq. 07})$$

EXPERIMENTAL:

Foram preparadas soluções aquosas do composto $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MERCK), de concentrações no intervalo de 1×10^{-3} a 2×10^{-1} mol/L, e registradas as varreduras espectrais na região uv-visível. Os espectros estão mostrados nas Figuras 01-04 e para a visualização dos espectros, fizemos uma varredura no intervalo de comprimento de onda de 200 a 750 nm. Para isso usamos um equipamento UV-VIS Spectrophotometer SHIMADZU 1650PC, duplo-feixe de precisão de absorvância de $\pm 0,004$ e precisão de comprimento de onda de $\pm 0,3$ nm, que permite varreduras de 190 – 1100 nm. A temperatura registrada do experimento foi de 22 °C. Dentre as duas bandas de transições observadas, apenas uma foi selecionada, já que apenas uma delas se encontra bem resolvida. A outra não é completa, pois o equipamento não resolve abaixo de 190 nm, donde ocorreria sua complementação, conforme podemos visualizar nas Figuras 01 e 02. Nas Figuras 03 e 04

encontra-se a banda bem resolvida, que corresponde às transições estudadas. A partir do espectro destas últimas, calculamos a área sob a banda de absorção, os baricentros do número de onda, do comprimento de onda, da frequência e a força do oscilador pelo método da Gaussiana e através do programa SIMP2-FOS, que usa a Regra de Simpson para o cálculo de áreas irregulares, para compararmos seus valores. O índice de refração obtido para a solução foi $\eta = 1,3315$. A região da banda pesquisada mostrada nas Figuras 03 e 04, foi atribuída a duas transições, segundo McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961): A primeira, $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{1u}$ (ou $^3\Pi_{1u}$) que ocorre próximo a 453,5 nm; (22050 cm^{-1}) e a segunda, $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{2u}$ (ou $^3\Pi_{2u}$) 414,5 nm; (24125 cm^{-1}). Uma terceira transição observada pelos mesmos pesquisadores, que seria a transição $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{3u}$ (ou $^3\Pi_{3u}$) 370,4 nm; (27000 cm^{-1}), não foi observada no experimento, provavelmente devido ao efeito do íon acetato que é coordenante, e pode deslocar esta transição para uma região diferente ou ocorrer sobreposição por outras bandas mais intensas, que é o que ocorre para esse sistema. As transições que foram atribuídas empiricamente são as que ocorrem mais próximas dos valores teóricos, citadas em artigos da literatura, segundo McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961). Na Figura 05, está mostrado o diagrama de energia comparativo do nitrato de uranila $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ segundo McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961), e do acetato de uranila $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, estudado neste trabalho. Na Tabela 01 estão mostrados os dados espectrais da varredura espectral e o índice de refração das soluções aquosas de $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MERCK), em suas respectivas concentrações. Na Tabela 02 estão mostradas as medidas experimentais das propriedades eletroquímicas da solução de concentração $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L e o tipo de eletrólito do sistema. Na Tabela 03, estão mostradas comparações entre as transições atribuídas na literatura por McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961) para o espectro do nitrato de uranila hexahidratado em solução aquosa, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e também as atribuições experimentais deste trabalho, para o espectro de absorção do acetato de uranila dihidratado em solução aquosa. Na Tabela 04

encontra-se os cálculos do coeficiente de absorção integrado e a força do oscilador, realizados pelo Método de Aproximação Pela Gaussiana, MAPG (método gráfico), segundo descrito por DRAGO (DRAGO, 1965) e FIGGS (FIGGS, 1966), e o Método de Simpson, pelo uso do programa SIMP2FOS, segundo LIMA (LIMA, *et al.*, 1996) (integração de áreas irregulares através de software computacional) para comparação. Nas Tabelas 05 e 06 estão relacionados os parâmetros ópticos de ligação para análise individual e comparações posteriores com outros trabalhos advindos deste.

DISCUSSÕES

Inicialmente foi realizada a varredura espectral do acetato de uranila dihidratado $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em solução aquosa de concentração $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L, entre 200–760 nm, com o propósito de identificar as transições mais importantes neste composto, passíveis de estudos, conforme mostrado na Figura 01. Percebe-se que há uma transição de transferência de carga muito intensa, que se inicia em 300 nm e ultrapassa o limite de detecção do equipamento e estoura abaixo desse comprimento de onda, que no momento não nos interessa investigar, pois o equipamento não realiza medições abaixo de 200 nm, onde a transição se completaria. Porém percebe-se que há uma transição de menor intensidade que ocorre em torno de 350–450 nm. Para isso, foi registrado o segundo espectro de concentração dez vezes maior $1,00 \times 10^{-2}$ mol/L, para observar melhor a transição identificada na análise anterior, mostrado na Figura 02. Neste espectro percebemos que há transições consecutivas secundárias, próximas a transição de interesse, indicadas pelas presenças de ombros, e que apontam para um melhoramento na resolução, à medida que aumentamos a concentração do composto. Em seguida realizamos o registro do terceiro espectro, mostrado na Figura 03, de concentração $1,99 \times 10^{-1}$ mol/L, para que a transição de interesse pudesse ser resolvida com melhor precisão, e daí, nos permitir análises qualitativas e quantitativas confiáveis. Na Figura 04 temos o mesmo espectro, apenas com escalas gráficas redimensionadas para melhor visualização. Na Figura 05 tem-se uma excelente comparação quantitativa das energias associadas aos nitratos de uranila no trabalho de

McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961) e ao acetato de uranila estudados aqui. É perfeitamente possível observar que a terceira transição não aparece resolvida nos espectros do acetato de uranila mostrado nas Figuras 03 e 04, e na Figura 05, observa-se a distância de energia que separam a primeira transição 22050 cm^{-1} (453,5 nm), da segunda 24125 cm^{-1} (414,5 nm), e da terceira 27000 cm^{-1} (370,4 nm). Baseado neste diagrama, foram atribuídas as transições para o sistema químico $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, estudado neste trabalho, e observamos um pequeno desdobramento na segunda transição, atribuída a quebra de degenerescência dos níveis de energia, semelhante ao que ocorre no abaixamento de simetria octaédrica O_h , em relação ao $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, para uma simetria mais baixa, para o $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Na Tabela 03 observamos a comparação entre as transições estudadas para o $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961) e os resultados observados para o composto $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ deste trabalho. As transições da literatura se referem às transições do urânio no íon $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, e por isso os autores assumem que em solução tem-se as espécies $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$, certamente por se tratar de um soluto considerado eletrólito do tipo 1:2. Esta atribuição pôde ser confirmada neste trabalho, através dos estudos de JEZOWSKA-TREZBIATOVSKA e CHMIELOWSKA (JEZOWSKA-TREZBIATOVSKA, B. and CHMIELOWSKA, M, 1961), onde obtiveram medidas de condutância molar da ordem de $268,9 \text{ S cm}^2/\text{mol}$ para uma concentração de $1,021 \times 10^{-3}$ mol/L a 25°C , o que confirma um tipo de eletrólito 1:2. No sistema estudado neste trabalho, trata-se de um soluto considerado não-eletrólito, de condutância molar $61,24 \text{ S cm}^2/\text{mol}$, em condições análogas (ver Tabela 02), dados confirmados também pelo trabalho de KHAIRY e col. (KHAIRY, E. M. *et al.*, 1969). Portanto as transições do acetato de uranilo em solução são relativas ao sistema químico $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_{(\text{aq})}$, na qual as transições são “ligeiramente” deslocadas e modificadas, devido as mudanças químicas na força do campo ligante, experimentada pelos diferentes ambientes estereoquímicos ao redor do íon UO_2^{2+} , tanto pela natureza dos íons

ligantes (contra-cátions), como pela natureza das ligações e geometrias, tendo no caso de nosso sistema, os íons acetatos interagindo com o urânio de forma mais covalente ao invés da natureza mais iônica, como ocorre com os íons nitratos, no composto estudado por McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961). Segundo a literatura, três foram às transições atribuídas na faixa de comprimentos de onda da banda estudada; (1) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{1u}$ (ou $^3\Pi_{1u}$) em 453,5 nm, (2) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{2u}$ (ou $^3\Pi_{2u}$) em 414,5 e (3) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{3u}$ (ou $^3\Pi_{3u}$) em 370,4. Estas transições foram possíveis de serem atribuídas, devido à deconvolução realizada (decomposição teórica de uma banda experimental composta). Dentre as três neste trabalho, só foi possível empiricamente observar as duas primeiras, já que a terceira transição ocorre sobreposta pela segunda banda vizinha e de maior intensidade ou sobreposta pela banda de transferência de carga de alta intensidade, que ocorre numa região de maior energia (abaixo de 380 nm), impossibilitando sua resolução experimental. Tais ocorrências se deve aos efeitos do campo ligante distintos sobre o íon molecular UO_2^{2+} . Os nitratos estão ligados ionicamente pela segunda esfera de coordenação, de caráter covalente baixo e, portanto com caráter iônico mais relevante, e os acetatos, ligados covalentemente pela primeira esfera de coordenação, com caráter covalente mais pronunciado. Para isso, verificamos que a força do oscilador é comparável as transições moleculares para elementos de transição d que ocorre entre 10^{-4} a 10^{-2} e elementos de transição f, que ocorre na faixa de 10^{-8} a 10^{-5} , situando-se exatamente na faixa entre o limite superior dos lantanídeos e no limite inferior dos elementos de transição d. Esta justificativa pode ser fundamentada a partir dos orbitais usados nas ligações para os actinídeos, que envolvem uma maior contribuição covalente na ligação. No caso do elemento urânio, temos a configuração $[86Rn]5f^36d^17s^2$ e no íon U^{6+} , temos maiores interações repulsivas com os orbitais de fronteira $6s^26p^6$. Desta forma os orbitais 5f, 6d e 7s, estão aptos a receber elétrons favorecendo ligações com caráter covalente considerável, o que permite maiores valores esperados que os elementos lantanídeos, que apresentam maior caráter iônico em suas ligações no estado de oxidação mais comum Ln^{+3} , sendo os lantanídeos possuidores de configuração Ln^0

$[54Xe]4f^{n-1}5d^06s^2$ ou $[54Xe]4f^{n-1}5d^16s^2$, em ordem de energia. Ao perder 3 elétrons das funções $4f^16s^2$ ou $5d^16s^2$ e assumirem as configurações $[54Xe]4f^{n-1}5d^06s^0$ ou $[54Xe]4f^{n-1}5d^06s^0$ respectivamente, os orbitais mais externos $5s^25p^6$ em distância do núcleo, protegem os orbitais 4f que se encontram mais internos, e as ligações lantanídeo-ligante são realizadas à distância, apresentando fraco caráter covalente e por isso, mais iônicas. No urânio, entretanto, as interações coulômbicas (iônicas) são menores, porém não totalmente desprezíveis, devido à carga elevada do íon U^{6+} , e por isso seus valores serem de natureza intermediária entre elementos lantanídeos (caráter iônico relevante) e elementos de transição d (caráter covalente relevante). Geralmente essas influências são observadas nos deslocamentos do comprimento de onda nas transições, e as intensidades das transições refletem mais o tipo de mecanismo de transferência de elétrons. Porém pelo fato da força do oscilador abranger os dois efeitos simultaneamente, pode-se também justificar os efeitos do campo ligante observando sua magnitude. Em relação aos métodos usados, dispostos na Tabela 04, percebe-se que o método da Gaussiana é menos preciso que o método de Simpson, que é próprio para áreas sob curvas irregulares, reveladas nos espectros moleculares de absorção ou emissão. O método da Gaussiana segue uma distribuição normal e simétrica para uma transição "idealizada". Porém a comparação é útil para se ter uma avaliação prévia e do quanto se afasta do cálculo realizado pelo método de Simpson, considerado mais preciso e recomendado por diversos trabalhos. Também há pequenas diferenças em relação à equação proposta por DRAGO (equação 01) (DRAGO, 1965) e FIGGS (equação 02) (FIGGS, 1966). A diferença consiste no valor da constante que precede a avaliação da área sob a curva de absorção, numa tentativa de corrigir o erro avaliado pela gaussiana. Também observamos que o valor da constante na equação de FIGGS (equação 02) é mais precisa com a substituição das constantes fundamentais confirmadas no trabalho de LIMA (LIMA *et al*, 1996) e portanto converge mais no sentido do valor mais preciso, considerado o calculado pelo método de Simpson. Na Tabela 05 se encontram os cálculos para o parâmetro nefelauxético, baricentros da transição e respectivas

correspondências em comprimento de onda e frequências, que originaram os dados mostrados na Tabela 06, que correspondem ao efeito nefelauxético, fator de covalência e parâmetro de Sinha.

Considerando os parâmetros ópticos de ligação obtidos, percebemos que o efeito nefelauxético, o fator de covalência e o parâmetro de Sinha sofrem alterações, dependendo do método escolhido. Alguns autores consideram o pico da transição, como o representante adequado para as avaliações dos efeitos do campo ligante à natureza da ligação (JORGENSEN, 1962; FIGGIS, 1966; DRAGO, 1965; YATSIMIRSKI e DAVIDENKO, 1979). Outros preferem admitir também que o baricentro seja mais representativo por levar em consideração a dinâmica da transição, envolvendo as intensidades e os deslocamentos de comprimentos de onda e energia simultaneamente (YATSIMIRSKI e DAVIDENKO, 1979; SINHA, 1982; HENRIE e CHOPIN, 1968). Na Tabela 06, estão mostrados os cálculos, em que fizemos as duas considerações, para que visualizássemos suas implicações. Os cálculos para os picos das transições (1) e (2) (Tabela 05 e 06), são relativos às transições localizadas, identificadas pelo pico de maior intensidade, segundo o recomendado pelo primeiro método. Já no cálculo mencionado, considerando o baricentro da transição, foi considerado o método teórico dos termos de Millikan e/ou Bethe, pela multiplicidade (baricentro da transição ⁽³⁾), tal como descritos nos trabalhos de MASSABINI, NASCIMENTO e ZINNER (MASSABINI, 1976; NASCIMENTO, 1977; ZINNER, 1989) e o mesmo método, adaptando-se para este trabalho, uma contribuição teórico-experimental (baricentro da transição ⁽⁴⁾), considerando a aproximação das intensidades das transições como peso. Verificamos que as avaliações da natureza da ligação, obtidas pelo pico máximo em relação aos obtidos pelo baricentro, são mais compatíveis com o comportamento esperado para o experimento. Entretanto, os resultados convergem para que o acetato de uranila seja bem mais covalente que o nitrato de uranila, que foram comparados com este trabalho. Esta mesma conclusão foi observada também pelas medidas de condutância mencionada neste trabalho e as afirmativas dos autores McGLYNN

e SMITH, ao citar o íon $[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$ (McGLYNN e SMITH, 1961). Entre os dois métodos pelos baricentros (Tabela 05), o segundo método (baricentro da transição ⁽⁴⁾), converge para o resultado considerado mais coerente, uma vez que leva em consideração a contribuição dos picos de máxima absorção para ponderar o baricentro pela simulação da simetria real do íon $[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$, pelo espectro (Tabela 06). No entanto este método precisa ser melhorado para viabilizar medidas mais confiáveis. Portanto, concluímos que o método de avaliação para os parâmetros ópticos de ligação, pelo pico de máxima intensidade, retratou mais coerentemente a contribuição covalente mais pronunciada, nas ligações entre o íon acetato e o íon UO_2^{2+} , no sistema estudado neste trabalho e o método misto (baricentro da transição ⁽⁴⁾), é um método bastante promissor, que precisa ser desenvolvido.

CONCLUSÕES

Observou-se a partir das análises realizadas, que o íon acetato no composto $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$, se encontra coordenado ao íon UO_2^{2+} (não-eletrólito), bem como as duas moléculas de água, na solução aquosa, o que causa modificações nas transições atribuídas neste trabalho em relação às relatadas na literatura para o nitrato de uranila $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, avaliado por McGLYNN e SMITH (McGLYNN e SMITH, 1961), considerado um eletrólito 1:2. Tais modificações claramente se devem aos efeitos do campo ligante em torno do íon uranila, experimentado por ambientes químicos diferentes. As magnitudes calculadas para a força do oscilador, avaliada pelos métodos descritos, são concordantes entre si, porém o método de Simpson é o mais preciso, mostrando uma magnitude de $4,416 \times 10^{-5}$, que é atribuída a uma transição típica para elementos de transição f, especificamente compostos moleculares contendo actínídeos, que variam entre as maiores intensidade para compostos que contém lantanídeos (10^{-8} - 10^{-5}) e as mais baixas intensidades relativas aos compostos que contém elementos de transição d (10^{-4} – 10^{-2}). Estes mecanismos envolvem transições moleculares proibidas por spin e permitidas por Laporte (10^{-5} – 10^{-4}), e também permitidas por dipolo magnético (10^{-5}). Em relação aos parâmetros ópticos de ligação, todos revelaram

que no acetato de uranila, as ligações são bem mais covalentes do que no nitrato de uranila, onde obtivemos valores de δ (mais confiáveis) de 3,50 % e 3,64 %, para as duas transições atribuídas, relativas ao parâmetro de Sinha.

Estes estudos permitirão posteriores comparações com sistemas químicos complexos, sintetizados a partir do acetato de uranila como compostos de partida, pela modificação de ligantes específicos na esfera de coordenação, bem como o desenvolvimento de estudos para quantificação do baricentro da transição, pela simulação real da simetria pelo espectro.

AGRADECIMENTOS

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

BIBLIOGRAFIA

- 1) ALCOCK, N.W. e ESPERÂS, S. - Crystal And Molecular Structure Of Uranyl Perchlorate Heptahydrate. - J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1977**, 893-896.
- 2) COTTON, F. A. AND WILKINSON, F. R. S. - Advanced Inorganic chemistry. A comprehensive text. **1988**- 5a Ed., Ch.20, 955-79 (Ln) e Ch. 21, 980-1017 (An), wiley-Interscience Publication, New York.
- 3) DENNING, R.G. - Electronic Structure And Bonding In Actinyl Ions - Struct Bond, **1992**, 79, 215-276,.
- 4) DRAGO, R. S.- Physical Methods in Inorganic Chemistry, **1965**- Vau Nostrand Reinhold Company, printed Holland,
- 5) FIGGIS, B. N. – Introduction To Ligand Fields, **1966** Interscience Publishers, New York, Copyright b y John Wiley & Sons, Inc.
- 6) FORTIER, S. and HAYTON, T. W. - Oxo Ligand Functionalization In The Uranyl Ion (UO_2)²⁺ - Coordination Chemistry Review, **2010**, 254, 197-214
- 7) GIBELLI, E. B., - Preparação E Caracterização De Dispositivos Eletroluminescentes De Complexos β -Dicetonados de Íons Tb^{+3} , Eu^{+3} , Gd^{+3} Com Ligantes Macrocíclicos e Filmes de UO_2^{+2} - Dissertação (Mestrado), – Instituto de Química – Universidade de São Paulo, **2010**, São Paulo.
- 8) GORDON, G E TAUBE, H. - The Uranium (V) Catalized Exchange Reaction Between Uranyl And Water In Perchloric Acid Solution, J. Inorg. Nucl. Chem., **1961**, 19, 189.
- 9) HENRIE, D. E. and CHOPIN, G. R. – Environmental Effects on f-f Transitions II – Hypersensitive in Some Complexes of Trivalent Neodymium – J. Chem. Phys., **1968**, 49, 477-81.
- 10) JEZOWSKA-TREZBIATOVSKA, B. and CHMIELOWSKA, M. – The Behaviour and Structure of Uranyl Nitrate in Organic Solvents I, J. Inorg. Nucl. Chem., **1961**, 20, 106-111.
- 11) JORGENSEN, C. K. – The Nephelauxetic Series- Progr. Inorg. Chem., **1962**, 4, 73-124.
- 12) KHAIRY, E. M.; MAHGOUB. E. S.; MOSAAD, A. I., – J. Electroanal. Chem. **1969**, 23, 115-126
- 13) LEUNG, A.F. HAYASHIBARA., L. e SPADARO, J. - Fluorescence Properties Of Uranyl Nitrates.- J. Phys. Chem. Sol. **1999**, 50, 299-304,.
- 14) LIDE, D. R. – Handbook Of Chemistry and Physics, **1992**, 72ND Edition CRC Press, Boston, printed in USA.
- 15) LIMA, F. J. S., BRITO, H. F., SILVA, A. G. SILVA, A. O. BRAGA, C. C. M, LIMA, A. J. P., CARDOSO, M. C. C. - O Uso da Força do Oscilador na Avaliação de Intensidades Espectrais - Anais da Associação Brasileira de Química, **1996**, 45 (1), 31-35.
- 16) MARCZENKO, Z. - Separations And Spectrophotometric Determinations Of Elements - England, **1986**, Wiley & Sons.
- 17) MASSABINI, A. G., – Síntese e Propriedades Espectrais de Complexos de Fosfinóxidos com Lantanídeos – Tese de Doutorado, IQUSP, São Paulo, **1976**.
- 18) McGLYNN, S.P. and SMITH, J. K. – The Electronic Structure, Spectra and Magnetic

Properties Of Actinyl Ions. Part I. The Uranyl Ion, J. Mol. Spectroscopy, **1961**, 6, 164-187.

19) MEINRATH, G. - Aquatic Chemistry Of Uranium., Freiberg On-line Geoscience, **1998**, v.1.

20) NASCIMENTO, A. B. - Compostos de Adição Entre Percloratos dos Lantanídeos e Isoniazida (INH) – Tese de Doutorado, IQUSP, São Paulo, **1977**.

21) SANTOS, M. G. A., - Síntese E Caracterização De Compostos De Coordenação De Nitrato De Urânio Aminóxidos Aromáticos. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, **2004**.

22) SINHA, S. P. - Some Spectroscopic Aspects of the Lanthanides - An. Acad. Ciênc. do Estado de São Paulo, **1982**, 36, 1-71..

23) SKIBSTED, L. H; BJERRUM, J., - Studies On Gold Complexes, Robustness, Stability And

Acid Dissociation Of Tetramminegold(III) Ion - Act. Chem. Scand. S. A-Phys. Inorg. Chem. A, **1974^a**, 28, 740.

24) SKIBSTED, L. H; BJERRUM, J., - Studies On Gold Complexes 2. Equilibrium Between Gold(I) And Gold(III) Involving Gold, Diamminegold(I), And Tetramminegold(III).- Act. Chem. Scand. S. A - Phys. Inorg. Chem. A, **1974^b**, 28, 764.

25) YATSIMIRSKII, K. B. AND DAVIDENKO, N. K. – Absorption Spectra and Structure Of Lanthanide Coordination Compounds in Solution – Coord. Chem. Rev, **1979**, 27, 223-273

26) ZINNER, L. B.; BRITO, H. F.; VICENTINI, G. and NASCIMENTO, A. B., – Spectral Studies of Neodymium Complexes Containing Tetramethylurea (TMU) as Ligand – J. Less. Comm. Met., **1989**, 148, 267-72.

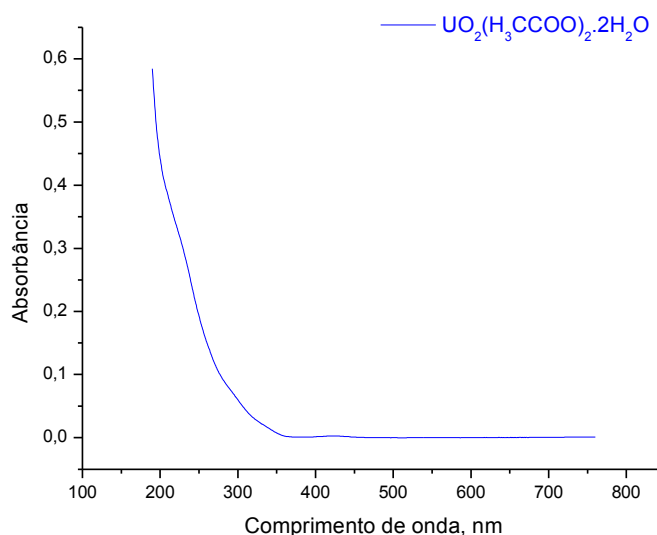


Figura 01 – Varredura para o espectro de absorção na região uv-visível completo do acetato de urânio em solução aquosa de concentração $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L.

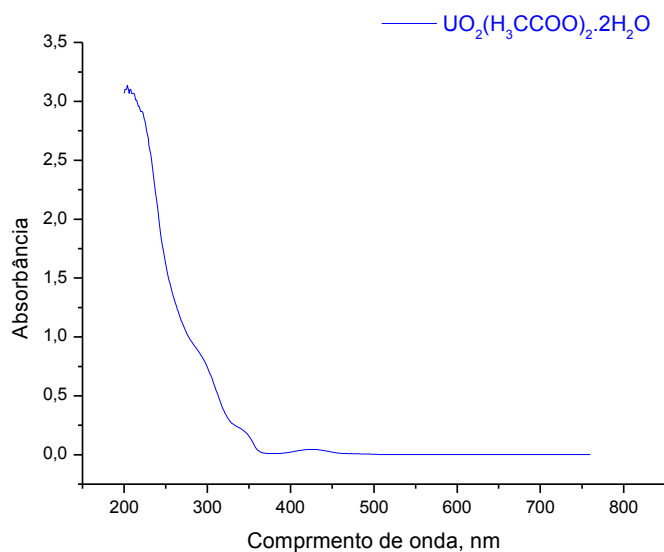


Figura 02 – Varredura do espectro de absorção na região uv-visível completo do acetato de uranila em solução aquosa de concentração $1,00 \times 10^{-2}$ mol/L.

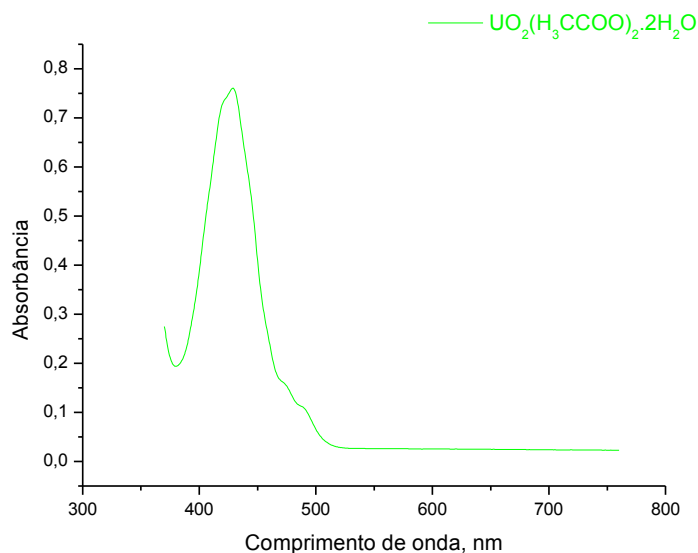


Figura 03 – Espectro de absorção na região uv-visível da banda de transições analisadas do acetato de uranila em solução aquosa de concentração $1,99 \times 10^{-1}$ mol/L, compreendida no intervalo de 370 a 760 nm.

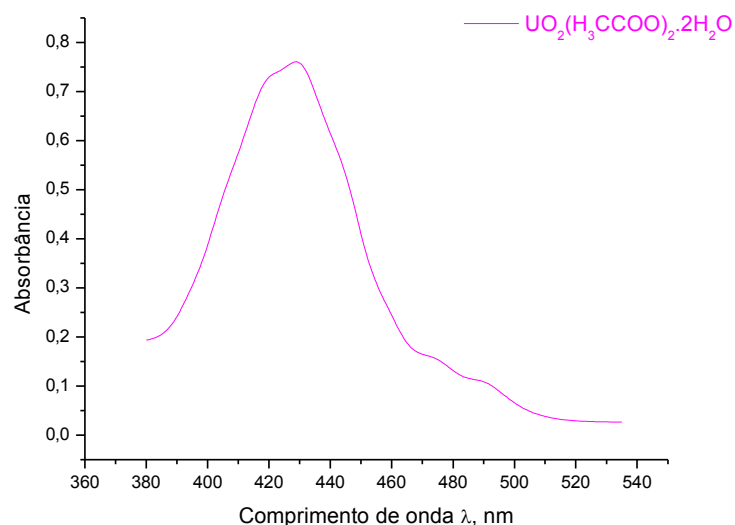


Figura 04 – Espectro de absorção na região uv-visível da banda de transição analisada do acetato de uranila em solução aquosa de concentração $1,99 \times 10^{-1}$ mol/L, compreendida no intervalo de 380 a 535 nm (intervalo integrado 380-528 nm) – resolução ampliada.

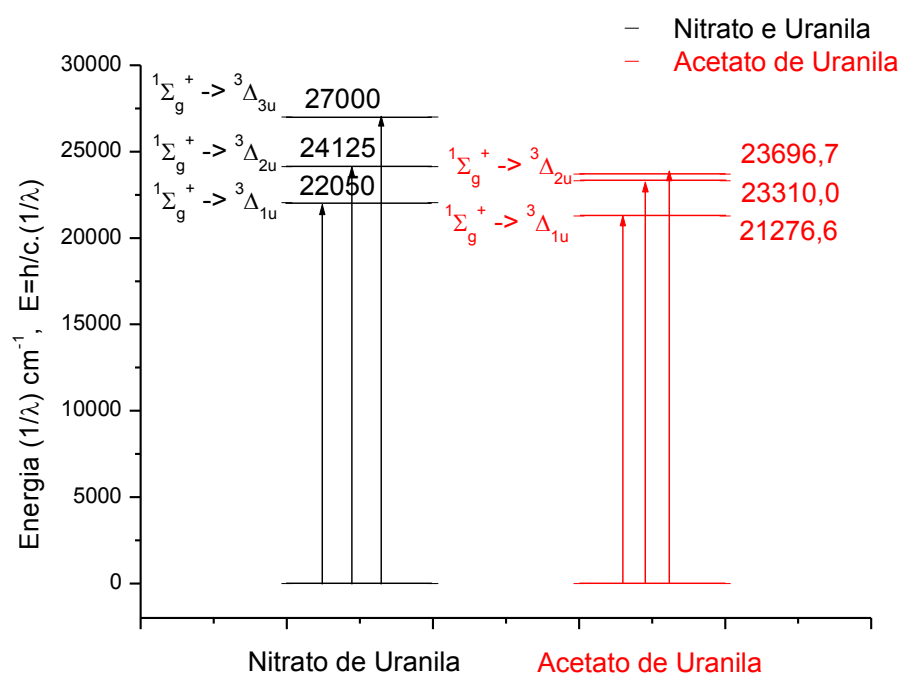


Figura 05 – Diagrama de energia comparativa do nitrato de uranila $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (McGLYNN and SMITH, 1961), e do acetato de uranila $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$, estudados neste trabalho.

Tabela 01 – Dados espectrais da solução aquosa de $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (MERCK)

Concentração mol/L	Índice de refração	Faixa da varredura (nm)
0,0010	1,3310	200-750
0,0100	não necessário só varredura	200 - 750
0,1990	1,3315	380 - 528

Tabela 02 – Propriedades eletroquímicas da solução aquosa de $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (MERCK)

Condutância do Solvente (H_2O) ($\times 10^{-3}$) S	Condutância da Solução 1×10^{-3} mol/L ($\times 10^{-3}$) S	Condutância Molar ($S \text{ cm}^2/\text{mol}$)	Tipo de eletrólito
12,64	74,58	61,24	não-eletrólito

K – constante da cela $0,98876 \text{ cm}^{-1}$

Tabela 03 – Transições obtidas da literatura (McGLYNN e SMITH, 1961) e atribuições experimentais para o espectro de absorção do ion $[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$. As transições experimentais se referem ao sal $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (MERCK) feitas para este trabalho, em solução aquosa.

Transição Teórica ^(a)	Comprimento de onda do pico máximo λ (nm) (deconvolução) ^(a)	Número de onda $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) ^(a)	Transição Experimental ^(b) (Atribuição)	
			λ (nm) [A]	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})
1 - $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{1u}$ (ou $^3\Pi_{1u}$)	453,5	22050	470,0 (ombro) [0,16492]	21276,6 (ombro)
2 - $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{2u}$ (ou $^3\Pi_{2u}$)	414,5	24125	429,0 (pico max) [0,76074] 422,0 (ombro) [0,73779]	23310,0 (pico) 23696,7 (ombro)
3 - $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{3u}$ (ou $^3\Pi_{3u}$)	370,4	27000	sobreposta (200-370)	sobreposta (50000-27000)

^(a) – Dados da literatura (McGLYNN e SMITH, 1961)

^(b) – Este trabalho

[A] – Absorbância (adimensional)

Tabela 04 – Propriedades espectrais da solução aquosa de $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (MERCK), de concentração 0,1990 mol/L

Intervalo espectral (nm)	Coeficiente de Absorção Integrado ^(a) $\int A(\bar{\nu})d\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)		Força do Oscilador ^(b) (adimensional)		
	Gaussiana	Simpson	DRAGO (x10 ⁻⁵)	FIGGS (x10 ⁻⁵)	SIMP2FOS (x10 ⁻⁵)
380 - 528	2198,3	2416,924	5,082	4,772	4,416

^(a) - Usamos $\int \varepsilon(\bar{\nu})d\bar{\nu} = \frac{\int A(\bar{\nu})d\bar{\nu}}{LM}$, onde L é o caminho óptico e M a concentração molar.

^(b) Método usado para o cálculo da força do oscilador, equação 01 (DRAGO, 1965); equação 02 (FIGGS, 1966); equação 03 SIMP2FOS (programa) (LIMA, et al, 1996). DRAGO E FIGGS usam o método da Gaussiana. LIMA e col. usam o método de Simpson.

Tabela 05 – Propriedades espectrais da solução aquosa de $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (MERCK), de concentração 0,1990 mol/L

	Número de Onda $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Parâmetro Nefelauxético β	Comprimento de Onda λ (nm)	Frequência ν (hertz) (x10 ¹⁴)
Pico da transição ⁽¹⁾	23310,0	0,9662	429,0	6,988
Pico da transição ⁽²⁾	21276,6	0,9649	470,0	6,379
Baricentro da Transição ⁽³⁾	23263,35	1,0076	429,86	6,972
Baricentro da Transição ⁽⁴⁾	23263,35	0,9783	429,86	6,972

⁽¹⁾ Relativo ao pico da literatura 24125 cm⁻¹ (McGLYNN e SMITH, 1961).

⁽²⁾ Relativo ao pico da literatura 22050 cm⁻¹ (McGLYNN e SMITH, 1961).

⁽³⁾ Relativo ao baricentro teórico pelos pesos da multiplicidade = $(3 \times 22050,0 + 3 \times 24125,0) / 6 = 23087,5$ cm⁻¹, à partir dos dados de (McGLYNN e SMITH, 1961).

⁽⁴⁾ Relativo ao baricentro teórico-experimental pelas intensidades aproximadas dos picos = $(2 \times 22050,0 + 10 \times 24125,0) / 12 = 23779,17$ cm⁻¹, à partir dos dados de (McGLYNN e SMITH, 1961).

Tabela 06 – Propriedades espectrais da solução aquosa de $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (MERCK), de concentração 0,1990 mol/L

	Efeito Nefelauxético 1 - β	Fator de Covalência $b^{1/2}$	Parâmetro de Sinha δ (%)
Pico da transição ⁽¹⁾	0,0338	0,130	3,50
Pico da transição ⁽²⁾	0,0351	0,132	3,64
Baricentro da Transição ⁽³⁾	-0,0076	-	-0,75
Baricentro da Transição ⁽⁴⁾	0,0217	0,104	2,22

⁽¹⁾ Relativo ao pico da literatura 24125 cm^{-1} (McGLYNN e SMITH, 1961).

⁽²⁾ Relativo ao pico da literatura 22050 cm^{-1} (McGLYNN e SMITH, 1961).

⁽³⁾ Relativo ao baricentro teórico pelos pesos da multiplicidade = $(3 \times 22050,0 + 3 \times 24125,0) / 6 = 23087,5 \text{ cm}^{-1}$, à partir dos dados de (McGLYNN e SMITH, 1961).

⁽⁴⁾ Relativo ao baricentro teórico-experimental pelas intensidades aproximadas dos picos = $(2 \times 22050,0 + 10 \times 24125,0) / 12 = 23779,17 \text{ cm}^{-1}$, à partir dos dados de (McGLYNN e SMITH, 1961).



ESTUDIO CUALITATIVO DE LOS CONOCIMIENTOS DE LOS ESTUDIANTES ESPAÑOLES DE EDUCACIÓN SECUNDARIA SOBRE POLÍMEROS



A QUALITATIVE STUDY OF HIGH SCHOOL SPANISH STUDENTS' KNOWLEDGE ABOUT POLYMERS

SERRANO-AROCA, Ángel¹; SOLAZ-PORTOLÉS, Joan Josep²

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

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

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

Received 22 June 2014; accepted 29 June 2014

RESUMEN

Dada la importancia de los materiales poliméricos en la actualidad y los escasos estudios de las ideas de los estudiantes de secundaria sobre ellos, se lleva a cabo un estudio que pretende aproximarse al conocimiento de los estudiantes españoles de educación secundaria sobre estos materiales. Se ha empleado una metodología cualitativa, basada en entrevistas semi-estructuradas. Han participado 8 estudiantes de educación secundaria obligatoria (10º grado, 16 años) y 4 estudiantes de bachillerato (12º grado, 18 años). Los resultados revelan que: a) el nivel de conocimientos sobre polímeros de los estudiantes de educación secundaria obligatoria es bajo, esto es, no es el que corresponde a un ciudadano alfabetizado científicamente; y b) estos conocimientos no mejoran significativamente tras la formación del bachillerato científico.

Palabras clave: Enseñanza de las ciencias, ideas de los alumnos, educación media, sustancias macromoleculares, entrevistas clínicas

ABSTRACT

Polymeric materials are important at present and there are few studies of High School students' ideas about them. Therefore, we carried out a study that aims to approach High School Spanish students' knowledge about these materials. A qualitative methodology, based on semi-structured interviews, has been used. Twelve High School students (eight of 10th grade and four of 12th grade) have participated in this research. Results indicate that: a) Tenth grade students' knowledge level about polymers is low, i.e. this level is inadequate for a scientifically literate citizen; and b) This knowledge level does not significantly improve after finishing 12th grade.

Keywords: Science education, pupils' ideas, secondary education, macromolecular substances, clinical interview.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros son un tipo de materiales extensamente utilizados hoy en día en nuestra sociedad debido a sus únicas propiedades y a su económico coste de producción. Estos materiales son esenciales para su uso como plásticos, fibras o elastómeros con multitud de aplicaciones en transporte, embalaje, envases, construcción, comunicación, vestidos, medicina, etc. Desde el fin de la Segunda Guerra Mundial, el campo de los materiales se ha visto revolucionado por los polímeros sintéticos que han ido sustituyendo a materiales tradicionales como la madera y los metales a lo largo de las últimas décadas. Los plásticos son actualmente en nuestra sociedad, sin lugar a dudas, uno de los materiales más utilizados en todo tipo de sector industrial, destacando por su baja densidad, consistentes propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, gran aislante, posibilidad de fabricar piezas a medida en serie, etc.

Las publicaciones de Seymour (1988) y Gertz (1995) ponen en evidencia que los polímeros están muy presentes en todos los lugares. Por otra parte, respecto al medio ambiente, es necesario que las personas tengan un cierto nivel de conocimientos sobre polímeros para que nuestra sociedad pueda tomar decisiones responsables. De este modo, se podría fomentar un consumo responsable y lograr así reducir la cantidad de residuos. También se conseguiría fomentar la reutilización de objetos para ahorrar materia prima y ahorrar energía de producción, haciendo así un uso más racional de la energía. Por lo tanto, es evidente que todo ciudadano culto de nuestra sociedad tiene que tener unos conocimientos mínimos sobre Química en general (Pereira *et al.*, 2013), y sobre materiales poliméricos en particular, al terminar la Educación Obligatoria.

En lo que se refiere a la didáctica, un aspecto que ha suscitado, y suscita, mucho interés entre los investigadores es el de las concepciones de los estudiantes (Sanmartín *et al.*, 2014; Trinidad-Velasco y Garritz, 2003). Sin embargo, no se han investigado en profundidad las concepciones de los estudiantes de secundaria sobre polímeros, y solamente aparece en la bibliografía algún resultado colateral relacionado con ellos (Scheffel *et al.*,

2009; Shwartz *et al.*, 2006). Sin embargo, muchos proyectos de orientación ciencia-tecnología-sociedad (CTS) han tomado el estudio de los materiales como hilo conductor de los contenidos de Química. Por ejemplo, en el Reino Unido, el proyecto *Salters Chemistry* se estructuró en unidades tales como Minerales, Combustibles, Polímeros, etc. (Bennett y Lubben, 2006). Esta filosofía fue posteriormente incorporada en otros proyectos como el *Science for XXI Century* (Burden, 2005).

En España, el estudio de los materiales se introduce por primera vez en el currículo del área de las ciencias de la naturaleza de la ESO (Educación Secundaria Obligatoria, 12-16 años) en 1992. La experiencia de todos estos años es que ha sido difícil consolidar los materiales como un contenido básico en el currículo de ciencias de naturaleza en la ESO debido a las dificultades del tiempo disponible (Caamaño, 2009). No obstante, el estudio de los materiales en el área de ciencias de la naturaleza tiene una escasa presencia en el currículo actual (De Pro, 2007). En concreto, en el currículo de Química de Bachillerato se introducen algunos contenidos CTS relacionados con los materiales y sustancias químicas, tales como los polímeros (Camaño, 2006).

Actualmente se imparten en España contenidos sobre polímeros en dos asignaturas de la ESO (Tecnología, obligatoria a los 15 años; y Física y Química, optativa a los 16 años) y en tres de Bachillerato (Ciencias para el Mundo contemporáneo, obligatoria a los 17 años; Tecnología Industrial, optativa a los 17 años; y Química, optativa a los 18 años). Precisamente, nuestro objetivo es indagar sobre las ideas de los estudiantes sobre polímeros al acabar la ESO (4º de la ESO, 16 años), tanto en los estudiantes que escogen el área científica como el área de humanidades y sociales; y al acabar el Bachillerato científico (2º de Bachillerato, 18 años). Esto es, nuestro problema a investigar es: ¿tienen los estudiantes de secundaria un nivel adecuado de conocimientos sobre polímeros?

METODOLOGÍA

El diseño de la investigación es cualitativo y se utiliza la entrevista clínica como técnica de recogida de información. La entrevista clínica se

ha revelado como un instrumento de gran valor en la investigación educativa, particularmente en la investigación en la didáctica de las ciencias, y en especial en el área de las concepciones de los estudiantes (Moreira y Lang da Silveira, 1993). Nosotros haremos uso de entrevistas semi-estructuradas (Mayan, 2001).

2.1. Sujetos participantes

Han participado 12 alumnos de un centro de educación secundaria público de la ciudad de València (España). De ellos, 8 son del último curso de la ESO y tienen 16 años (la mitad son de ciencias, cursaron la asignatura Física y Química en ese año y pertenecían al mismo grupo; la otra mitad son de humanidades y sociales y pertenecían a un grupo distinto). Los 4 restantes son del último curso de Bachillerato y tienen 18 años (todos ellos cursaron la asignatura de Química y pertenecen al mismo grupo). Los 4 estudiantes de cada uno de los 3 grupos fueron seleccionados atendiendo a sus resultados académicos a lo largo del curso: 1 con buenos resultados, 1 con malos resultados y 2 con resultados intermedios.

2.2. Procedimiento

La realización de las entrevistas a los alumnos se ha llevado a cabo siguiendo un guión de preguntas (que no se hacen necesariamente en el orden que están escritas) expuestas en la Tabla 1. Como puede verse en esta tabla las preguntas están relacionadas con 10 cuestiones básicas sobre polímeros: concepto de polímero, concepto de polimerización, propiedades de los plásticos, objetos que contienen polímeros, polímeros naturales, plásticos, ecología y plásticos, PET, plásticos biodegradables y polímeros conductores. Las 10 cuestiones básicas sobre polímeros fueron seleccionadas por 2 profesores universitarios y 1 profesor de educación secundaria, de acuerdo con su importancia en la educación secundaria, a partir de una batería de 25 cuestiones.

Tabla 1. Preguntas que se formularon durante las entrevistas en cada una de las 10 cuestiones sobre polímeros.

P-1.-Concepto de polímero: ¿Qué es un monómero y qué es un polímero? ¿Qué tipos de polímeros conoces? Dime algunos ejemplos de

nombres de polímeros que conozcas. ¿Te han enseñado alguna vez en clase diferentes tipos de polímeros?

P-2.-Concepto de polimerización: ¿Qué es una reacción de polimerización? ¿Has realizado o visto alguna reacción de polimerización. ¿Serías capaz de formular la reacción de polimerización del eteno (o etileno)? ¿Cómo se llama el polímero que se obtiene?

P-3.-Propiedades de los plásticos: ¿Cuáles son las propiedades únicas que poseen los plásticos que hace que se utilicen para multitud de aplicaciones? ¿Qué importancia social y económica tienen?

P-4.-Objetos que contienen polímeros: ¿Puedes enumerar 5 objetos que contengan alguna pieza de polímero que podrías encontrar en tu casa?

P-5.-Polímeros naturales: ¿Qué polímeros naturales conoces?

P-6.- Plásticos: ¿En qué consiste la inyección y la extrusión de plásticos? ¿Para qué se utiliza?

P-7.- Ecología y plásticos: ¿Eres consciente de lo importante que son las tres erres (3R) de ecología (reducir, reutilizar y reciclar) en el caso de los plásticos? ¿Por qué?

P-8.- PET: Algunos recipientes como las botellas de agua llevan el siguiente símbolo grabado:



¿Sabes lo que significa el triángulo con flechas, el número y la palabra PET?

P-9.- Plásticos biodegradables: ¿Qué es un plástico biodegradable? ¿Qué ventaja presentan respecto a los plásticos normales?

P-10.- Polímeros conductores: En el año 2000 dos científicos americanos y uno japonés descubrieron los polímeros conductores. ¿Cuál es la importancia de dicho descubrimiento? ¿Sabes si este descubrimiento recibió algún premio?

Las entrevistas fueron registradas con una grabadora. Durante la entrevista se permitió

al entrevistado la realización de matices en sus respuestas que pudieran proporcionar un valor añadido a la información que dan. A continuación, fueron transcritas en un documento y analizadas por los autores de este trabajo. Se pudieron encontrar hasta cuatro categorías diferentes de respuestas en cada una de las 10 cuestiones básicas sobre polímeros: correcta, casi correcta, poco correcta, incorrecta. Finalmente un autor de este trabajo y un profesor universitario (es decir, dos jueces) evaluaron las respuestas de los estudiantes y las clasificaron dentro de alguna de las cuatro categorías anteriormente citadas. El cálculo del coeficiente kappa de Cohen para evaluar el grado de acuerdo entre jueces arrojó un valor de 0.85, lo que indica un muy buen grado de acuerdo. Las discrepancias fueron resueltas de mutuo acuerdo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se representan gráficamente en la Figura 1 los resultados obtenidos en las entrevistas clínicas a los alumnos de 4º de la ESO de ciencias.

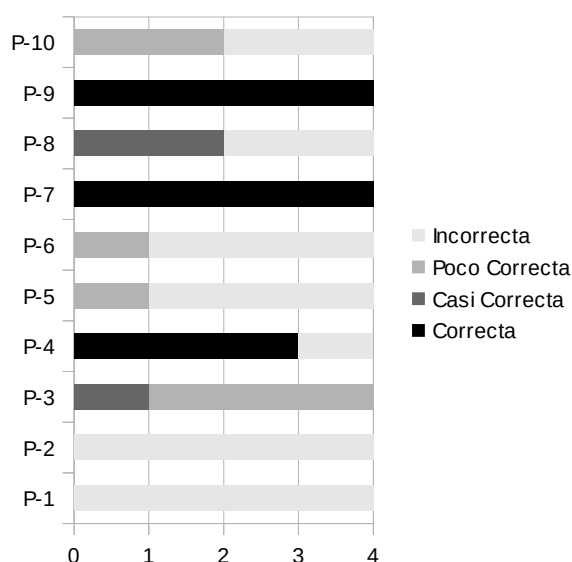


Figura 1. Número de estudiantes de 4º de la ESO (16 años) de ciencias en cada categoría de respuesta en las diez preguntas de la Tabla 1 (P-1, P-2, etc.).

Frente a la tan básica e importante pregunta de definir lo que es un monómero y un polímero (P-1), la respuesta de todos los alumnos fue incorrecta. Una estudiante ofreció la mejor respuesta, aunque incorrecta, afirmando que “un polímero es aquello que llamamos comúnmente plástico”. No supo definir monómero ni dar más información sobre la cuestión. Otros dos alumnos asociaron también monómero y polímero con la palabra plástico pero de forma más incorrecta. Por último, hubo otro alumno que confundió monómero y polímero con monomio y polinomio. Así pues parece que hay una tendencia en estos estudiantes, que recordemos tienen 16 años y acaban la educación secundaria obligatoria, a pensar erróneamente que polímero es sinónimo de plástico, cuando los plásticos son únicamente uno de los tipos de polímero que existen.

Nuevamente la estudiante del grupo consiguió la mejor respuesta a la P-3 aunque se quedó en la categoría de respuesta casi correcta: “los plásticos no son conductores, son de fácil fabricación, se pueden moldear fácilmente (depende del tipo). Son duraderos y algo resistentes a las temperaturas. Abaratan el precio del producto, evitan la electrocución, son duraderos y cómodos”.

La mayoría de los alumnos supieron enumerar cinco objetos que contengan alguna pieza de polímero que podrían encontrar en su casa (P-4) pero sin saber distinguir claramente entre los tipos de polímeros (plásticos, elastómeros, fibras, etc.). Sin embargo, la mayoría de los estudiantes no conocen ningún polímero natural (P-5).

Respecto a la pregunta sobre la inyección y extrusión de plásticos (P-6), tres de los cuatro alumnos no supieron contestarla y un estudiante dio una respuesta muy pobre con una visión algo deformada: “la inyección de plásticos es el bombear el plástico hasta que conseguimos una pieza grande con aire dentro”. En cuanto a la P-8, ningún estudiante supo dar la respuesta correcta. La mejor respuesta fue: “el triángulo con flechas indica que el producto es reciclable. El número indica a que grupo pertenece. PET significa que este producto no deja residuos”.

En la P-10, relativa a los polímeros conductores, dos ejemplos de respuestas son: a)

“la importancia de este descubrimiento es el poder utilizar los polímeros para conducir el calor, la electricidad, etc.(no lo tengo claro)” ; y b) “no lo sé, pero los cables de los electrodomésticos están cubiertos por plástico para que no recibamos corriente, así que lo veo un poco peligroso si se usara para eso”. Ninguno de los estudiantes sabía que se concedió un Premio Nobel de Química por este descubrimiento.

La representación de los resultados de las entrevistas clínicas a los alumnos de 4º de la ESO de humanidades y ciencias sociales se ofrece en la Figura 2.

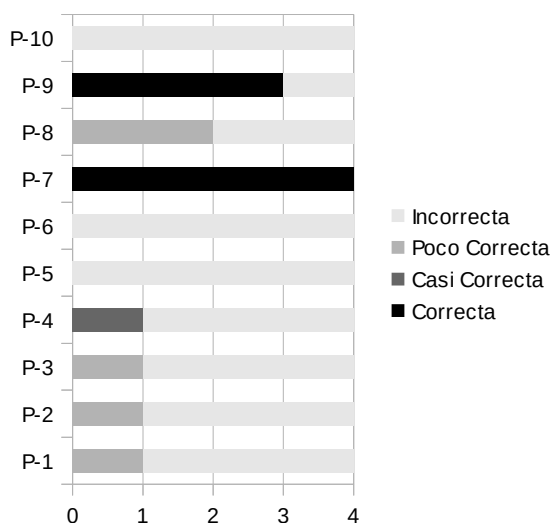


Figura 2. Número de estudiantes de 4º de la ESO (16 años) de humanidades y ciencias sociales en cada categoría de respuesta en las diez preguntas de la Tabla 1(P-1, P-2, etc.).

Estos resultados son bastante parecidos a los de los estudiantes del anterior grupo de ciencias, aunque algo peores. Como puede verse, P-7 y P-9 son las que mejor se responden tanto en este grupo con en el anterior. Sin embargo, en las respuestas a P-3 y P-4 hay más estudiantes de ciencias que se aproximan más a las correctas que de humanidades y ciencias sociales.

La mejor respuesta a la P-1 fue: “son los materiales que forman el plástico como las bolsas. Son moléculas formadas por células que

se repiten”. Respecto a las propiedades únicas de los plásticos y su importancia social y económica (P-3), sólo un estudiante fue capaz de dar una respuesta de categoría poco correcta. En la P-8, únicamente un alumno supo decir de forma correcta que el triángulo con flechas significa que se puede reciclar el material, y también sólo uno que PET era el nombre del plástico.

Finalmente, se muestran los resultados obtenidos en las entrevistas clínicas a los alumnos de 2º de Bachillerato en la representación gráfica siguiente (Figura 3).

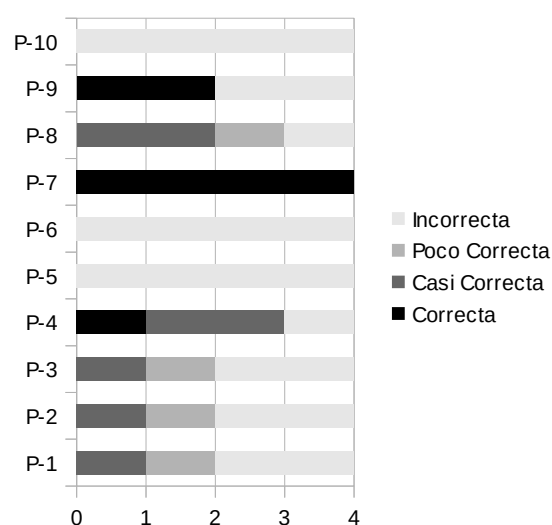


Figura 3. Número de estudiantes de 2º de Bachillerato científico (18 años) en cada categoría de respuesta en las diez preguntas de la Tabla 1(P-1, P-2, etc.).

Puede apreciarse que mejoran un poco las respuestas, en relación a los estudiantes de la ESO de ciencias, en P-1, P-2 y P-8; las demás son iguales o incluso un poco peores, como el caso de P-5, P-6 y P-9.

En P-1, también los estudiantes de este nivel toman polímero como sinónimo de plástico. Una estudiante acertó a decir que: “los polímeros están formados por componentes denominados monómeros”. La mejor respuesta fue: “un monómero es una sustancia que se agrupa con otras de las mismas características para formar polímeros. Un polímero es un conjunto de

monómeros que se han modificado para obtener unas características determinadas. Lo he visto en el programa de televisión el Hormiguero. Son polímeros el PVC, el PET y otros plásticos, por ejemplo”.

La mitad de los alumnos no sabe explicar lo que es una reacción de polimerización (P-2). La mejor respuesta obtenida: “Es una reacción mediante la cual se obtienen polímeros, conseguidos haciendo reaccionar monómeros a temperaturas y presiones determinadas para obtener ciertas propiedades. No, no he realizado polimerizaciones en el centro en el que estudio aunque sí sinteticé nylon en una visita a la Universidad. No soy capaz de formularla”.

En la P-8 dos estudiantes consiguieron acercarse a la respuesta correcta. Uno de ellos dijo: “el número es el grado de dureza del plástico, las flechas es que es reciclable y lo de PET no lo sé. No sabía que estaban grabados esos símbolos”. Los otros dos alumnos restantes dieron respuestas incorrectas.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este estudio cualitativo pueden extraerse como mínimo dos conclusiones, siempre teniendo presentes las limitaciones de nuestra investigación (pocos sujetos y del mismo centro educativo) que imposibilitan efectuar generalizaciones con márgenes de fiabilidad elevados. En nuestra opinión, la conclusión más importante es que el nivel de conocimientos sobre materiales poliméricos adquirido por los estudiantes entrevistados al acabar la educación secundaria obligatoria (16 años) está muy lejos de ser el óptimo. Si uno de los objetivos en la educación secundaria obligatoria es la alfabetización científica de la ciudadanía (De Oliveira *et al.*, 2013), creemos que los conocimientos puestos de manifiesto por nuestros estudiantes sobre polímeros evidencian que no estamos proporcionando la formación adecuada a nuestros ciudadanos para conocer mejor el mundo que les rodea, ni para ser consumidores críticos y responsables, ni para ser activistas en favor del medio ambiente.

Por otra parte, la segunda conclusión hace referencia a la enseñanza que se lleva a cabo en el Bachillerato científico (16-18 años). Hemos constatado que durante ese período de

formación los estudiantes no han mejorado significativamente sus conocimientos sobre materiales poliméricos, respecto de la fase académica anterior, a pesar de tratarse de un contenido de especial relevancia para la ciencia contemporánea y estar incluido en el currículo.

Hemos de destacar que en un estudio realizado en Israel con estudiantes entre el grado 10 y el grado 12 (es decir, entre 16 y 18 años) sobre el nivel de alfabetización química (Shwartz, *et al.*, 2006), aparece un ítem sobre el concepto de polímero en el que el 37% de estudiantes de grado 10 y el 27% en el grado 12 afirma desconocer qué es un polímero. En consecuencia, parece que la conclusiones de este trabajo están en línea con lo que ocurre en otros países.

Finalmente, señalaremos que, en nuestra opinión, las posibles causas de este bajo nivel de conocimientos sobre polímeros en la educación secundaria han de buscarse fundamentalmente en el diseño curricular y en la metodología de enseñanza. En el primer caso, pensamos que más contenidos sobre sustancias poliméricas han de impregnar de manera transversal el currículum de la educación secundaria, destacándose sus propiedades. En el segundo caso, todo apunta a que una metodología activa donde el estudiante construye sus conocimientos de manera colaborativa puede mejorar los resultados académicos (Acar & Tarhan, 2006; Furió & Furió, 2009)

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a los profesores y estudiantes del Instituto de Educación Secundaria Isabel de Villena de Valencia su amable participación en este estudio.

REFERENCIAS

1. Seymour, R.B. *Journal of Chemical Education*, **1988**, 65, 327.
2. Gertz, S. *Polymers All Around You*. American Chemical Society, **1995**, Washington, DC.
3. Pereira, C.E., Oliveira, N., Benedetti Filho, E., Fionucci, A.R. (2013). *Periódico Tchê Química*, **2013**, 10, 12. Disponível em www.periodico.tchequimica.com, acessado en 7/06/2014.

4. Sanmartín, B., Solaz-Portolés, J.J., Sanjosé, V. *Educación Química*, **2014**, 25, 139.
5. Trinidad-Velasco, R., Garritz, A. *Educación Química*, **2003**, 14, 72-85.
6. Scheffel, L., Brockmeier, W., Parchmann, I. Historical material in macro-micro thinking: Conceptual change in chemical education and the history of chemistry. In J.K. Gilbert & D. Treagust (Eds.), *Multiple representations in Chemical Education*, **2009**, 215-250, Springer, Dordrecht.
7. Shwartz, Y., Ben-Zvi, R., Hofstein, A. *Chemistry Education Research and Practice*, **2006**, 7, 203.
8. Bennett, J., Lubben, F. *International Journal of Science Education*, **2006**, 28, 999.
9. Burden, J. *Alambique. Didáctica de las Ciencias Experimentales*, **2005**, 46, 68.
10. Caamaño, A. *Alambique. Didáctica de las Ciencias Experimentales*, **2009**, 59, 9.
11. De Pro, A. *Alambique. Didáctica de las Ciencias Experimentales*, **2007**, 53, 3.
12. Caamaño, A. *Educación Química*, **2006**, 17, 2.
13. Moreira, M. A., Lang de Silveira, F. *Instrumento de pesquisa em ensino e aprendizagem*, EDIPURCS, **1993**, Porto Alegre.
14. Mayan, M.J. (2001) *An introduction to qualitative methods: A training module for students and professionals*, Qual Institute Press, **2001**, Edmonton, Canada.
15. De Oliveira, D., Delourdes, M., Pereira, R., Vázquez-Alonso, A. *Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias*, **2013**, 12, 313.
16. Acar, B., Tarhan, L. *International Journal of Science and Mathematics Education*, **2006**, 5, 343.
17. Furió, C., Furió, C. *Educación Química*, **2009**, 20, 246.



ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA DO CORANTE VIOLETA DE GENCIANA

SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF THE GENTIAN VIOLET DYE

Nascimento, J. F. S.; Melo, M. L.; Junior, H. S.; Lima, F. J. S.;
Silva, A.O., Pereira, F. C.*

Universidade Federal do Rio Grande do Norte UFRN, Brasil.
Centro de Ciências Exatas e da Terra - Instituto de Química
C P 1524, CEP: 59072-970, Natal - RN, Brasil.

(*) e-mail: claudece@ufrnet.br

Received 29 June 2014; received in revised form 01 August 2014; accepted 05 August 2014

RESUMO

Violeta de genciana é uma formulação farmacêutica com propriedades antisséptica e antimicótica. É um corante usado no processo de coloração de Gram e muito empregado na identificação de bactérias. O comportamento espectrofotométrico do corante foi investigado em amplo intervalo de pH, em solução tampão B-R. Curvas analíticas foram obtidas em distintos valores de pH, e apresentaram linearidade em amplo intervalo de concentração. Seu coeficiente de absorvidade molar (ϵ) mostrou dependência com o pH. O limite de detecção foi de $3,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e a aplicação da metodologia, em formulações farmacêuticas, revelou resultados compatíveis com aqueles descritos pelos fabricantes.

Palavras-chave: *Violeta de Genciana, Cristal Violeta; Violeta Básica 3, Metil Violeta 10B.*

ABSTRACT

Gentian violet is a known antiseptic and antifungal agent. A dye used in the Gram's method, and one agents to differentiating bacterial species used nowadays. The gentian's spectrophotometric behavior has been studied in a wide range of pH interval, within B-R buffer solution. The analytical behavior has been observed in several values of pH and they shown linearity as a function of the concentration. The dye's molar absorption coefficient has shown pH-dependence. The detection limit is about 3.0×10^{-6} mol L⁻¹ and has been applied in samples of pharmaceutical formulations in which is found agreement between the results and those described by the manufacturers.

Key words: *Gentian violet, Crystal violet; Hexamethyl pararosaniline, Methyl, Violet 10B*

INTRODUÇÃO

Corantes sintéticos são extensivamente utilizados nas indústrias de papéis, têxteis, alimentícias, cosméticas, farmacêuticas, dentre outras. Cerca de 10^6 toneladas destes pigmentos são produzidos anualmente no planeta para emprego nos mais distintos setores industriais. Estima-se que 15% deste total, seja perdido durante suas sínteses e demais processos nos quais são submetidos (Huan-Jung *et al.*, 2009, Sahoo, *et al.*, 2005).

Continuamente, os dejetos das indústrias que operam com os corantes, são descartados nos cursos das águas sem qualquer tratamento prévio (Filipkowska, *et al.*, 2002). O descarte de resíduos industriais destes pigmentos provoca uma grande agressão ao meio ambiente, uma vez que, altera as características estéticas dos corpos d'água, interferindo na penetração da luz na água, e ocasionando distúrbio no ecossistema presente (Weisburger, 2002). Muitos dos corantes utilizados por estes setores são extremamente resistentes e de difícil extinção. Esta dificuldade reside em suas complexas fórmulas moleculares, enquanto a sua maioria, apresentam anéis aromáticos em suas moléculas. Estas estruturas aromáticas, quase sempre, são carcinogênicas e mutagênicas (Robinson, *et al.*, 2001).

Dentre todos os corantes existentes, os pertencentes à família dos triarilmetanos são os mais numerosos já registrados, e apresentam um espectro de aplicação industrial que abrange o mais diversificado uso. Dentre as mais destacadas, encontra-se a pigmentação do náilon, algodão, seda, madeira, óleos, lubrificantes, graxas, vernizes, plásticos, alimentos, etc., (Docampo, *et al.*, 1983; Chih-Hung, *et al.*, 2008). A literatura destaca que esta categoria de corantes é extremamente recalcitrante e tóxica às células mamárias, e pode causar mutações (Chih-Hung, *et al.*, 2008).

Violeta de genciana (VG), cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 1, também é conhecida como violeta básica, cristal violeta e metil violeta 10B. De acordo com as regras estabelecidas pela IUPAC (união internacional da química pura e aplicada), seu nome oficial é: cloreto de N-[4-[bis[4-dimetilamino)-fenil]-

metileno]-2,5-ciclohexadieno-1-ilidino]-N-metilmetanamônio, (Cl 42555). Apresenta fórmula molecular $C_{25}H_{30}N_3Cl$, e massa molar de $407,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pertence a classe dos corantes triarilmetanos. Foi sintetizado pela primeira vez pelo químico Frances, Charles Lauth em 1861, e recebeu o nome preliminar de violeta de Paris (Berrios, *et al.*, 2011).

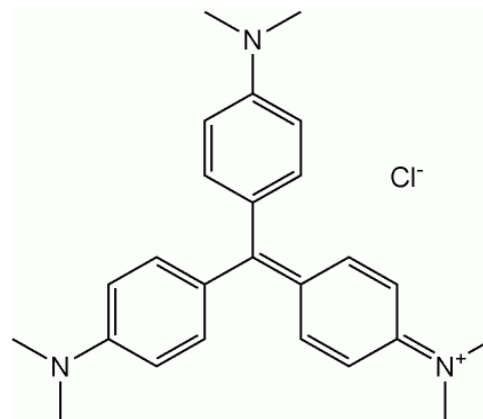


Figura 1 - Fórmula estrutural do corante violeta de genciana.

A fototoxicidade desta categoria de corantes baseia-se em sua reação com espécies oxigenadas. Portanto, sua interação com as enzimas nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfatase e com a tireóide peroxidase, é capaz de catalisar sua oxidação e gerar produtos carcinogênicos, tais como, aminas aromáticas primárias e secundárias (Cho, *et al.*, 2003; Bhasikuttan, *et al.*, 2002). Também apresenta a capacidade de estimular a glândula pituitária, causando uma replicação de células da tireóide e hipotireoidismo (Arbiser, *et al.*, 2009). Dados da literatura relatam que VG é capaz de provocar alterações na permeabilidade das membranas, e danos na estrutura do DNA. Estes efeitos são provocados, após a administração de VG e sua posterior conversão a forma leuco-violeta de genciana (incolor). O produto desta metabolização altera a composição celular e afeta funções essenciais de importantes proteínas (Tácal, *et al.*, 2007).

Estudos envolvendo a biodegradação de VG têm mostrado que sua função leuco, pode ser identificada como sendo o N-óxido, leuco-corante, N – dimetilado. Este maior produto da degradação de VG é gerado pela ação da enzima peroxidase e sistemas metabólicos microssomais, e mostrou envolvimento do co-

fator NADH (Tacal, *et al.*, 2007).

VG foi introduzida na dermatologia, como agente antisséptico em 1890, e vem sendo usada como preparação aquosa a 1% e 2%, o que corresponde a obtenção de soluções do composto, com proporções de 10 e 20 mg mL⁻¹, respectivamente. A formulação comercial deste corante triarilmetano é realizada através da mistura de três outros corantes: hexa, penta, e tetrametilpararosnilina. Vários outros processos de manufatura deste corante podem ser realizados. Contudo, todos os sistemas existentes, envolvem a oxidação de uma mistura de anilina e p-toluidina, empregando ácido arsênico como agente oxidante. Outra metodologia emprega o uso do cloreto de carbonila em N,N-dimetil anilina. A composição usual de VG é uma preparação envolvendo 96% cloreto de hexametilpararosnilina, 4% cloreto de pentametilpararosnilina e cloreto de tetrametilpararosnilina. A substância se apresenta com características inodoras e de cor bronze esverdeado. Sua solubilidade é 1 parte do corante para 200 partes de água. Em glicerol, esta relação cai para 1:30. Também é solúvel em álcool (Balabanova, *et al.*, 2003).

Na oftalmologia, VG foi aplicada pela primeira vez, pelo médico alemão Jakob Stilling. Em 1890, Stilling publica uma breve monografia relatando os efeitos bactericidas de VG e, com o apoio do laboratório Merck & Cia., manufaturam a primeira formulação farmacêutica deste pigmento, chamada de "pyoktanin". Violeta de genciana foi amplamente utilizada no tratamento médico até os anos de 1950, quando surgiram novas drogas, desenvolvidas através da descoberta da penicilina e dos antibióticos (Berrios, *et al.*, 2011).

A ação bactericida do pigmento VG é mais eficiente em valores elevados de pH (Docampo, *et al.*, 1990). Seu mecanismo de ação ocorre através da inibição na replicação do DNA, em microrganismos do tipo *Clostridium perfringens*, *Escherichia coli* e *Micrococcus lysodeitricus*. De acordo com a literatura (Docampo, *et al.*, 1990), a ação tóxica de VG nas bactérias, se dá através dos seguintes caminhos:

- Alteração no potencial redox das células provocada pelo corante;

- Formação de um complexo entre o corante e elementos existentes na bactéria;
- Inibição na síntese de proteínas, devido à ligação do corante com os ribossomos no patógeno;
- Inibição na síntese da glutamina, através do bloqueio no metabolismo do ácido glutâmico no microorganismo;
- Inibição da formação de paredes celulares nas bactérias;
- A ação fotodinâmica de VG tem sido descrita em bactérias. A toxidez de VG na polimerase, de espécies do tipo *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* e *Trypanosoma cruzi*.

As potencialidades de aplicação tópica de VG na dermatologia incluem tratamento de eczemas, furúnculos superficiais e úlceras crônicas. Apresenta ação contra *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*. Combinada com outras formulações, exibe papel importante, na redução de colônias de *estafilococos* no cordão umbilical de recém-nascidos, bem como, no tratamento neonatal de infecções do tipo *estreptococal*. Sua aplicação tópica combate infecções por cândida e outras micoses, assim como, moléstias vaginais. Seu leque de atuação inclui ação contra parasitas intestinais do tipo *tripomastigote do T. cruzi* (Balabanova, *et al.*, 2003).

Os efeitos adversos registrados, no uso prolongado de VG, incluem irritação nas membranas da mucosa, causando conjuntivites; distúrbios gastrointestinais; cistites hemorrágicas (infecção na bexiga); necrose de tecidos epiteliais; mutações em sequências específicas no DNA e na mitose celular, bem como, desequilíbrios nas funções de determinados cromossomos. Em adição, existem relatos de que VG é capaz de alterar arranjos de tecidos e culturas celulares, induzindo a carcinomas hepatocelular e sarcomas em células reticulares. Também há evidências de necroses em glândulas penianas, irritação gastrointestinal, náuseas, vômitos, diarreias, dores abdominais, etc., (Balabanova, *et al.*, 2003).

O corante apresenta uma larga variedade de aplicações, incluindo seu uso como marcador

de colágeno, bem como, na erradicação de bactérias do tipo Gram positiva, *micrococcus luteus*, estafilococos e infecções por cândida. Em adição, também é ativa contra leveduras patogênicas, bactérias do tipo *clostridium perfringens* (bactérias em forma de bastão; anaeróbica e formadoras de esporos), *escherichia coli*, cocos anaeróbicos, Gram-positivos e candidiasis oral (Bhandarkar et al., 2008; Chen et al., 2009).

Deste os anos de 1930, que VG vem sendo largamente empregada na indústria da aquicultura, para o tratamento de enfermidades em peixes e combate a parasitas, protozoários e controle de fungos. Embora suas atividades terapêuticas tenham comprovada eficácia; jamais recebeu registro como droga veterinária, pela união européia e do U.S. Food and Drug Administration (FDA), devido as suas as propriedades carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas (Wu, et al., 2007; Dowling, et al., 2007; Lee., et al., 2006).

Pouquíssimos métodos analíticos para o monitoramento de VG são reportados na literatura. Os escassos registros apontam o uso das seguintes técnicas: cromatografia líquida (Wu, et al., 2007; Dowling, et al., 2007; Lee., et al., 2006; Mitrowska et al., 2005; Tao, et al., 2011; Andersen et al., 2009) e cromatografia líquida de alta performance (Sagar, et al., 1995; Long et al., 2009) e espectrofotometria (Safarik, et al., 2002; Deng, et al., 2010; Zhang, et al., 1994; Ramachandran, et al., 1994; Burns, et al., 1991; Balcerzak, 1991; Sato et al., 1982; Tbei et al., 1979; Fogg et al., 1977; Markham, et al., 1967; Junior et al., 2010).

Considerando a importância no emprego industrial e na aplicação terapêutica do corante VG, bem como, as suas propriedades danosas aos seres vivos, quando do uso inadequado deste pigmento, o presente trabalho tem como finalidade, investigar o comportamento espectrofotométrico do corante violeta de genciana em meio aquoso, em amplo intervalo de pH. Estabelecer as melhores condições experimentais para a sua determinação e extrair o seu coeficiente de absorvidade molar (ϵ). Após a realização destas etapas, pretende-se aplicar as condições ótimas de trabalho, a fim de determinar o corante em formulações

farmacêuticas.

PARTE EXPERIMENTAL

EQUIPAMENTOS

Foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS 1650 PC da marca Shimadzu com interface a um computador. Todos os experimentos foram conduzidos com cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico. Para a preparação de todas as soluções de trabalho foi empregada uma balança analítica da marca Marte Mict. Todos os valores de pH das soluções utilizadas foram ajustados com um pHmetro da marca Marconi PA200. Antes de seu uso, o eletrodo combinando de vidro foi previamente calibrado com as soluções fornecidas pelo fabricante.

REAGENTES

Corante violeta de genciana (Merck), ácido acético (Vtec), ácido fosfórico (Merck), ácido bórico (Merck) e hidróxido de sódio (Merck). Todos os reagentes apresentavam grau analítico.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As soluções tampão Britton e Robinson (B-R) foram obtidas através da mistura dos ácidos acético, fosfórico e bórico. O pH das soluções, no intervalo de 2 a 12, foi ajustado pela adição de hidróxido de sódio. Soluções do corante foram obtidas através da dissolução do sal diretamente em água destilada. As amostras farmacêuticas analisadas foram solução de violeta de genciana a 1%, solução tópica de uso adulto e pediátrico (laboratório ADV) e solução de violeta de genciana a 2% (laboratório Lafare).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comportamento Espectrofotométrico Do Corante Violeta De Genciana

O comportamento espectrofotométrico de violeta de genciana foi inicialmente investigado para concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão B-R pH 3,0, mostrado na Figura 2.

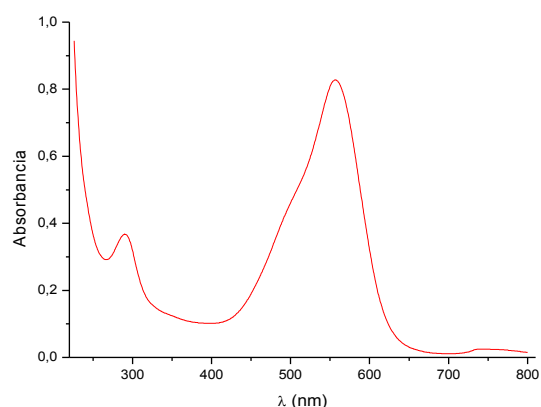


Figura 2: Espectro UV-Vis de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de VG em tampão B-R pH 3,0.

Os espectros são bem caracterizados, apresentando duas bandas de absorção. Em $\lambda_{\text{max}} = 557$ nm observa-se um intenso pico de absorção. De acordo com a literatura (Junior et al., 2010), esta banda de absorção é característica de toda a família desta classe de corantes e, este evento, é atribuído a absorção, proveniente da conjugação das duplas ligações (cis e trans) nos anéis aromáticos e da hiperconjugação dos grupos $-\text{NR}_2$, existente nos cromóforos. Em $\lambda = 291$ nm é possível constatar a ocorrência de um pico de menor intensidade, evento atribuído a uma absorção secundária pelos grupos substituintes ativantes $-\text{NR}_2$, ligados às funções aromáticas do pigmento.

A influência da variação de pH, nos sinais espectrofotométricos de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ do corante VG, foi realizada em amplo intervalo, na faixa de 2,0 a 12,0 em um sistema tamponante B-R. A Figura 3 mostra os resultados desta avaliação.

O sinal de absorção, observado em $\lambda_{\text{max}} = 557$ nm, apresenta um comportamento dependente da concentração hidrogeniônica. O pico decresce em função no aumento nos valores de pH, e tende a extinção em pH > 12,0. O pico observado em 291 nm sofre rebaixamento, à medida que os valores de pH aumentam, e extingue-se em pH superior a 7,0. Por outro lado, em valores de pH $\geq 10,0$ é possível observar a geração de um novo pico de absorção em λ_{max} de 244 nm. Este novo pico é

atribuído a formação de um isômero do corante (Tacal et al., 2007; Junior et al., 2010).

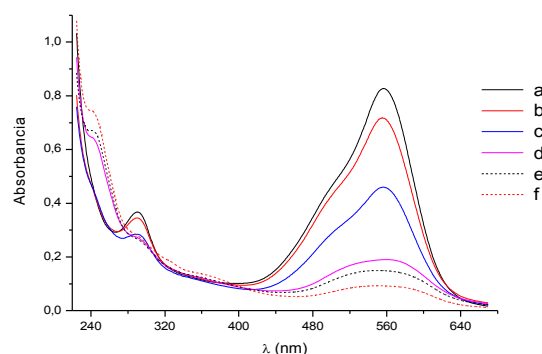


Figura 3: Espectros de absorção UV-Vis obtidos de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de VG em sistema tampão B-R. Curvas; (a) pH 3,0; (b) pH 6,0; (c) pH 7,0; (d) pH 10,0; (e) pH 11,0 e (f) pH 12,0.

O gráfico da relação de absorbância, nos três comprimentos de onda citados, em função das variações de pH são mostradas na Figura 4.

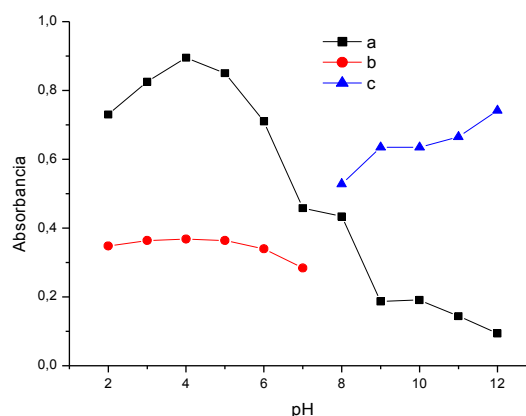


Figura 4: Gráfico representativo dos valores de absorbância versus a variação de pH obtidos de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de VG em sistema tampão B-R. Curvas: (a) pico a 557 nm; (b) pico a 291 nm e (c) pico a 244 nm.

A curva, referente ao pico em $\lambda_{\text{max}} = 557$ nm, apresenta um comportamento de decaimento dos sinais com um perfil sigmoidal, enquanto o pico em $\lambda_{\text{max}} = 291$ nm apresenta independência em valores de $2,0 \leq \text{pH} \leq 7,0$. Em valores superiores observava-se a sua supressão. Por outro lado, o pico atribuído ao isômero do

corante pode ser observado a partir de pH 8,0.

Considerando que a banda de absorção do corante, observada na região visível (Vis), apresenta um sinal com boa resolução e sensibilidade, escolheu-se, desta forma, o pico em λ_{max} 557 nm para estudos posteriores.

A influência da variação na concentração do corante, sobre o sinal de absorbância, foi investigada em amplo intervalo de concentração, entre $1,0 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, em distintos valores de pH em sistema tampão B-R. Os espectros de absorção obtidos deste ensaio, para pH 3,0, são mostrados na Figura 5.

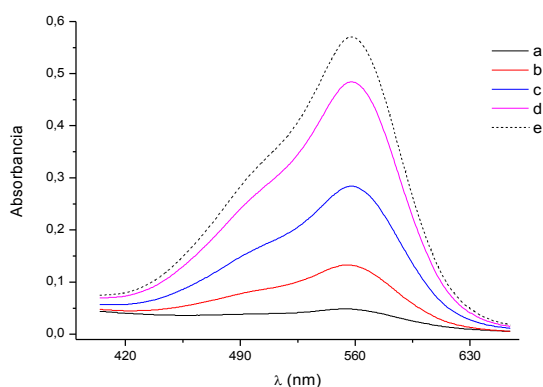


Figura 5: Espectros de absorção molecular obtidos em solução tampão B-R pH 3,0 para concentrações crescentes do corante. Curvas: (a) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (b) $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (c) $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (d) $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e (e) $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

A relação entre o sinal espectrofotométrico, em função dos incrementos na concentração do corante, é mostrada na Figura 6.

A curva mostrada na Figura 6 apresenta linearidade no intervalo de concentração de VG entre 1×10^{-5} mol L⁻¹ a 1×10^{-4} mol L⁻¹. A equação é representada pelos parâmetros: $Y = a + bx$; $Y = -0,076 + 6,93 \times 10^3 [VG]$, $R = 0,998$ e $n = 7$; onde: -0,076 é o coeficiente linear; $6,93 \times 10^3$ o coeficiente angular e [VG] concentração molar (mol L⁻¹) do corante VG; R é o coeficiente de correlação e n o número de medidas.

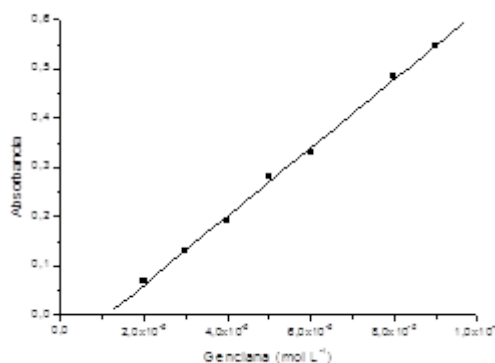


Figura 6: Curva analítica para o corante VG obtida em solução tampão B-R pH 3,0, para $\lambda = 557$ nm.

De acordo com a literatura (Skoog, *et al.*, 1997; Skoog *et al.*, 2002; Harris, 2001), a relação entre concentração e absorbância segue a lei de Lambert e Beer através de uma função linear.

Com o objetivo de otimizar as melhores condições experimentais para o monitoramento de VG, foi avaliado o efeito da variação na concentração do corante em solução tampão B-R pH 4,0. Os resultados são mostrados na Figura 7.

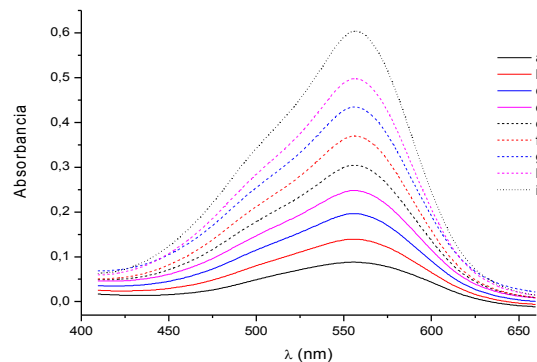


Figura 7: Influência na variação da concentração de VG sobre os sinais de absorbância obtidos em solução tampão B-R pH 4,0. Curvas: (a) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (b) $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (c) $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (d) $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (e) $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (f) $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (g) $7,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (h) $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e (i) $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Conforme observado previamente, o sinal espectrofotométrico do corante, aumenta em função do aumento na concentração de VG. Esta relação pode ser melhor visualizada na Figura 8.

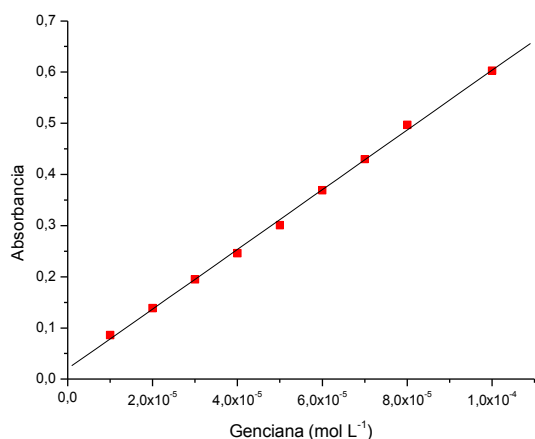


Figura 8: Gráfico da relação da absorbância versus a concentração de VG em solução tampão B-R pH 4,0.

A figura mostra uma relação linear no intervalo de concentração entre $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A equação é representada pela expressão: $Y = 0,020 + 5,83 \times 10^3 [VG]$, $R = 0,999$ e $n = 9$; onde 0,020 é o coeficiente linear; $5,83 \times 10^3$ coeficiente angular; $[VG]$ é a concentração molar do corante (mol L^{-1}); R = coeficiente de correlação e n é o número de pontos do ensaio.

Conforme observado, para o mesmo ensaio realizado em pH 3,0, o sistema apresenta linearidade em amplo intervalo de concentração (Skoog, *et al.*, 1997; Skoog *et al.*, 2002; Harris, 2001).

Com o intuito de avaliar o perfil da resposta espectrofotométrica do corante VG em outro valor de pH, investigou-se o comportamento do pigmento, em amplo intervalo de concentração em sistema tamponado B-R pH 5,0. As curvas espectrofotométricas deste estudo são mostradas na Figura 9.

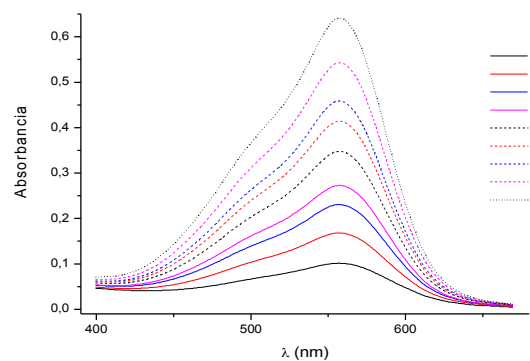


Figura 9: Espectros UV-Vis do corante VG em solução tampão B-R pH 5,0. Curvas: (a) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (e) $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (f) $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (g) $7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (h) $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (i) $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

A relação entre absorbância e concentração do corante VG é mostrada na Figura 10.

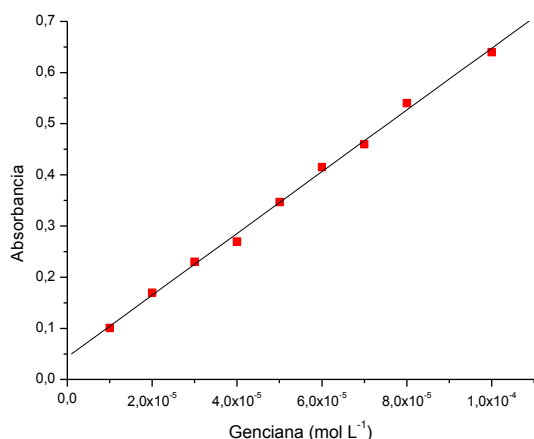


Figura 10: Curva analítica para o pigmento VG obtida em solução tampão B-R pH 5,0.

A curva apresenta linearidade no intervalo de concentração do corante entre $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A expressão da curva é: $0,044 + 6,036 \times 10^3 [VG]$, $R = 0,998$ e $n = 9$; onde 0,044 é o coeficiente linear, $6,036 \times 10^3$ a tangente da curva, $[VG]$ é a concentração molar (mol L^{-1}) do corante e n o número de medidas (Skoog, *et al.*, 1997; Skoog *et al.*, 2002; Harris, 2001).

A sobreposição das regressões lineares obtidas nestes três valores de pH é mostrada na Figura 11.

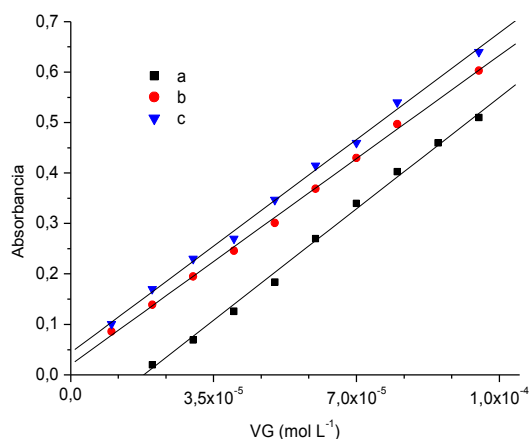


Figura 11: Gráfico das relações entre o aumento na concentração do pigmento VG e o sinal espectrofotométrico obtido em sistema tamponante B-R. Curvas: (a) pH 3,0; (b) pH 4,0 e (c) pH 5,0.

Conforme observado, para os três valores de pH investigados (pH 3,0; pH 4,0 e pH 5,0), as curvas analíticas apresentam excelente linearidade em todos os intervalos de concentração investigados.

O limite de detecção para VG foi calculado segundo a Equação 1:

$$LD = ksb / m \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde k= fator de confiança para 98%; sb= desvio-padrão do branco e m é a tangente da curva analítica construída em valor de pH 5,0 (Skoog, *et al.*, 1997; Skoog *et al.*, 2002; Harris, 2001). Este valor é de $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Através deste estudo foi possível estimar o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) para o corante VG. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores do coeficiente de absorvidade molar do corante VG, em função das mudanças nos valores de pH, em sistema tampão B-R.

pH	$\epsilon \text{ (mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{L)}$
3,0	$6,9 \times 10^3$
4,0	$5,8 \times 10^3$
5,0	$6,0 \times 10^3$

Os resultados obtidos mostram que a constante de absorvidade molar do corante analisado (ϵ), é função dependente da concentração hidrogeniônica do meio reacional. Em valores de pH muito elevado observa-se a total supressão da banda de absorção na região do visível. Este comportamento é indicativo de processos de desprotonação de sítios amina existentes na estrutura do analito (Junior, *et al.*, 2010). De qualquer forma, os valores encontrados mostram que a substância é capaz de gerar um método analítico, que apresenta uma excelente sensibilidade, uma vez que, os valores médios de ϵ , permitem obter tangentes próximos a 90° . Desta forma, pequenas variações na concentração deste analito, geram boas oscilações nas leituras do sinal espectrofotométrico.

Aplicações em Formulações Farmacêuticas

As aplicações da metodologia desenvolvida foram realizadas nas formulações farmacêuticas (antissépticas), denominadas de solução de violeta de genciana a 1%, produzida pelo laboratório ADS, e solução de violeta de genciana a 2%, produzida pelo laboratório Lafare. Ambas amostras foram analisadas sem o emprego de qualquer tratamento prévio, além de procedimentos de diluição. Os resultados obtidos destas matrizes são mostrados na Tabela 2. O tratamento estatístico, para extração do desvio-padrão, foi realizado de acordo com as orientações da literatura (Skoog, *et al.*, 1997; Skoog *et al.*, 2002; Harris, 2001).

Tabela 2: Resultados obtidos através da aplicação da metodologia desenvolvida para a direta quantificação de VG em amostras farmacêuticas.

Laboratório	Concentração indicada	Concentração encontrada (*)
ADS	1%	0,98% (± 0,01%)
Lafare	2%	1,88% (± 0,11%)

(*): para n = 3 medidas.

Os resultados obtidos da presente aplicação mostram que a metodologia desenvolvida apresenta potencialidades para ser empregada em amostras reais. As formulações farmacêuticas analisadas apresentam concentração de VG em valores próximos àqueles indicados pelos fabricantes.

CONCLUSÕES

O ensaio espectrofotométrico desenvolvido mostrou-se de simples utilização, para o monitoramento do corante violeta de genciana em solução aquosa. Os estudos revelaram, que o seu coeficiente de absorvidade molar (ϵ), é dependente da variação de pH do meio reacional, uma vez que, a molécula apresenta sítios básicos e, o processo de protonação/desprotonação da molécula, envolve o deslocamento de duplas ligações existentes na estrutura do composto. A aplicação da metodologia, para a determinação direta do pigmento em formulações farmacêuticas, é adequada, considerando que, as amostras, apresentaram níveis de concentração da substância ativa, dentro dos limites declarados pelos respectivos fabricantes.

REFERÊNCIAS

- 1 - An., L.; Deng, J.; Zhou, L.; Li, F.; Chen; Wang, H.; Liu, Y.; *Journal of Hazardous Materials* - **2010**, 175 883–88.
- 2 - Andersen W. C.; Turnipseed, S. B.; Karbiwnyk, C. M.; Lee, R. H; Clark, S. B.; Rowe, W. D.; Madson, M. R.; Miller, K. E., *Analytica Chimica Acta* ,**2009**, 637, 279–289.
- 3 - Arbiser, J. L., *J. Am. Acad. Dermatol* -**2009**, 03,(29), 359.
- 4 - Balabanova, M.; Popova, L.; Tchipeva, R., *Clinics in Dermatology Y-* **2003**, 21, 2-6.
- 5 - Balcerzak, M. *Analytica Chimica Acta*, **1991**,242,185-90.
- 6 - Berrios, R. L.; Arbiser, J. L., *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **2011**,508 222–226.
- 7 - Bhandarkar, S. S.; MacKelfresh, J.; Fried, L.; Arbiser, J. L- *J. Am. Acad. Dermatol.*, **2008** ,711-712.
- 8 - Bhasikuttan, A. C.; Sapre, A. V.; Shastri, L. V- *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* , **2002** , 150 59–66.
- 9 - Burns, D. T.; Chimpalee, D.; Chimpalee, N.; Ittipornkul, S., 1991 - *Analytica Chimica Acta*, 254, 197-200.
- 10 - Chen, T. M.; Castaneda, M.; Wanitphakdeedecha, R.; Nguyen, T. H.; Tarrand, J. J.; Soares, M. K., - *American Journal of Infection Control*, **2009**, 244-246.
- 11 - Chih-Hung, C.; Chin-Feng, C.; Chuan-Hsin, H.; Tsai-Ling, T.; Shiu-Mei, L., 2008 - *Chemosphere*, 72 1712–1720.
- 12 - Cho, B. P.; Yang, T.; Blankenship, L. R.; Moody, J. D.; Churchwell, M.; Bebland, F. A., - *S. J. Culp, Chem. Res. Toxicol.*, **2003** , 16, 285– 294.
- 13 - Docampo, R.; Muniz; R. P. A. , Cruz, F. S. ; Mason, R. P., - *Science*,**1983**, 200, 1292.
- 14 - Docampo, R.; S. N. J. Moreno, *Drug Metab. Rev.*, **1990** ,22 ,161–6.
- 15 - Dowling, G.; Mulder, P. P. J.; Duffy, C.; Regan, L.; Smyth, M. R., - *Analytica Chimica Acta*, **2007**, 586, 411–419.
- 16 - Filipkowska, U.; Klimiuk, E.; Grabowski, S.; Siedlecka, E., - *Polish J. Environ. Stud.*, **2002**,11, 315–323.
- 17 - Fogg, A. G.; Soleymanloo, S.; Burns, D.

- T., - *Analytica Chimica Acta*, **1977**, 88, 197-200.
- 18 - Harris, D. C., 2001 - *Análise Química Quantitativa*, LTC editora, 5ª edição, Rio de Janeiro.
- 19 - Huan-Jung., F.; Shih-Tsuen, H.; Wen-Hsin, C.; Jeng-Lyan, J.; Wan-Yu, L.; Chiing-Chang, C., - *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 171, 1032-1044.
- 20 - Junior, H. S.; Freitas, G. R. S.; Néri, D. R. F.; Pereira, F. R. S.; Farias, R. F.; Pereira, F. C., - *Ecl. Quím.*, **2010**, 35 (3) 147-156.
- 21 - Lee, K. C.; Wu, J. L.; Cai, Z., - *Journal of Chromatography B*, **2006**, 843, 247-251.
- 22 - Long, C.; Mai, Z.; Yang, Y.; Zhu, B.; Xu, X.; Lu, L.; Zou, X. - *Journal of Chromatography A*, **2009**, 1216, 2275-2281.
- 23 - Markham, J. J. - *Analytical Chemistry*, **1967**, 3(2), 241-2.
- 24 - Mitrowska, K.; Posyniak, A.; Zmudzki, J., *Journal of Chromatography A*, **2005**, 1089, 187-192.
- 25 - Ramachandran, K. N.; Gupta, V. K., - *Microchemical Journal*, **1994**, 49, 48-55.
- 26 - Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P., - *Bioresour. Technol.*, **2001**, 77, 247-255.
- 27 - Safarik, I.; Safarikova, M., - *Water Research*, **2002**, 36, 196-200.
- 28 - Sagar, K. A.; Smyth, I. M. R.; Rodriguez, M.; Blanco, P. T., - *Talanta*, **1995**, 42, (2) 235 - 242.
- 29 - Sahoo, C.; Gupta, A. K., - *A. Pal, Dyes and Pigments*, **2005**, 66, 189-196.
- 30 - Sato, S.; Uchikawa, S., *Analytical Chimica Acta*, **1982**, 143, 283-87.
- 31 - Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J., - *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Ed. Harcourt College Publishing, 7ed., **1997**.
- 32 - Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A., - *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman editora, Porto Alegre. 2002.
- 33 - Tacal, O. Z.; Zer, I. O., - *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 149, 518-522.
- 34 - Tao, Y.; Chen, D.; Chao, X.; Yu, H.; Yuanhu, P.; Liu, Z.; Huang, L.; Wang, Y.; Yuan, Z., *Food Control*, **2011**, 22, 1246 - 1252.
- 35 - Tbei, K.; Motomizu, S.; Yokosu, H., - *Analytica Chimica Acta*, **1979**, 110, 329-34.
- 36 - Weisburger, J. H., - *Mutat. Res.*, **2002**, 506-507, 9-20.
- 37 - Wu, X.; Zhang, G.; Wu, Y.; Houa, X.; Yuan, Z. - *Journal of Chromatography A*, **2007**, 1172 121-126.
- 38 - Zhang, L. S.; Wong, G. T. F., - *Talanta*, **1994**, 41 (12), 2137-145.



AVALIAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO NA COLUNA DE PRODUÇÃO EM POÇOS PRODUTORES DE PETRÓLEO E GÁS: ESTUDO DE CASOS



EVOLUTION OF THE COLUMN FOULING PRODUCTION IN WELLS PRODUCING OIL END GAS: CASE STUDY

DA SILVA , Fernando Nunes 1; DA CUNHA, Jardel Dantas 2; BARBOSA, Andréa Francisca Fernandes3 (*) e DA SILVA , Djalma Ribeiro4

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica ,
Campus Universitário, Lagoa Nova, CEP 59078- 970, Natal-RN, Brasil

²Universidade Federal do Semi-Árido, Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental, Av. Francisco Mota,
572, bairro Costa e Silva, CEP 59625-900, Mossoró-RN, Brasil

³Universidade Federal do Maranhão, Bacharelado em Ciências e Tecnologia, Campus Balsas, José Leão, s/n
CEP 65800000, Balsas-MA, Brasil

⁴Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Av. Sem. Salgado Filho, s/n, Natal-RN,
Brasil

*Autor Correspondente

*e-mail: andrea.barbosa@ufma.br

Received 14 April 2014; received in revised form 20 August 2014; accepted 21 August 2014

RESUMO

Na indústria petrolífera a problemática da formação de incrustação provoca uma série de danos, entre os quais podem ser citados a redução na produção de líquidos e conseqüentemente de petróleo, havendo também a elevação dos custos para a produção deste. O estudo das incrustações é então de suma importância para o conhecimento do mecanismo de sua formação e para a escolha do método de prevenção e/ou remoção. Técnicas de extração *Soxhlet*, EFRX, DRX e MEV, foram utilizadas para caracterização de uma amostra coletada na coluna de produção de um poço injetor de água. Através da análise dos resultados foi possível identificar: incrustação tipo ferruginosa, cuja sua formação está associada à presença de agentes corrosivos; e tipo carbonática, sendo sua formação influenciada pela concentração de íons de cálcio e bicarbonato, dissolvidos na água, uma vez que tal formação é comum em poços que apresentam teores elevados desses íons, que também é favorecida pela diminuição da pressão ou aumento da temperatura no reservatório.

Palavras-chave: Incrustação, corrosão, equipamentos, caracterização, coleta

ABSTRACT

In the oil industry the problem of scale formation causes a lot of damage, including the reduction in the production of liquid and thus can be cited oil, also with the increased costs for the production there of. The study of scale is then of paramount importance for the understanding of their formation mechanism and the choice of method for prevention and / or removal. Soxhlet extraction techniques EFRX, XRD and SEM were used to characterize a sample collected in the column of producing a water injection well. Through the analysis of the results was identified scale ferruginous type which its formation is associated with the presence of corrosive agents; and carbonate type, and its formation influenced by the concentration of calcium and bicarbonate ions dissolved in the water , since such formation is common in wells which have a high content of these ions , which is also favored by decreasing the pressure and temperature increase reservoir .

Keywords: Fouling, corrosion, equipment, characterization, collection

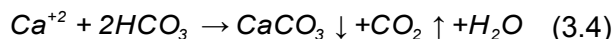
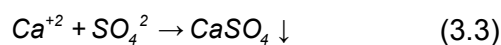
INTRODUÇÃO

A medida que os campos produtores são exauridos, técnicas de estimulação como a injeção de água são implantadas com o objetivo de manter a pressão no interior do reservatório assim como também deslocar o óleo na direção dos poços produtores. Em virtude da incompatibilidade química entre a água de injeção rica em íons sulfatos (SO_4^{2-}), cloretos (Cl⁻), bicarbonato (HCO_3^-) e a água de formação rica em cátions como magnésio (Mg^{+2}), cálcio (Ca^{+2}), sódio (Na^{+2}), bário (Ba^{+2}) e estrôncio (Sr^{+2}) ocorre a precipitação de compostos inorgânicos denominados incrustações (DAHER, 2003).

Segundo MARQUES *et al.* (2001) as incrustações (ou *scale*) podem ser definidas como compostos químicos de natureza inorgânica que se encontram inicialmente solúveis em soluções salinas, e que precipitam podendo se acumular na formação, canhoneados, telas de *gravel packing*¹, colunas de produção e equipamentos de superfície (WOOD, 2006). ATKINSON *et al.* (1997) diz que a formação de *scale* (incrustação) ocorre com a precipitação de minerais sólidos a partir de uma salmoura (água saturada).

Estas águas quando submetidas a condições termodinâmicas adequadas, faz com que sejam depositados compostos insolúveis, tais como BaSO_4 (sulfato de bário ou Barita) (Equação 3.1), SrSO_4 (sulfato de estrôncio ou Celestina) (Equação 3.2), CaSO_4 (sulfato de cálcio ou Anidrita) (Equação 3.3) e CaCO_3 (Carbonato de cálcio ou Calcita) (Equação 3.4) MARQUES *et al.* (2001). No caso da formação da calcita a mesma apresenta um mecanismo diferente que envolve um desequilíbrio termodinâmico entre o dióxido de carbono (CO_2) e o bicarbonato (HCO_3^-). Dentre estes compostos, o sulfato de bário é o mais problemático por ser o de menor solubilidade e o de mais difícil remoção (BOIM, 2003).

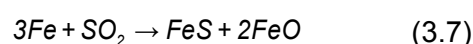
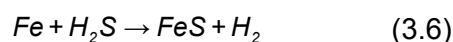
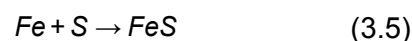
¹Técnica para controle da produção de areia de formações com problemas de consolidação.



Assim, no poço produtor, a pressão e temperatura diminuem ao longo da coluna até a superfície, mudando as condições termodinâmicas de precipitação nos componentes da coluna (RAMTAD, 2005).

Algumas incrustações de origem férrica em alguns casos, como nos que envolvem produtos de corrosão, como o óxido férrico (Fe_2O_3), originando depósitos tipo incrustação (*scalelike deposits*) de natureza mista (lama argilosa com produtos de corrosão, por exemplo) (DEARBORN, 1991).

Ainda sobre o enxofre pode-se inferir que, quando o meio possui enxofre ou gases contendo esse elemento, como o gás sulfídrico (H_2S) e o dióxido de enxofre (SO_2), podem-se ter em temperaturas elevadas as possíveis reações, para o ferro (Equação 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8) (GENTIL, 2007):



Assim, no poço produtor, a pressão e temperatura diminuem ao longo da coluna até a superfície, mudando as condições termodinâmicas de precipitação nos componentes da coluna (RAMTAD, 2005). Desta forma as incrustações (ou *scale*) podem ser definidas como compostos químicos de natureza inorgânica que se encontram inicialmente solúveis em soluções salinas, as quais, quando submetidas a mudanças de pressão, temperatura e concentração mudam suas condições de solubilidade (DEMADIS, 2007).

Com o objetivo de avaliar os produtos de incrustações formados e mostrar a importância das técnicas de caracterização o presente trabalho tem como objetivo analisar a composição das incrustações coletadas e sua morfologia.

DESENVOLVIMENTO

Coleta e caracterização das amostras

A amostra foi coletada durante a operação de intervenção na coluna de produção em um poço injetor de água sendo esta amostra denominada AM1.

A caracterização adequada dos resíduos de incrustação e/ou corrosão é uma informação bastante importante dado às formas de controle que podem ser implantadas tomando como base as informações obtidas de composição, morfologia e estrutura cristalina. Dentre as principais técnicas de caracterização usadas neste trabalho foram adotadas: a) Difração de raios-X, utilizada na caracterização das fases presentes, em um equipamento da marca Shimadzu modelo LabX XRD – 6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O difratograma obtido foi analisado pelos programas *Search Match* v.3.01 e *Basic Process* da Shimadzu com banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*); b) Fluorescência de raios-X, aplicada na quantificação dos compostos presentes, em equipamento da marca Shimadzu modelo XRF-1800 no modo semi-quantitativo no qual é empregada a metodologia de dispersão por comprimento de onda (WD-XRF). O equipamento possui limite de detecção do sódio ($\text{Na} \rightarrow Z = 11$) ao urânio ($\text{U} \rightarrow Z = 92$) utilizando radiação $\text{RhK}\alpha$ ($\lambda = 0,615 \text{ \AA}$). Na preparação da amostra foi utilizada a prensagem da amostra com ácido bórico, utilizando uma proporção de 6:1 (ácido bórico: amostra) com dois ciclos de prensagem de 60 segundo com uma carga de 30kPa; c) Microscopia eletrônica de varredura, aplicada no estudo da morfologia dos resíduos em um microscópio Philips modelo XL-30 ESEM em modo baixo vácuo (modo ambiental) e e) Extração *Soxhlet* em um equipamento Avanti modelo 2055-*Soxtec*, com copos e sistemas limpos e secos. Foi extraída 5g de amostra, sendo representativa quando comparado a amostra total. O solvente utilizado

no procedimento de extração foi clorofórmio, onde o mesmo é mais adequado por apresentar menor custo e baixa toxicidade. Foi utilizado 60 ml de clorofórmio, em que o ciclo de extração foi realizado a temperatura de 140 °C durante 120 minutos. Após extração, a amostra foi pulverizada em moinho planetário RETSCH PM 200 com 500 rpm, durante 10 minutos, até amostra obter granulometria próxima de 100 # (mesh) (MOURA, 2006).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Extração *Soxhlet*

Na Tabela 01 são apresentados os resultados obtidos na extração *Soxhlet* para as amostras AM1. A fração orgânica foi 2,67%, o que indica pouca ou nenhuma presença de hidrocarbonetos nas amostras em estudo.

Observa-se, na Figura 1a, que o resíduo coletado apresenta cor aparente marrom, indicando que há possibilidade da presença de ferro e que sua formação tenha se dada a partir de produtos corrosivos. A amostra já extraída e pulverizada (Figura1b) apresentou cor aparente semelhante à observada antes do processo de extração.

Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (EFRX)

O resultado de fluorescência (Tabela 02) apresentou como elementos majoritários: ferro (Fe-78,50%), enxofre (S-18,36%) e silício (Si-1,86%) para a amostra AM1. A cor aparente marrom da amostra AM1 é devida à alta concentração de ferro na amostra. Através deste resultado também é possível inferir que a amostra AM1 se trata de um produto de corrosão formado na coluna de produção.

Difratometria de Raios (DRX)

Através da análise do difratograma (Figura 02) foram detectadas quatro fases cristalinas, as quais apresentaram segundo banco de dados JCPDS (Tabela 03) a seguinte classificação: greigita (Fe_3S_4), Goetita ($\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$), Mackinawita (FeS) e Smythita

(Fe₉S₁₁). As fases presentes confirmam o alto teor de ferro e enxofre detectados pela técnica de EFRX (Tabela 3) e a sua formação esta associada à ação do H₂S com provável contaminação pelo oxigênio após a amostra ser retirada da coluna de produção.

A Goetita é resultado da oxidação superficial da amostra quando esta entra em contato com a atmosfera fora do poço. Devido a sua estabilidade, a Goetita é a fase predominante mais popularmente chamada "ferrugem".

Os produtos de corrosão originários da reação do H₂S na superfície do aço, podem se apresentar sob as mais diversas formas. O tipo de sulfeto de ferro depende de inúmeras variáveis como temperatura, salinidade, concentração de sulfeto presente, pressão parcial de H₂S, pH, presença de bactérias redutoras de sulfato e de outros gases como CO₂ e O₂. Produtos de corrosão de estruturas cúbicas como a greigita (Fe₃S₄) e as estruturas tipo ortorrômbicas são formadas pelo aumento na concentração dos íons enxofre (HEMMINGSEN, 1998).

Em sistemas dominados pelo CO₂, a presença de pequenas quantidades de H₂S pode levar à formação de um depósito de sulfeto de ferro chamado Mackinawita, em temperaturas abaixo de 120°C. Isto ocorrerá quando a razão entre a pressão parcial do CO₂ e a pressão parcial do H₂S (pCO₂/pH₂S) for maior que 200. A mackinawita é um depósito fino, que reduz a taxa de corrosão e sua estabilidade é ainda desconhecida onde esta sofre transformações na presença de oxigênio gerando a greigita (HEMMINGSEN, 1998).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na amostra AM1 (Figura 5-I) através da análise de MEV, utilizando-se os elétrons retroespalhados (BSE), os quais permitem visualizar que áreas apresentam elementos com maiores e menores pesos atômicos, foram analisados alguns pontos (A, B, C, D e E) por EDS. Tais pontos apresentaram composição química quase uniforme (devido a análise ser local) em todas as análises, com o ferro e o enxofre aparecendo em altas concentrações, estando, dessa forma, em conformidade com os resultados de EFRX e DRX apresentados

anteriormente. Já na Figura 5-II, tem-se a imagem dos elétrons secundários (SE), os quais permitem visualizar a morfologia da amostra, que apresentou características superficiais semelhantes por toda a amostra, ou seja, sem variações na morfologia.

Na Figura 5 é mostrada a região que se encontrava em contato com o tubo metálico, onde é observada uma área de interface em "B". Conforme a Tabela 6, "A" apresentou um teor de enxofre 4,64 %, bem abaixo quando comparado com as demais regiões, indicando que essa região possivelmente é formada por óxidos e hidróxidos de ferro, como a Goetita encontrada através das análises de DRX. Essa corrosão possivelmente foi promovida pela presença do oxigênio. Com o possível aumento na concentração de H₂S na produção, acarretou a formação de outras camadas com teores de enxofre (B, C, D e E) mais elevados e, na amostra, presença das fases greigita, Mackinawita e Smythita em maior concentração.

O material incrustado na parede interna da coluna de produção (Amostra AM1) é uma incrustação do tipo ferruginosa, sendo esta resultante da ação corrosiva do oxigênio e do H₂S, comumente encontrado em poços de produção, onde a sua origem está associada tanto à ação biogênica como à abiogênica (NEAL, 2001). A formação da calcita presente na amostra AM1, pode ter ocorrida devido à presença de íons de Ca⁺² e bicarbonatos (HCO₃⁻) dissolvidos na água, sendo esta formação favorecida pela diminuição da pressão ou aumento da temperatura no reservatório. Durante a formação da calcita, há a liberação de CO₂, que quando associado à água poderá formar o ácido carbônico (H₂CO₃), ocasionando a corrosão dos componentes metálicos presentes na coluna (SHAMS EL DIN, 2002) como observado na amostra AM1 dada a presença da fase FeOOH.

CONCLUSÕES:

Tomando como base os resultados de EFRX e DRX pode-se concluir que o material incrustado na parede interna da coluna de produção da amostra AM1 é uma incrustação tipo ferruginosa, resultante da ação corrosiva do H₂S comumente encontrada em poços de

produção, em que sua origem pode está associada tanto à ação biogênica como à abiogênica.

Na análise da superfície da amostra AM1 com o MEV foi possível visualizar que a amostra possui uniformidade nos elementos químicos encontrados independentemente da região de analisada pelo EDS. O produto de corrosão Goetita ($\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$) é provavelmente originado da oxidação superficial do tubo, com posterior deposição dos produtos de corrosão, originados pela ação do H_2S , sendo esta interface bem visível pela análise de MEV utilizando-se análise por BSE.

Já a amostra AM1 pode ser classificada como incrustação mista, ou seja, tem-se a deposição da lama argilosa (confirmada através da presença de alumínio e silício no EFRX da amostra AM1) juntamente com produtos de corrosão.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos ao CENPES/PETROBRAS (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello) pelos investimentos em infraestrutura no NUPER/UFRN (Núcleo de Petróleo e Energias Renováveis/Universidade Federal do Rio Grande do Norte).

REFERÊNCIAS:

1. ATKINSON, G. MECIK, M. RAJU, K.U.G. HOWELL. Thermodynamics of Scale Mineral Solubilities: The Effect of Pressure. In: The NACE Annual Conference and Corrosion Show. Paper Number 31, Corrosion, 1992.
2. BOIM, J. M. Tese – Modelagem Semi-Analítica para Incrustação de Sulfato de Bário em Reservatórios Heterogêneos. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Macaé/RJ – Brasil, Dezembro, 2003.
3. DAHER, J. S. Avaliação de Incrustação de Sais Inorgânicos em Reservatórios Inconsolidados Através da Simulação Numérica. 211f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Reservatório e de Exploração de Petróleo, Universidade
4. DEMADIS, K. D.; MAVREDAKI, E.; STATHOULOPOULOU, A.; NEOFOTISTOU, E.; MANTZARIDIS, C. Industrial water systems: **problems, challenges and solutions for the process industries**. *Desalination*, v. 213, p. 38-46, 2007.
5. DEARBORN, B. **Tratamento de Água de Resfriamento**. 9ª ed. 1991.
6. GENTIL, V. Corrosão. Editora LTC. 5ª ed. Rio de Janeiro/RJ – Brasil, 2007.
7. Hemmingsen, T.; Lima, H. Electrochemical and Optical Studies of Sulphide Film Formation on Carbon Steel. *Electrochimica Acta*, v. 43, p. 35-40, 1998.
8. MARQUES, L. C. C. PEREIRA, A. Z. I. MEIRELLES Jr., R. O. GONÇALVES, M. A. C. How Petrobras Has Faced Oilfield Scale Problems: Evolution of Concepts and Lessons Learned in Campos Basin, Brazil. In: SPE International Symposium on Oilfield Scale held, Aberdeen – UK, 30-31, Janeiro, 2001.
9. MOURA, D. M. A.; ARAÚJO, B. A. T.; MACHADO, S. F.; TÁVORA, M. P.; SILVA, A. A. R.; CUNHA, J. D.; SILVA, D. R. Eficiência de Solventes Orgânicos Apolares na Extração de Produtos de Corrosão. In: VI Corrosion Congress Nace International Latin America Region, 2006, Proceeding LatinCorr 2006, Fortaleza - CE, 1 CD-ROM.
10. NEAL, A. L.; TECHKARNJANARUK, S.; DOHNALKOVA, A.; MCCREADY, D.; PEYTON, B. M.; GEESEY, G. G. Iron sulfides and sulfur species produced at hematite surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, No. 2, p. 223-235, 2001.
11. RAMTAD, K.; TYDAL, T.; ASKVIK, K. M.; FOTLAND, P. Predicting Carbonate Scale in Oil Producers From High Temperature Reservoirs. *SPE Journal*, v. 10, No. 4, p. 363-373, 2005.
12. WOOD, R. J. K. Erosion–corrosion interactions and their effect on marine and offshore materials. *Wear*, v. 261, p. 1012-1023, 2006.

Tabela 01 – Resultados do teor inorgânico (T_{inorg}) e orgânico (T_{org}) após extração *Soxhlet*.

Amostra	T_{inorg} (%)	T_{org} (%)
AM1	97,27	2,67

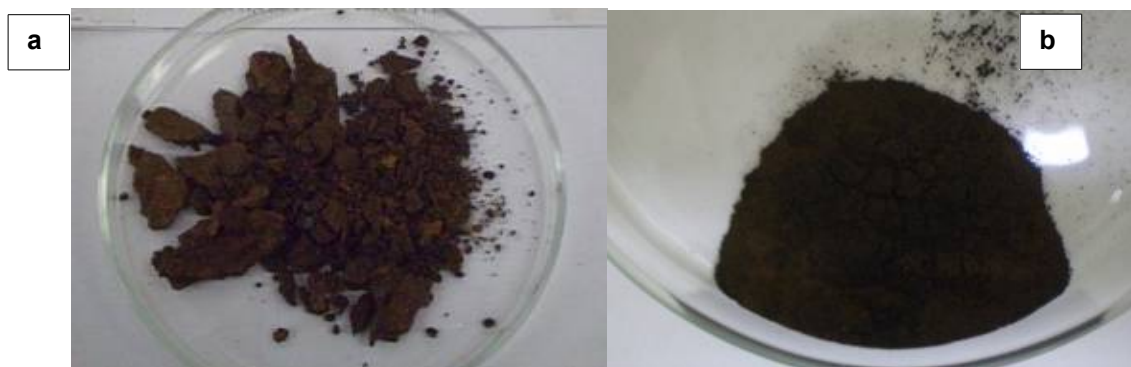


Figura 1 – a) aspecto da amostra AM1 antes da extração *Soxhlet* e b) amostra já extraída e pulverizada.

Tabela 02 – Resultado de EFRX (modo semi-quantitativo) referente à amostra AM1.

	Elemento %												
	Al	Ca	Cl	Cu	Cr	S	Sr	Fe	P	Mn	Ni	K	Si
AM1	0,14	0,41	0,17	ND	0,07	18,36	ND	78,50	0,05	0,42	ND	ND	1,86

ND – Não detectado

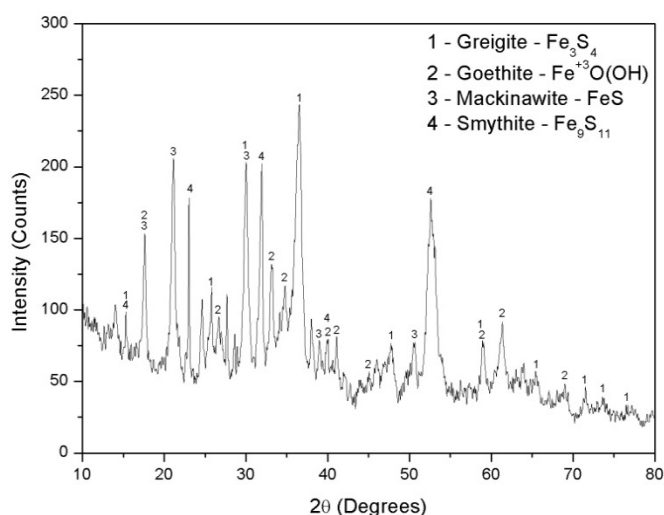


Figura 2 – Difratoograma das principais fases presentes na amostra AM1.

Tabela 03 – Numeração das cartas referente às fases presentes na amostra AM1, segundo o banco de dados do JCPDS, e suas respectivas estruturas cristalinas.

Nome do Mineral	Fórmula Química	JCPDS	Estrutura Cristalina
Greigita	Fe ₃ S ₄	16-0713	Cubica de face-centrada
Goetita	Fe ⁺³ O(OH)	29-0713	Orthorhombica
Mackinawita	FeS	15-0037	Tetragonal
Smythita	Fe ₉ S ₁₁	10-0437	Rhombohedral rhomb-centered

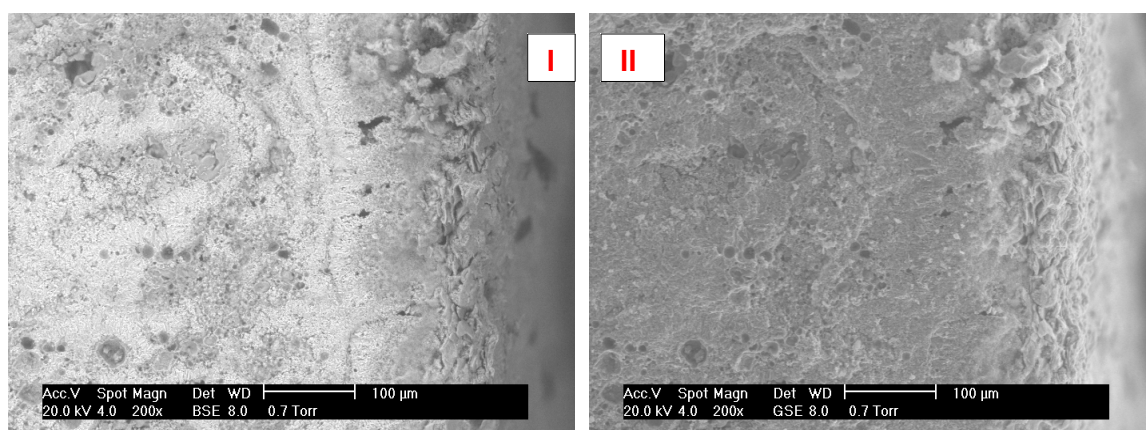


Figura 5– MEV da amostra AM1. Região de contato com o tubo. I - BSE com os pontos nos quais foram realizadas as análises químicas por EDS. II - SE no qual é observada a morfologia da região.

Tabela 6– Composição química dos pontos marcados na Figura 5-I, nos quais foram realizadas as microanálises químicas por EDS.

Elemento	Composição (%)				
	Ponto-A	Ponto-B	Ponto-C	Ponto-D	Ponto-E
C	5,12	5,27	2,68	3,84	9,27
O	18,16	7,00	8,74	6,61	15,54
Al	10,21	6,83	5,78	7,22	6,19
Si	1,69	0,94	1,00	0,00	0,00
S	4,64	19,78	41,09	21,78	28,43
Ca	0,55	0,43	0,30	0,00	0,00
Fe	59,63	59,75	40,41	60,56	40,57



AVALIAÇÃO DO CONTROLE EXTERNO DE QUALIDADE NOS SETORES DE HEMATOLOGIA, PARASITOLOGIA E URINÁLISE DA CLÍNICA BIOMÉDICA DE UMA IES NO PERÍODO DE 2010 A 2012



EXTERNAL QUALITY CONTROL EVALUATION IN THE HEMATOLOGY, PARASITOLOGY AND URINALYSIS AREAS IN A HIGHER EDUCATION INSTITUTION BIOMEDICAL CLINIC IN THE BETWEEN OCTOBER 2012 TO SEPTEMBER 2012.

DOS SANTOS, Jéssica Santana Borges^{1*}; DE SOUSA, Railda Larissa Moura²; REIS, Caio Roberto Viana³; SILVA, Mariel Osório⁴; ALENCAR, Marcus Vinícius Oliveira Barros⁵; MELO-CAVALCANTE, Ana Amélia de Carvalho⁶; CHAVES, Tatiana Vieira Souza⁷;

^{1,2,3,4,5} Biomédicos. Centro Universitário UNINOVAFAPI. Teresina – Piauí, Brasil.

⁶ Doutora em Biologia Celular e Molecular pela UFRGS. Laboratório de Genética Toxicológica. Universidade Federal do Piauí-UFPI.

⁷ Doutora em Farmacologia Clínica e Docente do Curso de Biomedicina do Centro Universitário de Saúde, Ciências Humanas e Tecnológicas do Piauí (UNINOVAFAPI).

*Autor Correspondente: E-mail: jessicamoita@hotmail.com

Received 30 April 2014; received in revised form 23 July 2014; accepted 15 August 2014

RESUMO

O Controle Externo de Qualidade (CEQ) é uma ferramenta importante para a garantia da qualidade das análises laboratoriais. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o CEQ nos setores de hematologia, parasitologia e urinálise da Clínica Biomédica de uma Instituição de Ensino Superior no período de outubro de 2011 a setembro de 2012, através de um estudo descritivo com um levantamento de dados do seu desempenho no Programa Nacional de Controle de Qualidade (PNCQ) da Sociedade Brasileira de Análises Clínicas (SBAC). O setor de urinálise apresentou o melhor desempenho, cujo percentual de acertos foi 94,5%, enquanto o de hematologia obteve 86,15% e o de parasitologia 58,83%. Todavia, de maneira geral, a Clínica Biomédica obteve 82,83%, enquadrando-se no nível de “Excelência”, consoante os padrões definidos pelo PNCQ, ressaltando o grau de confiabilidade de suas análises. Deve-se dar continuidade à implementação do CEQ, para garantir o diagnóstico preciso, minimizando impactos negativos à saúde do paciente.

Palavras-chave: *Laboratório Clínico (LC), Proficiência, Programa Nacional de Controle de Qualidade (PNCQ), Sociedade Brasileira de Análises Clínicas (SBAC)*

ABSTRACT

The External Quality Control (EQC) is an important tool to ensure the Clinic Laboratory (CL) services quality. This way, the objective of this study was to evaluate the EQC in the hematology, parasitology and urinalysis sectors of Biomedical Clinic, at a Higher Education Institution from October 2011 to September 2012, through a descriptive study with a performance data collection in the National Quality Control Program (NQCP) from the Brazilian Society of Clinical Analyses (BSCA). The urinalysis sector presented the best percentage of accuracy, a 94,5%, while the hematology one obtained 86.15 % and the parasitology sector presented 58.83 % of accuracy. However, in general terms, Clínica Biomédica obtained 82.83 % fitting on the level of “Excellence”, according to the standards set by NQCP, underscoring the reliability of its analyzes. The continuity of the EQC implementation must be preserved to ensure accurate diagnosis, minimizing negative impacts to the patient's health.

Keywords: *Clinical Laboratory (CL), Proficiency, External Quality Control (EQC), National Quality Control Program (NQCP), Brazilian Society of Clinical Analyses (BSCA).*

INTRODUÇÃO

O termo “qualidade” pode ser utilizado em várias situações, contudo, tem como ponto comum identificar focos que promovam seu desenvolvimento na gestão institucional. Um conceito único e universal para definir qualidade torna-se algo difícil, em especial na área da saúde. Todavia, à medida que se organiza a gestão da qualidade em saúde, seja no setor público ou privado, o benefício aos pacientes é notório e relevante (BONATO, 2011).

O desenvolvimento tecnológico, em especial, desde os anos 1990, influenciou positivamente os Laboratórios Clínicos (LCs) com o surgimento de novas técnicas de diagnóstico com alta precisão, eficiência e a capacidade de processamento de maiores volumes. Levando em conta a relevância, não só da quantidade de exames que podem ser realizados, e sim a qualidade dos exames laboratoriais, por sua grande importância no apoio ao diagnóstico eficaz, surgiu a necessidade de normatizar o funcionamento dos LCs, bem como proteger os usuários e o meio ambiente. Assim, em 13 de outubro de 2005 a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) 302/05, que dispõe sobre Regulamento Técnico para funcionamento de LC no Brasil (CHAVES; MARIN, 2010).

A RDC 302/2005 dispõe sobre a obrigatoriedade da participação de laboratórios que atuam em análises clínicas em ensaios de proficiência para todos os exames realizados na sua rotina. Ainda de acordo com a resolução, o LC deve adotar formas alternativas de Controle Externo de Qualidade (CEQ), descritas em literatura científica, caso o laboratório realize exames não contemplados por programas de ensaios de proficiência. O Teste de Proficiência (TP), então, passou a ser uma das principais ferramentas utilizadas para o CEQ, visando comparar o desempenho dos resultados obtidos pelos LCs para que os mesmos utilizem o ensaio de proficiência como uma ferramenta capaz de auxiliá-los na avaliação dos resultados por estes produzidos, garantindo confiabilidade analítica em seus processos (TAVARES *et al.*, 2011).

Essa ferramenta é eficaz para avaliar o

desempenho da fase analítica, assim, os processos de controle interno e externo, aliados a um sistema de gestão comprometido com a qualidade da fase pré-analítica, elevam o grau de confiabilidade dos resultados laboratoriais. No Brasil, estão disponíveis dois programas de ensaio de proficiência: Programa de Excelência para Laboratórios Médicos (PELM) da Sociedade Brasileira de Patologia Clínica/Medicina Laboratorial (SBPC/ML) e o Programa Nacional de Controle de Qualidade (PNCQ) da Sociedade Brasileira de Análises Clínicas (SBAC). Programas como estes têm como principal objetivo verificar a exatidão dos ensaios laboratoriais, por meio do controle da fase analítica, não sendo as demais fases envolvidas no processo laboratorial avaliadas por estes programas, tornando as mesmas vulneráveis a erros (LIMA-OLIVEIRA *et al.*, 2009).

O benefício de maior importância para laboratórios participantes desses programas é ter meios de identificar problemas que os laboratórios, ao trabalharem isolados, não poderiam descobrir, pois têm a oportunidade de se comparar com laboratórios similares. É possível, também, monitorar os resultados das análises laboratoriais obtidas por métodos diferentes possibilitando a verificação da influência de diversos fatores responsáveis pela variabilidade em resultados de análises e facilitando a comparação do desempenho de métodos em materiais idênticos (CHUI; BARROS; SILVA, 2009). Além disso, outros benefícios da melhoria de qualidade são a redução do desperdício e elevação da produtividade, as quais reduzem custos e fornecem uma vantagem competitiva. Levando isso para os LC, ao melhorar a qualidade há, por exemplo, diminuição de repetições de exames, maior agilidade no tempo útil para entrega dos resultados e maior confiabilidade do corpo clínico e dos clientes diretos. Sendo assim, muitas decisões tomadas com base nos resultados de controle de qualidade podem implicar em uma maior credibilidade do laboratório, assegurando a saúde e o diagnóstico correto ao paciente (SCHONS; TAVARES, 2010).

DESENVOLVIMENTO

O presente estudo, do tipo descritivo, foi

feito através de um levantamento de dados do desempenho no PNCQ da SBAC da Clínica Biomédica do Centro Universitário de Saúde, Ciências Humanas e Tecnológicas do Piauí (UNINOVAFAPI), localizado no município de Teresina – Piauí, no período de outubro 2011 a setembro 2012. Foram selecionadas as avaliações de desempenho mensais e anuais emitidas pelo PNCQ dos setores de hematologia básica, especificamente os resultados da concentração de hemácias, hematócrito, hemoglobina, reticulócitos, plaquetas e contagem global de leucócitos; parasitologia básica e urinálise. Foram excluídas as avaliações de desempenho anteriores e posteriores ao período analisado, como também os setores de Bioquímica Básica I, Bioquímica Básica II, Microbiologia Manual, Imunologia Básica e Espectrofotometria Básica.

A coleta de dados foi feita com informações adquiridas através do acesso ao banco de dados do laboratório da instituição, contidas no site do PNCQ da SBAC, que envia todos os dados mensalmente ao laboratório participante do programa. Foram fornecidos detalhes suficientes que possibilitem a repetição do trabalho experimental. A descrição técnica dos métodos deverá ser dada quando se tratar de metodologia nova.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sociedade está cada vez mais informada e repleta de conhecimento sobre os diversos assuntos. Assim, para adaptar-se às transformações e exigências desses usuários de serviços, a dinâmica de trabalho das instituições de saúde apresenta-se cada vez mais complexa, onde são adotadas novas posturas que visam melhorar o seu nível de qualidade, sendo necessárias constantes atualizações e mudanças (SOUZA *et al.*, 2013). O Laboratório de Patologia Clínica, ou apenas laboratório, tem um papel relevante na prática da medicina moderna, uma vez que é uma das fontes mais utilizadas para a obtenção de dados clínicos (ST-JOHN, 2010).

Segundo Henneberg *et al.* (2011) a prática clínica requer resultados precisos e confiáveis, sendo o controle de qualidade, então, essencial para que isso seja possível. Esse

controle é de suma importância para os resultados laboratoriais, pois estes dependem de uma série de fatores que podem influenciá-los negativamente, caso haja falha, como a qualidade da amostra, o método utilizado, os instrumentos, os reagentes e etc. O controle de qualidade pode ser dividido entre interno e externo, onde o interno é uma forma de cada laboratório medir individualmente suas variações diárias e o externo funciona através de uma avaliação de proficiência comparativa com outros laboratórios.

A Clínica de Biomedicina do Centro Universitário UNINOVAFAPI é um dos serviços inspecionados pela Vigilância Sanitária que realiza o Controle Externo de Qualidade (CEQ), apresentando os resultados mediante avaliação do Programa Nacional Controle de Qualidade (PNCQ) da SBAC. Segundo os critérios de avaliação do PNCQ, o conceito se caracteriza pela soma dos resultados obtidos como “bom” e “aceitável”, ou seja, o percentual de “acertos” do laboratório avaliado. De acordo com o manual do PNCQ, se o percentual de “acertos” for de 81 à 100%, o laboratório conceitua-se como “Excelente”; se for de 75 à 80%, “Bom”; de 65 à 74%, “Regular”; e de 0 à 64%, “Ruim”.

A média geral do percentual de “acertos” de todos os setores da Clínica Biomédica do UNINOVAFAPI no período de outubro de 2011 a setembro de 2012 foi de 82,83%, sendo assim, a Clínica Biomédica possui uma classificação conceitual “Excelente”. O setor de urinálise apresentou o melhor desempenho na avaliação, cujo percentual de “acertos” foi de 94,5%, enquanto o de hematologia obteve 86,15%; já o setor de parasitologia apresentou um desempenho inferior aos outros setores, pois o seu resultado foi 58,83% (Figura 1).

Em seu estudo, Cabral *et al.* (2010) afirma que em qualquer setor produtivo o controle de qualidade é o conjunto de técnicas e atividades operacionais utilizadas para cumprir pré-requisitos da qualidade, o LC faz o uso dos controles internos e externos, onde o externo refere-se à determinação do desempenho dos exames clínicos através de comparações interlaboratoriais, realizadas periodicamente a fim de avaliar a exatidão dos resultados nos laboratórios, conforme a avaliação do programa. Cabral *et al.* (2010) evidencia, então, que alguns

autores vêm realizando trabalhos para esclarecer a magnitude das variações interlaboratoriais na determinação de parâmetros hematológicos, bem como a implicação destas na interpretação dos resultados que são emitidos nos laudos laboratoriais.

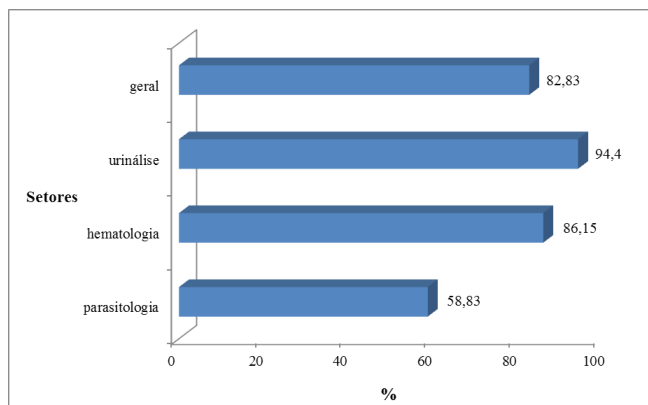


Figura 1. Controle externo de qualidade da Clínica Biomédica do Centro de Saúde, Ciências Humanas e Tecnológicas do Piauí.

De uma maneira geral, pode-se observar na Figura 2 que o setor de hematologia foi classificado como “Excelente”, no qual o percentual de “acertos” foi 86,15%, uma vez que seu resultado foi 67,69% “bom”, 18,46% “aceitável” e 13,84% “inaceitável”.

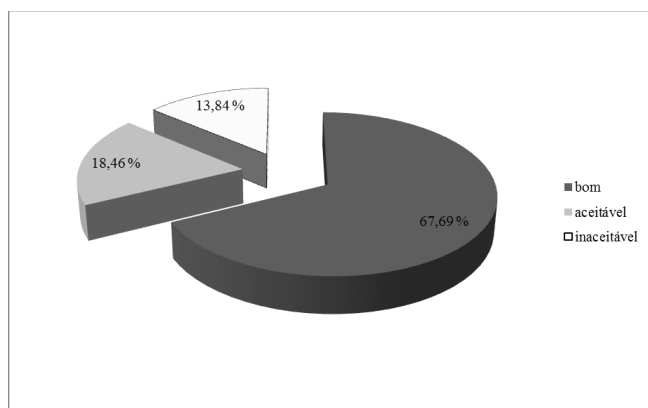


Figura 2. Avaliação do setor de hematologia básica da Clínica Biomédica do Centro Universitário de Saúde, Ciências Humanas e Tecnológicas do Piauí.

A garantia da qualidade em Hematologia objetiva assegurar a confiabilidade dos testes hematológicos em todas as fases analíticas. Para atender os requisitos desejáveis de competência do laboratório em auxiliar no diagnóstico e tratamento das enfermidades dos pacientes, foi

aplicada a RDC 302/05, cujas normas estabelecem critérios para o funcionamento dos LCs. Segundo, então, o Regulamento Técnico para Funcionamento do Laboratório Clínico (LC) do PNCQ, é aceitável a utilização de amostras controle comerciais, devidamente regularizadas junto à ANVISA, amostras controle provenientes de ensaio de proficiência e, na ausência dessas, amostras de pacientes, para avaliar a qualidade no hemograma. Em Hematologia, essa monitoração se torna mais crítica pela rápida perda da estabilidade dos materiais de controle (MAIA; CARVALHO; DE FREITAS TELES, 2010).

A Figura 3 mostra que no setor de hematologia, em se tratando da classificação conceitual, à exceção dos resultados de hematócrito, que foi “Regular”, os demais foram “Excelente”. Os melhores resultados foram os de hemácias e hemoglobina, ambos com 90,9% “bom”, 0% “aceitável” e 09,09% “inaceitável”; seguido de reticulócitos, com 81,81% “bom” e 09,09% de “aceitável” e “inaceitável”. Vale ressaltar que o resultado que obteve o menor percentual “bom” foi o da contagem global de leucócitos, com 20% “bom”, 70% “aceitável” e 10% “inaceitável”. Além disso, o hematócrito, que foi o de classificação conceitual inferior, obteve um maior percentual de “bom” que plaquetas, nos quais os resultados foram 63,63% “bom”, 09,09% “aceitável, 27,27% “inaceitável” e 54,54% “bom”, 27,27% “aceitável”, 18,18% “inaceitável”, respectivamente.

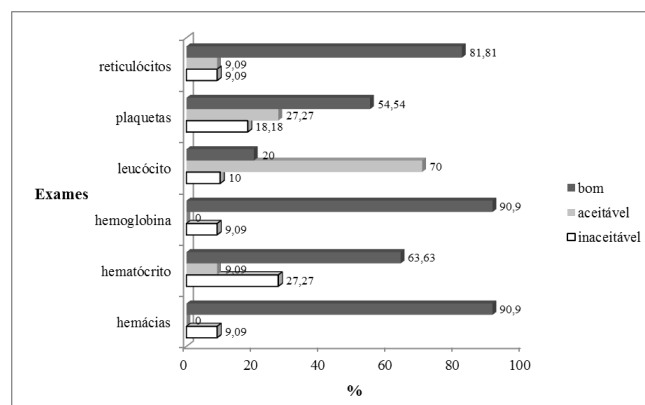


Figura 3. Avaliação dos exames do setor de hematologia básica da Clínica Biomédica do Centro Universitário de Saúde, Ciências Humanas e Tecnológicas do Piauí.

De acordo com Maia, Carvalho e De Freitas Teles (2010), o setor de Hematologia

necessita de um controle de qualidade para obter resultados confiáveis e em conformidade com as especificações previamente estabelecidas, assegurando qualidade, confiabilidade e segurança dos exames realizados neste setor. O hemograma, um desses exames, é de suma importância para o diagnóstico e controle evolutivo de doenças ou no acompanhamento de quimioterapia e radioterapia, por exemplo. Isso se deve ao fato do hemograma analisar as variações quantitativas e morfológicas das séries sanguíneas.

A contagem de reticulócitos é um importante indicador da capacidade funcional da medula óssea, visto que reticulócito é o estágio celular que antecede a hemácia, sendo considerada uma hemácia imatura (ARAI et al., 2012). O eritrograma é a parte do hemograma que avalia quantitativamente o eritrócito ou hemácia, auxiliando no diagnóstico causal de anemias e eritrocitoses. Esse hemocomponente é responsável pelo transporte dos gases respiratórios, por meio da hemoglobina. O hematócrito é uma prova mais simples, menos sujeita a erro na área clínica. Um hematócrito baixo pode ser um sintoma de anemia, perda de sangue, deficiências na medula óssea, leucemia, desnutrição, artrite reumatoide ou mieloma (ALBERTI; TEIXEIRA, 2010). A concentração de hematócrito e hemoglobina estão entre os parâmetros mais solicitados pelos clínicos. A dosagem de hemoglobina é realizada através de uma reação colorimétrica, na qual a oxidação do ferro do grupo heme leva à formação de espécies cromogênicas, dosadas por espectrofotometria (GONÇALVES et al., 2010).

Na prática clínica, a seção do hemograma referente aos leucócitos, o leucograma, é um exame viável por ser de simples realização, baixo custo e técnica precisa (MARSON; RUIVO; GONÇALVES, 2013). Os leucócitos são as principais células sanguíneas envolvidas em uma resposta inflamatória, embora eritrócitos e plaquetas também participem (FRANCISCHETTI et al., 2010). A contagem de plaquetas indica alguma alteração quantitativa ou qualitativa, que tem grande valor para o paciente, pois tem como principal função a formação de um tampão mecânico durante a resposta hemostática normal à lesão vascular, assim, na sua ausência, pode ocorrer vazamento espontâneo de sangue pelos

pequenos e grandes vasos (LEITE; JUNIOR; MIRANDA, 2007).

Tendo em vista a importância de todos os exames realizados no setor de Hematologia, é ideal que qualquer laboratório, assim como o setor de Hematologia do UNINOVAFAPI, obtenha um conceito “Excelente”.

Outro setor importante em um laboratório é o de urinálise, onde são realizados os exames de urina. Esse exame é ideal para que se obtenha um rápido e correto diagnóstico de uma possível patologia, para que o médico inicie o quanto antes o tratamento empírico, além de ser uma das mais antigas formas de diagnóstico, no qual se analisavam apenas aspectos como cor, cheiro e sabor. Em 2005, a urinálise foi definida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) como, o exame realizado numa amostra de urina humana para determinar os caracteres físicos e químicos, além de verificar a presença de estruturas celulares ou de outra origem, por meio da sedimentoscopia (AFONSO; WAGNER, 2013).

Ao analisar a figura 4, observa-se que o setor de urinálise obteve na avaliação 87,76% “bom”, 6,64% “aceitável” e 5,59% “inaceitável”. Assim, o conceito final do setor está classificado em “Excelente”, pois a soma do “bom” e “aceitável” foi 94,4%.

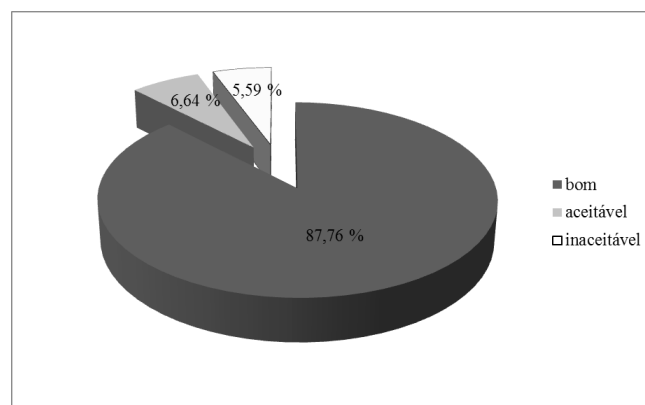


Figura 4. Avaliação do setor de urinálise básica da Clínica Biomédica do Centro Universitário de Saúde, Ciências Humanas e Tecnológicas do Piauí.

Consoante Afonso e Wagner (2013), a urina é uma solução aquosa formada para eliminar elementos desnecessários ao organismo mantendo, assim, a homeostase. Ao longo do tempo, foram desenvolvidas técnicas evoluídas

nas quais permitem a sua análise envolvendo não somente o aspecto físico, mas também o estudo químico, com o uso de fitas reagentes; microscópico, pela sedimentoscopia; coloração de Gram, para classificação das bactérias; e microbiológico, teste padrão para detecção destas bactérias. Assim, esse conjunto de exames pode incluir ou excluir doenças, proporcionando uma ideia de diagnóstico diferencial.

Amorim, Pacheco e Fernandes (2009) ressaltaram que o sumário de urina é um exame de rotina, com amostra de fácil obtenção, baixo custo e execução simples que, quando realizado de maneira correta, é um ótimo auxiliar no diagnóstico de infecções urinárias, sendo considerado um teste de triagem. Além disso, permite a detecção de inúmeras patologias relevantes, nas quais estão incluídas as doenças renais e do sistema geniturinário. Dessa forma, para evitar complicações futuras, é fundamental um diagnóstico fidedigno com informações que possam auxiliar o clínico assistente na implantação da conduta adequada.

Levando em conta a relevância de um diagnóstico laboratorial fidedigno e em tempo hábil para tomar as decisões adequadas, de acordo com a patologia, em prol da saúde do paciente, é de suma importância que um laboratório obtenha resultados com classificação conceitual “Excelente”, bem como o setor de Urinálise da Clínica Biomédica do UNINOVAFAPÍ.

O controle do processo de urinálise tem como grande finalidade a garantia do diagnóstico correto ao paciente e está intrinsecamente relacionada à coleta da amostra e ao treinamento contínuo da equipe técnica, para que esta tenha habilidade de reconhecer com segurança os elementos presentes na análise do sedimento urinário e avalie corretamente as discretas mudanças de tonalidade durante a leitura das tiras reativas, utilizando-se padrões de comparação. Esse controle será eficiente quando se conseguir assegurar todas as fases analíticas, desde a anamnese adequada, coleta, realização do exame, até a emissão do laudo de forma padronizada, além da análise de conformidades e não conformidades, para que sejam tomadas decisões a fim de corrigir desvios ou tendências

indesejáveis (OLIVEIRA; MENDES, 2010).

O controle externo de qualidade do PNCQ, no setor de parasitologia, apresenta uma diferença na análise dos resultados, uma vez que não são obtidos resultados aceitáveis, ou seja, os mesmos são expressos como “bom” ou “inaceitável”. Assim, os resultados foram, respectivamente, 58,33% e 41,66%, estando o setor de parasitologia classificado como “ruim” (Figura 5).

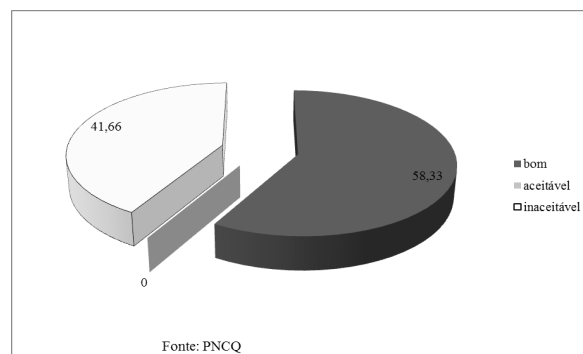


Figura 5. Avaliação do setor de parasitologia básica da Clínica Biomédica do Centro Universitário de Saúde, Ciências Humanas e Tecnológicas do Piauí.

O laboratório também desempenha um papel importante no diagnóstico das doenças parasitárias, pois é a chave para a seleção do medicamento adequado ao tratamento. Os exames parasitológicos são relativamente rápidos e de baixo custo, por isso, são amplamente utilizados na rotina laboratorial. O diagnóstico de enteroparasitas é feito principalmente pela pesquisa de cistos e ovos nas fezes para a observação de protozoários e helmintos, por meio da detecção de macroparasitas eliminados espontaneamente, por um exame macroscópico, associado à microscopia e a informações da sintomatologia do paciente (MENEZES *et al.*, 2013).

No estudo de controle de qualidade de técnicas realizadas em laboratórios de parasitologia por Souza e Amor (2010), salientou-se que o controle de qualidade nesses laboratórios preocupa-se em evitar o diagnóstico laboratorial incorreto, proveniente da deficiência do exame ao longo das etapas de preparação, do uso incorreto do microscópio, de uma observação rápida das preparações, falhas no uso de aparelhos de medida, erros de técnicas,

erros de interpretação pela presença de artefatos, por falta de conhecimento das várias espécies ou das variações morfológicas apresentadas por micro-organismos.

A técnica utilizada pelo setor de Parasitologia da Clínica Biomédica do UNINOVAFAPI é a de sedimentação espontânea. No estudo comparativo de técnicas parasitológicas realizada por Sant'Anna, De Jesus Oliveira, De Melo (2013) constatou-se que essa técnica é indicada principalmente para pesquisa de ovos de *Schistosoma mansoni*, e serve também para a de ovos e larvas de outros vermes. É de fácil execução, baixo custo, dispensa reagente, não utiliza centrifugação e ainda economiza vidrarias, porém a água fria envolvida no método não proporciona uma boa migração das larvas, exceto em infecções maciças. Só o fato da existência de várias técnicas de enriquecimento de ovos e cistos prova que nenhuma delas é de todo eficiente.

CONCLUSÃO

O resultado da análise dos dados do desempenho dos setores de Urinálise, Hematologia e Parasitologia da Clínica de Biomédica do UNINOVAFAPI, no período de outubro de 2011 a setembro de 2012, demonstrou que o setor de parasitologia necessita de uma avaliação criteriosa para aplicar um plano de ação no menor tempo possível, a fim de tratar as não conformidades, buscando investigar suas causas, como forma de melhorar seu desempenho. Já os setores de Hematologia e Urinálise devem apenas aperfeiçoarem-se para melhorar seus desempenhos cada vez mais. Todavia, vale ressaltar que o percentual de acertos da Clínica de Biomedicina, de uma maneira geral foi 82,83%, enquadrando-se assim no nível de "Excelência", de acordo com os padrões definidos pelo PNCQ da SBAC. Sendo as análises do programa feitas junto à rotina laboratorial, pelos discentes acompanhados e monitorados por preceptores e docentes, denota-se o grau de confiabilidade das análises realizadas nesta clínica. Salienta-se, então, a importância da implantação e implementação do Controle Externo de Qualidade (CEQ) na íntegra, para garantir o diagnóstico preciso, minimizando

os impactos negativos à saúde do paciente, além de aplicar as devidas mudanças e correções às não conformidades observadas, buscando estratégias de gestão de qualidade.

REFERÊNCIAS

1. AFONSO, L. R.; WAGNER, R. Exame de urina tipo I em uma comunidade do bairro Alto - Curitiba - PR. Cadernos das escolas de Saúde, v. 1, n. 9, 2013.
2. ALBERTI, S. C.; TEIXEIRA, M. L. Prevalência de Anemia Ferropriva em Candidatos a Doação de Sangue do Serviço de Hemoterapia da Cidade de Concórdia-SC no Mês de Junho de 2009. Saúde e Pesquisa, v. 3, n. 2, 2010.
3. AMORIM, A. E.; PACHECO, J. B. P.; FERNANDES, T. T. Exame de urina tipo I: frequência percentual de amostras que sugerem infecção urinária. Anuário da Produção de Iniciação Científica Discente, v. 11, n. 12, p. 57-68, 2009.
4. ARAI, M.; HENNEBERG, R.; NASCIMENTO, A. J.; ARAI, J. Y.; SILVA, P. H. Reticulocitograma em pacientes com anemia falciforme de hemoglobinopatia SC - DOI. Publicatio UEPG: Ciências Biológicas e da Saúde, v. 17, n. 1, p. 53-58, 2012.
5. BONATO, V. L. Gestão de qualidade em saúde: melhorando assistência ao cliente. O Mundo da Saúde, v. 35, n. 5, p. 319-331, 2011.
6. CABRAL, E. C.; COSTA, G. E.; BUENO, E. C.; GONÇALVES, J. B. P.; PERSUHN, D. C. Determinação sérica de lipídeos: variações interlaboratoriais. Revista Brasileira de Análises Clínicas, v. 42, n. 2, p. 115-8, 2010.
7. CHAVES, J. S. C.; MARIN, V. A. Avaliação do controle externo da qualidade nos laboratórios clínicos do Rio de Janeiro de 2006 a 2008. Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial, v. 46, n. 5, p. 391-394, 2010.
8. CHUI, Q. S. H.; BARROS, C., B, DE; SILVA, T. D. D. Parâmetros r e R obtidos de programa interlaboratorial - como usá-los. Química Nova, v. 32, n. 8, p. 2209-2013, 2009.
9. FRANCISCHETTI, I.; MORENO, J. B.;

- SCHOLZ, M.; YOSHIDA, W. B. Os leucócitos e a resposta inflamatória na lesão de isquemia-reperusão. *Revista Brasileira Cirurgia Cardiovascular*, v. 25, n. 4, p. 575-84, 2010.
10. GONÇALVES, J.; SOUZA, N. M. A.; HERMES, E. M.; JESUS, C. S. C.; JORDÃO, M. M. Hematologic profile of neonates attended at the Teaching Hospital of the Federal University in Santa Catarina. *Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia*, v. 32, n. 3, p. 219-224, 2010.
 11. HENNEBERG, R.; SILVA, P. H.; KOPP, R. L.; NASCIMENTO, A. J.; CORREA, J. R. A.; MOLLN, F. D. Avaliação do pool de plasma caseiro como controle normal para o tempo de tromboplastina parcial ativada (TTPa). *Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial*, v. 47, n. 1, p. 39-42, 2011.
 12. LEITE, L. A. C.; JUNIOR, N. M. S.; MIRANDA, M. S. Comparação Entre a Contagem de Plaquetas pelos Métodos Manual e Automatizado. *NewsLab*, v. 81, 2007.
 13. LIMA-OLIVEIRA, G. D. S.; PICHETH, G.; SUMITA, N. M.; SCARTEZINI, M. Controle da qualidade na coleta do espécime diagnóstico sanguíneo: iluminando uma fase escura de erros pré-analíticos. *Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial*, v. 45, n. 6, p. 441-447, 2009.
 14. MAIA, C. N.; CARVALHO, M. D. L. M.; DE FREITAS TELES, L. Determinação da aceitabilidade para os parâmetros do hemograma utilizando amostras-controle de pacientes. *Revista Brasileira de Análises Clínicas*, v. 42, n. 3, p. 165-167, 2010.
 15. MARSON, F. G.; RUIVO, G. F.; GONÇALVES, C. R. Monocitose como marcador de risco cardiovascular em pacientes com doenças crônicas degenerativas (Monocytosis as a cardiovascular risk marker in patients with chronic degenerative disease). *Revista Biociências*, v. 18, n. 3, 2013.
 16. MENEZES, R. A. D. O.; GOMES, M. S. M.; BARBOSA, F. H. F.; MACHADO, R. L. D.; ANDRADE, R. F. Sensibilidade de métodos parasitológicos para diagnóstico das enteroparasitoses em Macapá - Amapá, Brasil. *Revista BIOTERRA-ISSN 1519-5228*, v. 13, n. 2, 2013.
 17. OLIVEIRA, C.; MENDES, M. Gestão da fase analítica do laboratório: como assegurar a qualidade na prática. Volume III. 1a edição. Rio de Janeiro: ControlLab. Disponível em: <http://www.controllab.com.br>, 2010.
 18. SANT'ANNA, L. M. L.; DE JESUS OLIVEIRA, F.; DE MELO, C. M. Estudo comparativo de técnicas parasitológicas baseada no princípio de sedimentação espontânea (Hoffman) e Parasitokit®. *Scire Salutis*, v. 3, n. 1, p. 6-15, 2013.
 19. SCHONS, C. D.; TAVARES, R. G. Proposta do uso de pool de sangue total como controle interno de qualidade em hematologia. *Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial*, v. 46, n. 3, p. 181-186, 2010.
 20. SOUZA, L. P. S.; FREITAS, J. A. C.; SANTANA, J. M. F.; SOUSA JUNIOR, R. B.; SOUTO, D. F.; SANTOS, E. C. A. *et al.* Acreditação nos serviços de saúde: uma revisão narrativa. *Revista Eletrônica Gestão & Saúde*, v. 4, n. 2, p. 337-352, 2013.
 21. SOUZA, R.; AMOR, A. Controle de qualidade de técnicas realizadas nos laboratórios de parasitologia da Secretaria Municipal do município de Salvador, Bahia *Revista Brasileira de Análises Clínicas*, v. 42, n. 2, p. 101-106, 2010.
 22. ST-JOHN, A. The evidence to support point-of-care testing. *Clinical Biochemist Reviews*, v. 31, p. 111-119, 2010.
 23. TAVARES, R. G.; SCHUTZ, R.; ISAIA NETO, C.; CANTARELLI, V. V. Uso de pool de soros em Programa Piloto de Comparação Interlaboratorial. *Revista Brasileira Análises Clínicas*, v. 43, n. 3, 2011.



REMOÇÃO DO CORANTE E RECICLAGEM DA ÁGUA DO EFLUENTE DO ENSAIO DE LÍQUIDO PENETRANTE ATRAVÉS DA ELETROCOAGULAÇÃO E REAÇÃO DE FENTON



REMOVAL OF DYE AND WATER RECYCLING FROM THE WASTEWATER OF THE LIQUID PENETRANT INSPECTION THROUGH THE ELECTROCOAGULATION AND THE FENTON REACTION

DE BONI, Luis Alcides Brandini¹; CAMANA, Jackson¹

¹ Micromazza PMP.

* e-mail: labdeboni@gmail.com

Received 12 January 2014; received in revised form 30 June 2014; accepted 14 July 2014

RESUMO

O presente trabalho descreve os procedimentos adotados na empresa Micromazza PMP para realizar o tratamento do efluente do ensaio de inspeção por líquido penetrante (LP), utilizado para a detecção de trincas ou microfissuras invisíveis em produtos metálicos a olho nu. Utilizou-se a reação de Fenton combinada com o processo de eletrocoagulação para substituir o sistema remoção de impurezas com carvão ativado. Após a descontaminação do efluente, o lodo removido foi desidratado e conduzido ao aterro sanitário. A água recuperada apresentou-se inodora e incolor. A melhora em alguns dos padrões de qualidade analisados, como Cor verdadeira, DQO e Turbidez, foi de 99,36%, 88,98% e 99,34%, respectivamente. Em virtude da utilização de eletrodos de ferro, para a realização do processo de eletrocoagulação, ocorreu uma elevação de 15% na concentração de ferro no efluente, todavia isto não ultrapassa os padrões de qualidade definidos na resolução CONAMA N° 430/2011. Os resultados demonstram que o processo foi eficiente para a despoluição da água oriunda deste ensaio de controle de qualidade por LP.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes, reação de Fenton, eletrocoagulação,

ABSTRACT

This paper describes the procedures used in the company Micromazza PMP to undertake the effluent treatment of the test by liquid penetrant inspection (LPI) used for the detection of cracks and micro cracks invisible to the naked eye in metallic products. It was used the Fenton reaction combined with electrocoagulation process to replace the impurities removal system with activated carbon. After the decontamination of the wastewater, the sludge was removed dehydrated and led to the landfill. The recovered water was odorless and colorless. The improvement in some quality standards analyzed as true color, COD and turbidity, was 99.36%, 88.98% and 99.34%, respectively. Due to the use of iron electrodes for the realization of the electrocoagulation process, a 15% increase in iron concentration in the effluent happened, however it does not exceed the quality standards defined in CONAMA Resolution No. 430/2011. The results demonstrate that the process was efficient for the decontamination of wastewater arising from this quality control test (LPI).

Keywords: Wastewater treatment, Fenton reaction, electrocoagulation

Introdução

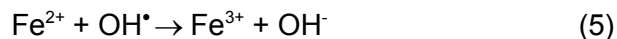
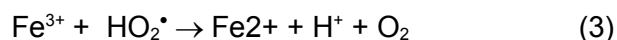
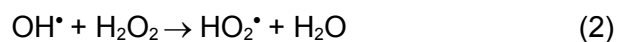
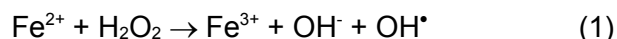
A inspeção de superfícies através do ensaio de Líquido Penetrante é aplicável à detecção de descontinuidades, tais como a falta de fusão, corrosão, rachaduras ou porosidades contidas na superfície dos componentes a serem analisados. Este ensaio, não destrutivo, é descrito nas normas ASTM E1417M - 13 e E165M - 12, entre outras. Estas superfícies podem ser de tubulações, válvulas, ou outras estruturas que demandam controle de integridade.

Apesar de sua ampla utilização existem poucas recomendações sobre como tratar o efluente deste ensaio. Há quase 40 anos a metodologia proposta por HUGUES e CHEMIN (1976), que utiliza carvão ativado para absorver o corante presente no efluente ainda é amplamente utilizada. Todavia, os custos para a destinação final dos resíduos são crescentes, abrindo espaço para o estudo de métodos alternativos de tratamento, como a eletrocoagulação e a reação de Fenton.

A eletrocoagulação é um processo eletroquímico, baseado na passagem de corrente elétrica através de uma solução, visando à decomposição dos constituintes da solução. Através desta técnica é possível alterar a solubilidade dos constituintes do Líquido Penetrante, facilitando sua remoção. A reação de Fenton é um processo oxidativo que utiliza peróxido de hidrogênio e um catalisador de ferro para decompor impurezas contidas em águas residuais.

1.1. A reação de Fenton

A reação de Fenton consiste fundamentalmente na utilização de uma solução de peróxido de hidrogênio e de um catalisador de ferro, utilizados para destruir contaminantes contidos em águas residuais, ou outros meios, através da oxidação química. Este processo possui maior eficiência em compostos aromáticos substituídos e olefinas, que contêm ligações insaturadas carbono-carbono (National Research Council, 1997). Barb *et al* (1951) propuseram um dos mecanismos que pode ser utilizado para explicar o funcionamento desta reação, conforme as Equações 1 a 5.



É um mecanismo que envolve uma reação em cadeia com a Equação (1) servindo como iniciação da cadeia, as Equações 2 e 3 são as etapas de propagação e as Equações 4 e 5 a terminação do ciclo.

1.2 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação é uma técnica eletroquímica utilizada para a remoção de impurezas da água, através da passagem de corrente elétrica através de dois eletrodos paralelos. Os eletrodos podem ser constituídos por diferentes materiais, sendo geralmente utilizados o ferro (Fe) e o alumínio (Al), Anbari *et al* (2008), Koby *et al* (2003).

Um esquema de montagem geralmente utilizado para a realização da eletrocoagulação é ilustrado na Figura 1, adaptada de Koby *et al* (2003).

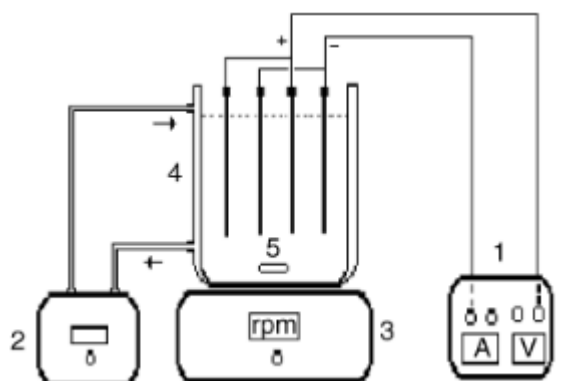


Figura 1. Montagem de um sistema de eletrocoagulação.

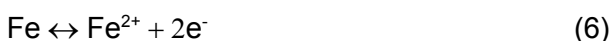
Onde 1- fonte de energia elétrica (CC), 2- sistema para circulação de água, 3- agitador magnético, 4- célula eletroquímica e, 5- barra

magnética para agitação.

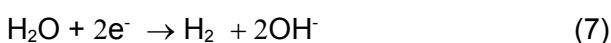
Em um sistema de eletrocoagulação, no mínimo, dois eletrodos são conectados a fonte de energia elétrica, podendo haver a adição de mais eletrodos conectados em paralelo de forma intercalada. De acordo com a Lei de Faraday íons do metal de sacrifício desprendem-se do eletrodo e depositam-se na solução, provendo um núcleo que atrai os contaminantes ao seu redor e o remove da solução, através de decantação ou flotação, dependendo do contaminante.

De acordo com Kongsricharoern e Polprasert (1995), as Equações 6 a 9 resumem as reações que ocorrem em eletrodos de ferro em um sistema de eletrocoagulação.

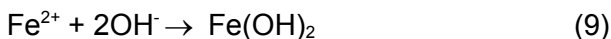
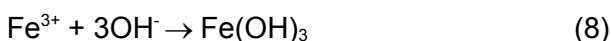
Ânodo (oxidação)



Cátodo (Redução)



Co-precipitação



Parte Experimental

O conteúdo de um vaso reacional com 5m³ de capacidade teve o pH ajustado para a faixa acida, entre 1.5 e 3.0. Efetuou-se a adição de 200g de sulfato ferroso em solução aquosa, seguida da adição de 20 litros de peróxido de hidrogênio. Logo após iniciou-se a eletrocoagulação, utilizando-se o aparelho construído em escala piloto e eletrodos de ferro-carbono (provindos dos resíduos da empresa). A tensão foi ajustada entre 20 e 60V e a corrente entre 8 e 15A ao longo da reação. Posteriormente o pH foi ajustado para a faixa alcalina, entre 8.5 e 9.5, causando a flotação do corante degradado presente na água. O sobrenadante foi filtrado e encaminhado para o aterro sanitário licenciado. A Figura 2 resume o sistema utilizado.

Na Figura 2, o efluente do ensaio do líquido penetrante (1) foi conduzido a estação de

efluentes e armazenado em um tanque (2) até que o volume deste tanque se complete. Após, o resíduo foi bombeado (3) para o vaso reacional (4). No vaso reacional, sob agitação constante, provida aeração, o pH do resíduo foi ajustado para a faixa ácida (a). Posteriormente realizou-se a adição de peróxido de hidrogênio (b) e sulfato ferroso (c). Os eletrodos de ferro (+ e -) foram ligados a um sistema elétrico, permanecendo o sistema desta forma durante todo o processo de degradação do LP. Após a degradação do LP o pH do meio foi elevado para a faixa alcalina (d), provocando a separação do resíduo e da água.

O sobrenadante passou através de um filtro-prensa (5) e o resíduo seco (6) foi armazenado e conduzido para um aterro licenciado. A água purificada (7), foi reconduzida ao processo produtivo da empresa.

Durante o processo de tratamento foi possível observar a mudança da coloração do efluente, o desprendimento de gases, a alterações no cheiro dos gases voláteis liberados (cheiros característicos de enxofre paulatinamente foram reduzidos) e a adesão do pigmento do LP à superfície nitrílica também diminui com o tempo de reação.

2.1 Acompanhamento do processo reacional

Este processo reacional tem sua cinética influenciada por diversos fatores, desta forma o tempo de reação pode ser curto (poucas horas) ou longo (vários dias). Os métodos de acompanhamento desta reação basearam-se na observação do desprendimento de gases, mudanças na coloração (de roxo para vermelho escuro), no surgimento de sobrenadantes e na redução progressiva na capacidade do pigmento de aderir a superfícies, utilizou-se para tal finalidade uma luva nitrílica azul.

Resultados e discussões

Ao término da reação de eletrocoagulação e da separação do sobrenadante, os resultados obtidos para os parâmetros analisados constam na Tabela 1. A água tratada estava virtualmente isenta de cor e odor. A relação peso seco / volume, de resíduo

sólido removido do efluente de líquido penetrante foi menor que 3%.

A medida que a eletrocoagulação prosseguiu ocorreu a solubilização do eletrodo, constituído de ferro, para a solução. Para a eletrocoagulação este efeito é negativo, pois contribui para a diminuição da área dos eletrodos, tornando o processo mais lento, porém para a reação de Fenton o efeito é positivo, pois adiciona paulatinamente catalisador à reação até a extinção do peróxido de hidrogênio. Sem o efeito da passagem do ferro, do eletrodo para a solução, Equação 6, a reação de Fenton deixará de ocorrer em pouco tempo, uma vez que o catalisador da reação (Fe) termina por reagir com subprodutos presentes no meio precipitando-se.

Apesar da elevação da concentração de ferro no efluente tratado, sua concentração manteve-se aproximadamente quinze vezes menor que os limites estabelecidos pela resolução CONAMA N° 430/2011.

A elevação do parâmetro Oxigênio Dissolvido, pode estar apenas relacionada a utilização de peróxido de hidrogênio no tratamento do efluente, e não necessariamente indicar uma melhora no padrão de qualidade da água. Estudos posteriores deverão estabelecer com maior clareza esta razão.

O monitoramento da reação com a luva nitrílica azul pode ser substituído por qualquer outro material que sirva para esta finalidade. A luva nitrílica azul foi inserida do meio reacional e a fração mergulhada tornou-se coberta por uma camada fina e uniforme de pigmentos do LP.

Com o andamento da reação de degradação do efluente, a repetição deste controle demonstrava que a qualidade do revestimento proporcionado pelo LP se deteriorava, a adesão dos pigmentos a superfície da luva diminuía. E, a partir do momento em que não foi mais possível observar a formação de camada ou a adesão de pigmentos a luva, a reação foi interrompida através da elevação do pH para a condição alcalina. No meio alcalino ocorreu à separação das fases, o sobrenadante, composto por impurezas foi conduzido ao filtro prensa, e o precipitado, composto pela fase

aquosa, foi reciclado.

Sugestões para trabalhos futuros

Em trabalhos futuros, desenvolvidos em escalas menores e mais controladas, seria interessante determinar os parâmetros ótimos da reação, como a quantidade ideal de peróxido de hidrogênio, o tempo ideal de reação, a área superficial ótima dos eletrodos em função do volume, etc. Enfim, inúmeras são as possibilidades de melhorias no trabalho e certamente com condições otimizadas, os resultados serão mais econômicos e eficientes.

Conclusões

O presente trabalho concluiu que o efluente do ensaio de inspeção por líquido penetrante pode ser tratado através de eletrocoagulação, desde que o pH do meio seja ajustado para a condição ácida. O condicionamento do pH ao meio ácido, através da adição de ácido sulfúrico, um eletrólito forte, faz com que o efluente passe de mau condutor de corrente elétrica a bom condutor, permitindo o funcionamento adequado da eletrocoagulação.

A utilização da reação de Fenton reduz sensivelmente os odores provenientes do efluente. Devido as observações empíricas, acredita-se que, ainda que sem comprovação instrumental, esta reação contribua para a degradação dos constituintes do LP em produtos menos solúveis, que são removidos com maior facilidade do meio após o término das reações.

A condição da água tratada, obtida do efluente do LP, permitiu que a mesma fosse utilizada novamente nos processos da empresa, contribuindo para a redução dos custos operacionais e para a redução da pressão sobre os recursos hídricos da região.

Agradecimentos

Os autores agradecem a empresa Micromazza PMP pelo investimento realizado no domínio, instalação e aplicação dos processos utilizados neste trabalho para o tratamento do efluente resultante do ensaio do líquido

penetrante (LP).

Referências

1. ASTM E165 / E165M - 12. Standard Practice for Liquid Penetrant Examination for General Industry. Disponível em <<http://www.astm.org/Standards/E165.htm>>. Acesso em Abril de 2014.
2. ASTM E1417 / E1417M - 13. Standard Practice for Liquid Penetrant Testing. Disponível em <<http://www.astm.org/Standards/E1417.htm>>. Acesso em Abril de 2014.
3. BARB W.G., BAXENDALE J.H., GEORGE P. and HARGRAVE K.R.: Trans. Faraday Soc., 47, 462-500, 1951.
4. KOBYA M., ORHAN T. C., MAHMUT B. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. Journal of Hazardous Materials B100, 163–178, 2003.
5. KONGSRICHAROERN N, POLPRASERT C. Electrochemical precipitation of chromium from an electroplating wastewater. WaterSci. Technol., 31 (9): 109-117, 1995.
6. NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Innovations in ground water and soil cleanup--From concept to commercialization: Washington, D.C., National Academies Press, 310 p. 1997.
7. RIYAD H. AL A., JABAR A., SUUAD M. A., THIKRA A. A.. Removal of heavy metals from industrial water using electrocoagulation technique. Twelfth International Water Technology Conference, IWTC12, Alexandria, Egypt. 2008.
8. KOBYA M., ORHAN T. C., MAHMUT B.. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. Journal of Hazardous Materials B100, 163–178, 2003.

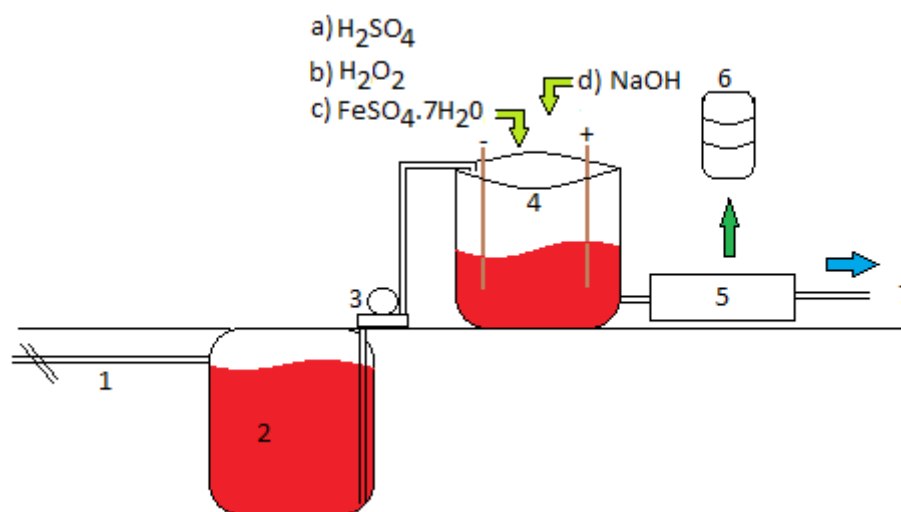


Figura 1 - Sistema de eletrocoagulação e reação de Fenton utilizado na empresa Micro-mazza PMP.

Tabela 1- Efluente de Líquido Penetrante antes e após tratamento.

Parâmetro	Antes do tratamento	Após o tratamento	Unidade	Eficiência, % de remoção	Método Analítico*
Alcalinidade total	247	58,7	mg/L CaCO ₃	-	1
Alumínio total	0,713	0,689	mg/L	3,37	2
Cor verdadeira	26190	168	mg/L Pt/Co	99,36	3
Cromo total	0,014	0,014	mg/L	0,00	4
DQO	7190	792	mg/L	88,98	5
Ferro total*	0,842	0,972	mg/L	-15,44	6
Oxigênio Dissolvido	2,2	3,8	mg/L	-	7
Turbidez	2630	17,4	UNT	99,34	8
pH**	7.13	5.69	-	-	9

* A elevação na presença de Ferro é devido a sua utilização como agente coagulante.

** O pH foi medido antes de sua correção.

*Os métodos foram aplicados pelo laboratório ALAC

- 1- Standard Methods 22st – Método 2320 B [PNT019-EF]
- 2- Standard Methods 22st – Método 3120 B [PNT003-AB]
- 3- Standard Methods 22st – Método 2120 C [PNT035-EF]
- 4- Standard Methods 22 st – Método 3120 B [PNT003-AB]
- 5- Standard Methods 22st – Método 5220 B [PNT013-EF]
- 6- Standard Methods 22st – Método 3120 B [PNT003-AB]
- 7- Oxímetro [PNT055-EF]
- 8- Standard Methods 22st – Método 2130 B [PNT004-EF]
- 9- Standard Methods 22st - Método 4500 H- B. [PNT002-EF]



MACRONUTRIENTES NAS ÁGUAS DE IRRIGAÇÃO EM UMA PROPRIEDADE DE PRODUÇÃO ORGÂNICA EM PARANAGUÁ-PR



MACRONUTRIENTS WATERS OF IRRIGATION ON A PROPERTY OF ORGANIC PRODUCTION IN PARANAGUÁ - PR

REIS, Camila Salles dos; CAVALLET, Luiz Ermindo; ROCHA, José Roberto Caetano da*;

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Paranaguá, Departamento de Ciências Biológicas, R. Comendador Correia Júnior, 117, CEP 83203-560, Paranaguá - PR, Brasil
(fone: +55 41 3423 3644; fax: +55 41 3423 1611)

* Autor correspondente
e-mail: jose.rocha@fafipar.br

Received 10 December 2013; received in revised form 28 January 2014; accepted 02 February 2014

RESUMO

Neste trabalho são apresentados os resultados dos ensaios espectrofotométricos realizados nas amostras retiradas das águas da propriedade de produtos orgânicos, localizada no município de Paranaguá, bem como outros ensaios físico-químicos das referidas amostras. Os mesmos foram realizados para avaliar a propriedade orgânica. Os ensaios espectrofotométricos foram realizados para quantificar o elemento químico fósforo pelo método do azul de molibdênio e o elemento químico nitrogênio pelos métodos de Griess e Indofenol. Esses elementos químicos apresentam baixa disponibilidade natural e são macronutrientes importantes para o crescimento de plantas. Com os resultados obtidos se constatou que as concentrações do elemento nitrogênio estão abaixo dos limites especificados pela Resolução 357/2005 do CONAMA. Já o íon fosfato apresentou elevadas concentrações nas amostras de água que foram retiradas dos dois pontos específicos da propriedade orgânica. Nas amostras retiradas do primeiro ponto de amostragem observou-se que os níveis de fosfato presente foram mais altos do que dos resultados obtidos das amostras retiradas do segundo ponto, denotando que a alta concentração de fosfato provavelmente é devido a níveis elevados de fosfatos do solo e não de um depósito antrópico realizado pelo produtor rural. Dessa forma conclui-se que a concentração elevada do íon fosfato é natural.

Palavras-chave: *Determinação espectrofotométrica, macro-nutriente, fosfato, nitrogênio.*

ABSTRACT

In this work the results of spectrophotometric assays performed on samples taken from the waters of ownership of organic products, located in the municipality of Paranaguá, as well as other physical and chemical testing of these samples are presented. They were conducted to evaluate the tissue property. The spectrophotometric assays were performed to quantify the chemical element phosphorus by the molybdenum blue method and nitrogen chemical element methods by Griess and Indophenol. These chemicals have low natural availability and macronutrients are important for the growth of plants. With the results it was found that the concentrations of the element nitrogen are below the limits specified by Resolution 357/2005 of CONAMA. Have phosphate ions showed higher concentrations in the water samples were taken from two specific points of organic property. In the samples from the first sampling point was observed that the levels of phosphate present were higher than the results obtained from samples taken from the second point, indicating that high phosphate concentration is likely due to high levels of soil phosphates and not an anthropic deposit held by the farmer. Thus it is concluded that the high concentration of phosphate ion is natural.

Keywords: *Spectrophotometric determination, macronutrient, phosphate, nitrogen.*

INTRODUÇÃO

Os ecossistemas aquáticos incorporam, ao longo do tempo, substâncias provenientes de causas naturais, ou seja, sem nenhuma contribuição humana. Essas concentrações raramente são elevadas, no entanto, podem afetar o comportamento químico dos recursos hídricos e seus usos mais relevantes. Entretanto, outras substâncias lançadas nos corpos d'água pela ação antrópica, ou seja, em decorrência da ocupação e do uso do solo, resultam em sérios problemas de qualidade de água, que demandam investigações e investimentos para sua recuperação (INEA, 2013).

Essas atividades humanas tem causado o crescente enriquecimento artificial dos ecossistemas aquáticos pelo excesso de nutrientes, principalmente daqueles que tem em sua estrutura química os elementos nitrogênio e fósforo. Essas substâncias são provenientes da utilização de fertilizantes na agricultura, da descarga de esgotos industriais e domésticos sem tratamento adequado, destruição da mata ciliar dos mananciais, alta taxa de urbanização e falta de saneamento básico (Carvalho *et al*, 2013).

O crescente descarte de macro-nutrientes em corpos hídricos provoca o processo de eutrofização das águas. As principais características desse processo são mudanças na qualidade da água. Entre estas é possível citar a redução do oxigênio dissolvido, a mortalidade de peixes, o decréscimo na diversidade de espécies da comunidade fitoplanctônica e aumento da incidência de florações de algas e cianobactérias potencialmente produtoras de toxinas (Field, *et al*, 1998, Schindler *et al*, 2008). Outros fatores, como a baixa profundidade média do corpo hídrico, o grande tempo de residência e a intensa ocupação urbana e agropastoril nas áreas de entorno de reservatórios também favorecem este fenômeno (Carvalho *et al*, 2013).

O processo de eutrofização pela ocupação por agricultura, onde ocorre a retirada da vegetação natural da bacia para ocupação por agricultura representa, usualmente, uma etapa intermediária no processo de deterioração de um corpo d'água. Os vegetais plantados na bacia são retirados para consumo humano, muito possivelmente fora da própria bacia hidrográfica. Com isto, há uma retirada, não compensada naturalmente, de nutrientes, causando a quebra no ciclo interno dos mesmos. Para compensar esta retirada, e para tornar a agricultura mais intensiva, são adicionados artificialmente fertilizantes, isto é, produtos com elevados teores dos nutrientes nitrogênio e fósforo. Os agricultores, visando garantir uma produção elevada, adicionam quantidades elevadas de nitrogênio e fósforo, frequentemente superiores à própria capacidade de assimilação dos vegetais (Von Sperling, 1996).

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

O fósforo é, em razão da sua baixa disponibilidade em regiões de clima tropical, o nutriente mais importante para o crescimento de plantas aquáticas. Quando esse crescimento ocorre de forma exacerbada é devido a presença em excesso desse produto. E assim prejudica os usos desse recurso hídrico caracterizado pelo fenômeno conhecido como eutrofização (Brasil, 2006).

Outro elemento químico importante para esse

processo é o nitrogênio, visto que o mesmo auxilia no crescimento de algas e macrófitas (plantas aquáticas superiores), sendo facilmente assimilável nas formas de nitratos e amoniacal. Em condições fortemente alcalinas, ocorre o predomínio da amônia livre (ou não ionizável), que é bastante tóxica a vários organismos aquáticos. Já o nitrato, quando ingerido pelo homem em concentrações elevadas, está associado à doença *Metemoglobinemia* (Nascimento *et al*, 2008), que dificulta o transporte de oxigênio na corrente sanguínea de bebês. Em adultos, a atividade metabólica interna impede a conversão do nitrato em nitrito, que é o agente responsável por essa enfermidade. Além de ser fortemente encontrado na natureza, na forma de proteínas e outros compostos orgânicos, o nitrogênio tem uma significativa origem antropogênica, principalmente em decorrência do lançamento, em corpos d'água, de despejos domésticos, indústrias e de criatórios de animais, assim como de fertilizantes (Brasil, 2006).

DESENVOLVIMENTO

Foram retiradas amostras de água em dois pontos de amostragem, que são utilizadas para a irrigação dos cultivos orgânicos na propriedade localizada no município de Paranaguá - PR. O primeiro ponto está localizado próximo a nascente, e o segundo ponto está localizado próximo a bomba de captação dessas águas. Os dois pontos distam um do outro em aproximadamente 50 metros. Esses dois se localizam aproximadamente 500 metros da área de cultivo orgânico. Essas amostragens foram realizadas em dois períodos do ano, sendo a primeira no mês de maio e a segunda amostragem no mês de setembro. Devido aos altos resultados de fósforo obtidos nas amostras de água no primeiro período de amostragem também foram retiradas amostras de solo, no segundo período de amostragem, próximo aos mesmos locais para quantificar o fósforo solúvel nas amostras de solo.



Figura 1. Bomba de captação da água utilizada para a irrigação dos produtos orgânicos.

As amostras foram transportadas para o Laboratório de Bioquímica e Microbiologia da FAFIPAR onde foram realizados ensaios físico-químicos para quantificar alguns parâmetros (Rice *et al*, 2012). O elemento químico fósforo disponível foi determinado por espectrofotometria, na forma de fosfato. Após a mistura da amostra e das soluções padrões com soluções de molibdato de amônio, ácido ascórbico, ácido nítrico e glicerina ocorreu a formação da coloração azul de molibdênio (Masini, 2008). Em seguida se realizou todas as medidas dos valores de absorbância em 660nm, incluindo calibração do equipamento e também do branco. Para os ensaios com solo, este foi solubilizado em reagente água tipo IV segundo ASTM D1193 (Rice *et al*, 2012) com agitação mecânica e posteriormente se prosseguiu com a metodologia indicada por Masini (2008).

O nitrogênio disponível também foi determinado por espectrofotometria, sendo avaliado em três diferentes íons: amônio, nitrato e nitrito. As medidas de absorbância da primeira espécie foram determinadas em 630nm, após a mistura da amostra ou dos padrões com soluções de nitroprussiato de sódio, ácido fênico, hidróxido de sódio e cloro ativo com formação da coloração azul de indofenol (Standen e Taliaard, 1997; Silva *et al*, 2006). O nitrito foi determinado pelo método de Griess, em 540nm (Green, 1992), ou seja, adicionou-se a amostra ou os padrões alíquotas de solução de sulfanilamida e cloridrato de N-1-naftiletlenodiamina (NED) obtendo-se a coloração rósea. Posteriormente determinou-se o íon nitrato na região do infravermelho, onde foi adicionada a alíquota de

solução de ácido clorídrico, nas amostras e nas soluções padrões. Em seguida realizou-se a medida dos valores de absorvância em 220 e 275nm, visto que em 275nm o íon nitrato sofre interferência do carbono orgânico presente na amostra. Já em 220nm determina-se a absorvância somente de carbono orgânico.

Antes de realizar os ensaios analíticos para determinar os valores de pH nas amostras calibrou-se o aparelho medidor de pH com solução tampão pH 7,0 e com solução tampão pH 4,00. Já para determinar o índice de turbidez da amostra o turbidímetro foi calibrado em ONTU e em 100NTU.

Todos estes ensaios analíticos foram realizados com cinco repetições, para que dessa forma os possíveis erros, que comumente ocorrem em um processo analítico, fossem minimizados. O resultado apresentado foi obtido pela média desses valores e deles foi extraído o desvio padrão.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Avaliando os resultados obtidos nos ensaios realizados para determinar a concentração do elemento fósforo na sua forma mais estável, ou seja, o fosfato quantificado nas amostras, é possível afirmar que os valores estão bastante elevados (Tabela 1) se comparados a norma estabelecida para ambientes lóticos pela Resolução 357/2005 do CONAMA (Brasil, 2005).

Tabela 1. Resultados obtidos do elemento fósforo na forma do íon fosfato, nos dois pontos de amostragem nos dois períodos de amostragem.

Ponto Amostrado	Mai 2013	Setembro 2013	CONAMA mg L ⁻¹ P
A	2,19±0,04	4,28±0,02	0,15
B	1,23±0,04	1,27±0,04	0,15

Também foram realizados ensaios nas amostras de solo da propriedade rural. esses resultados são apresentados na Tabela 2. Com eles se percebe que os valores observados são altos, embora o CONAMA na sua Resolução N° 420 não estipula valores de referência para esse elemento químico (Brasil, 2009).

Tabela 2. Resultados obtidos do elemento fósforo na forma do íon fosfato, nas amostras retiradas do solo.

Ponto de Amostragem	Solo Fosfato	CONAMA mg Kg ⁻¹ P
A	96,0±0,2	NV
B	79,2±0,6	NV

NV = Não existe valor de referência para P no solo.

Esse fato é justificado pelos valores de fosfatos solúveis, e que estão presentes nas amostras retiradas do solo da referida propriedade. Desta forma a solubilização desse fosfato solúvel (Tremarin *et al*, 2008) presente no solo influenciou os resultados obtidos nas amostras retiradas dos recursos hídricos dessa propriedade rural. Outro fator que influenciou os resultados do segundo período de amostragem dessas águas foi a retirada da vegetação que havia sobre o reservatório de água utilizada para a irrigação. Desta forma não existia mais a vegetação para utilizar parte desse elemento químico para o seu desenvolvimento, e assim as concentrações de fósforo foi maior no segundo período de amostragem.

Os dados referentes ao elemento nitrogênio, na forma de nitrito, são apresentados na Tabela 3. Comparando os valores obtidos durante os ensaios analíticos com aqueles estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA, se percebe que os resultados obtidos estão muito abaixo dos valores estabelecidos, ou seja, 1000 µg L⁻¹, sendo que os mesmos foram quantificados, com exceção do ponto A no mês de setembro, que apresentaram valores abaixo do limite de quantificação.

Tabela 3. Representação dos resultados de nitrito (µg L⁻¹) que foram obtidos nos ensaios espectrofotométricos.

Ponto Amostrado	Mai 2013	Setembro 2013	CONAMA µg L ⁻¹ N
A	10,92±0,2	AUSENTE	1000
B	10,56±0,08	10,52±0,08	1000

Os resultados do íon nitrato, que é a forma mais oxidada e estável do elemento nitrogênio, são apresentados na Tabela 4. Nessa tabela se

verifica que a concentração máxima de nitrato permitida pela resolução CONAMA é 10 mg L⁻¹ N. Quando são comparados os resultados obtidos se percebe que todos os valores das amostras avaliadas encontram-se abaixo dos limites máximos estabelecidos pela mesma Resolução CONAMA.

Tabela 4. Representação dos resultados de nitrato (mg L⁻¹) que foram obtidos nos ensaios espectrofotométricos.

Ponto Amostrado	Maior 2013	Setembro 2013	CONAMA mg L ⁻¹ N
A	0,72±0,08	1,27±0,02	10
B	0,40±0,04	0,35±0,08	10

O elemento nitrogênio também foi avaliado na sua forma como íon amônio. Esse íon é obtido quando o gás amônia é solubilizado em água. O gás amônia é produzido pela decomposição de matéria orgânica em anaeróbio.

Tabela 5. Representação dos resultados de nitrogênio na forma do íon amônio (mg L⁻¹) que foram obtidos nos ensaios espectrofotométricos.

Ponto Amostrado	Maior/13 Nitrato	Setembro/13 Nitrato	CONAMA mg L ⁻¹ N
A	0,073±0,018	0,043±0,014	13,3
B	0,045±0,018	0,032±0,009	13,3

Percebe-se pelos resultados apresentados na Tabela 5 que esse íon apresentou resultados muito abaixo dos valores preconizados pela Resolução CONAMA. Observa-se ainda que os valores do segundo período de amostragem são menores do que os do primeiro período, esse fato é explicado devido a retirada da vegetação da superfície do reservatório de irrigação.

Os últimos resultados apresentados são referentes aos ensaios de turbidez, pH e sólidos dissolvidos totais (Tabela 6). Os valores obtidos dos ensaios analíticos de todas as amostras apresentaram resultados dentro dos parâmetros estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA, com exceção dos valores de pH. Esse parâmetro físico-químico apresentou valores

ligeiramente inferiores aos limites mínimos estabelecidos. Esse fato é explicado pela quantidade de matéria orgânica decomposta nessas águas, provocando a diminuição dos valores de pH dessas águas.

Tabela 6. Resultados de turbidez, pH e sólidos dissolvidos totais que foram obtidos nos ensaios turbidimétricos, potenciométricos e gravimétricos.

Ponto de Amostragem	Turbidez (NTU)	pH	Sólidos totais (mg/L)
Maior/2013 A	1,20±0,48	5,95±0,03	0,22±0,14
Maior/2013 B	1,51±0,60	5,97±0,02	0,21±0,11
Setembro/2013 A	1,80±0,03	5,90±0,10	0,15±0,05
Setembro/2013 B	0,85±0,08	5,54±0,13	0,16±0,07
CONAMA	40	6,0 a 9,0	0,5

CONCLUSÕES:

A partir dos resultados obtidos nesse procedimento experimental se percebe que a propriedade rural estudada não utiliza fertilizantes industriais no cultivo de suas culturas, desta forma se tem indícios que a mesma efetua a Agricultura Orgânica. Esse parecer se baseia no fato de que os possíveis íons inorgânicos nitrogenados, que poderiam ser adicionados intencionalmente para auxiliar no crescimento de plantas, aparecem em níveis muito abaixo daqueles preconizados pelas Resoluções 357/2005 e 420/2009 CONAMA que norteiam o setor. Já o íon inorgânico fosfatado que é preponderante utilizado como um macronutriente apresenta-se em níveis elevados, mas se percebe que os mesmos estão presentes de forma natural na propriedade, e não adicionado de forma antrópica.

Com estes resultados pode-se afirmar que, mesmo os valores de fósforo presentes nas águas de irrigação da propriedade orgânica estudada estar acima dos valores estabelecidos pela Resolução N° 357/2005 do CONAMA, os mesmos não ocorreram devido à contaminação antrópica.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem a FAFIPAR pelo apoio constante nos trabalhos realizados por esse grupo de pesquisa, ao Fundo Paraná pelo apoio financeiro ao Projeto Paranaense de Certificação de Produtos Orgânicos - Fase II, bem como pela bolsa de iniciação científica e ao proprietário do "Xítio do Xaxo" Sr. Constâncio.

REFERÊNCIAS:

1. Brasil, Lei Nº 10831 de 23 de dezembro de 2003, dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. Diário Oficial da União de 24/12/2003, Executivo.
2. Brasil, Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União de 18/03/2005, Executivo.
3. Brasil, Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. – Brasília : Ministério da Saúde, 2006.
4. Brasil, Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009 - Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União de 29/12/2009, Executivo.
5. Carvalho, M. C., Agujaro, L. F., Pires, D. A., Picoli, C.,. *Manual de cianobactérias planctônicas: legislação, orientações para o monitoramento e aspectos ambientais*. São Paulo: CETESB, 2013.
6. Field, C. B.; Behrenfeld, M. J.; Randerson, J. T.; Falkowski, P. Primary Production of the

Biosphere: Integrating Terrestrial and Oceanic Components. Science. Vol. 281, p. 237-240, 1998.

7. Green, L. C.; Wagner, D. A.; Glogowski, J.; Skipper, P. L.; Wishnok, J. S.; Tannenbanm, S. R. *Analysis of nitrate, nitrite, and [¹⁵N]nitrate in biological fluids. Analytical Biochemistry*, Vol. 126, n. 1, p. 131-138, 1982.

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

9. Nascimento, T. S.; Pereira, R. O. L.; Mello, H. L. D.; Costa, J. *Metemoglobinemia: do Diagnóstico ao Tratamento. Revista Brasileira de Anestesiologia*, Vol. 58, n. 6, p. 651-664, 2008.

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

11. Schindler, D. W.; Hecky, R. E.; Findlay, D. L.; Stainton, M. P.; Parker, B. R.; Paterson, M. J.; Beaty, K. G.; Lyng, M.; Kasian, S. E. M. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. Vol. 105, n. 32, p. 11254–11258, 2008.

12. Silva, L. I. D. da; Carneiro, M. C.; Emídio, V. dos S.; Junior, S. de S. H.; Monteiro, M. I. C. Determinação das Formas do Nitrogênio e Nitrogênio Total em Rochas-Reservatório de Petróleo com Destilação por Arraste de Vapor e Método do Indofenol. *Química Nova*, Vol. 29, n. 1, p. 46-51, 2006.

13. Standen, J. F. van; Taliaard, R. E.; *Determination of ammonia in water and industrial effluent streams with the indophenol blue method using sequential injection analysis. Analytica Chimica Acta*, Vol. 344, n. 3, p. 281-289, 1997.

14. Tremarin, P. I.; Ludwing, T. A. V.; Filho, H. M. *Eunotia* Ehrenberg (Bacillariophyceae) do Rio Guaraguaçu, Litoral do Paraná, Brasil. *Acta Botanica Brasilica*, Vol. 22, n. 3, p. 845-862, 2008.

15. Von Sperling, M. Introdução à qualidade

das águas e ao tratamento de esgotos. DESA – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

16. <http://www.inea.rj.gov.br/fma/qualidade-agua.asp> acesso em 10h30 de 02/07/13

Agenda

54º Congresso Brasileiro de Química

Data: 03 a 07 de novembro de 2014

Local: Natal/RN – 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

28º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

Data: 04 a 08 de outubro de 2015

Local: Rio de Janeiro/RJ – BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental

Informações: <http://www.abes.locaweb.com.br/XP/XP-EasyPortal/Site/XP-PortalPaginaShow.php?id=805>

VII Seminário Nacional de Saneamento Rural

Data: 10 a 13 de novembro de 2014

Local: Vitória/ES – BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Engenharia Química

Informações: <http://www.abes-es.org.br/index.php/abes-novidades/218-seminario-saneamento-rural>

II Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis do Mercosul

Data: 25 e 26 de setembro de 2014

Local: Foz do Iguaçu/PR - BRASIL

Informações: <http://www.abeq.org.br/p=eventos.php&cod=271>

Brazilian Symposium on Chemistry and Physiology of Proteases and their Inhibitors

Data: 28 a 30 de setembro de 2014

Local: São Carlos/SP – BRASIL

Realização: Universidade Federal de São Carlos

Informações: <http://www.protease.ufscar.br/>

Rio Oil & Gas Expo and Conference

Data: 15 a 18 de setembro de 2014

Local: Riocentro - Centro de Convenções do RJ

Av. Salvador Allende, 6555 - Barra da Tijuca

22780-160 - Rio de Janeiro – RJ

The 7th Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC 2015)

Data: April 12-14, 2015

Local: Beijing, China

Informações: appeec@scirp.org Tel: +86 132 4717 6472

Instruções para publicação

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

Instructions for publications

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

Notas rápidas

QUEDA DE MATRÍCULAS EM LICENCIATURA NO PAÍS GERA TEMOR DE APAGÃO NA FORMAÇÃO DE PROFESSORES

OS DADOS DO CENSO DE EDUCAÇÃO SUPERIOR DE 2013 DIVULGADOS NA TERÇA-FEIRA PELO INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS EDUCACIONAIS ANÍSIO TEIXEIRA (INEP) CONFIRMARAM UMA TENDÊNCIA SOMBRIA PARA O FUTURO DO PAÍS: O “APAGÃO DE PROFESSORES” NAS ESCOLAS. O FENÔMENO OCORRE PORQUE, PELO QUARTO ANO SEGUIDO, É CADA VEZ MENOR A QUANTIDADE DE ESTUDANTES QUE PROCURAM CURSOS DE LICENCIATURA. CONSEQUENTEMENTE, O BRASIL TEM FORMADO MENOS DOCENTES. O CASO MAIS EMBLEMÁTICO É O DE PORTUGUÊS. EM DEZ ANOS, ENTRE 2003 A 2013, O NÚMERO DE MATRÍCULAS NA DISCIPLINA NO ENSINO SUPERIOR AVANÇOU MAIS DE 1000%. MAS, A PARTIR DE 2010, TEM HAVIDO QUEDA. NAQUELE ANO O BRASIL TINHA MAIS DE 90 MIL ALUNOS MATRICULADOS NO CURSO. EM 2013, ERAM 78 MIL, REDUÇÃO DE QUASE 13%. O CENÁRIO É O MESMO PARA MATEMÁTICA. EM 2010, ERAM 82.792 ESTUDANTES NA ÁREA, NÚMERO QUE CAIU PARA 80.891, OU 2,3% MENOS. PARA A PROFESSORA DA FACULDADE DE EDUCAÇÃO DA UERJ MARISE NOGUEIRA RAMOS, A QUEDA PROGRESSIVA NO NÚMERO DE MATRÍCULAS EM LICENCIATURAS, TENDÊNCIA INICIADA HÁ QUATRO ANOS, SE DÁ POR CONTA DA POUCA ATRATIVIDADE DO MAGISTÉRIO. SEGUNDO ELA, O SALTO (E, DEPOIS, A QUEDA) VERIFICADA EM PORTUGUÊS SE EXPLICAM PELA MAIOR FACILIDADE DE ACESSO À CARREIRA.

QUÍMICA TEVE CRESCIMENTO

A QUEDA NO TOTAL DE MATRÍCULAS EM LICENCIATURAS DESDE 2010 É AINDA VERIFICADA EM CARREIRAS COMO FÍSICA (-2,9%) E BIOLOGIA (-11%). NO ENTANTO, HOVE POUCAS ÁREAS ONDE FOI REGISTRADO AUMENTO NO INTERESSE DOS ESTUDANTES. É O CASO DE QUÍMICA, QUE VIU O NÚMERO DE MATRÍCULAS EM LICENCIATURAS SUBIR 5% NOS QUATRO ÚLTIMOS ANOS. OS DADOS DO CENSO DA EDUCAÇÃO SUPERIOR TAMBÉM CONFIRMAM UMA TENDÊNCIA DE HEGEMONIA DA EDUCAÇÃO FÍSICA ENTRE AS LICENCIATURAS. NO ANO PASSADO, AS MATRÍCULAS PARA PROFESSOR NA ÁREA FORAM 51% MAIORES DO QUE EM MATEMÁTICA, 55% MAIORES DO QUE EM PORTUGUÊS, 247% MAIORES DO QUE EM QUÍMICA E 395% MAIORES DO QUE EM FÍSICA. ESPECIALISTAS ESTIMAM QUE O BRASIL PRECISARÁ DE ATÉ DOIS MILHÕES DE NOVOS PROFESSORES ATÉ 2024 PARA CUMPRIR AS METAS DO PLANO NACIONAL DA EDUCAÇÃO (PNE), APROVADO ESTE ANO. HOJE EM DIA, PORÉM, JÁ É COMUM HAVER ESCOLAS SEM DOCENTES COM FORMAÇÃO ADEQUADA. DE ACORDO COM DADOS DO CENSO ESCOLAR DE 2013, CHEGA A 67,2% O PERCENTUAL DE PROFESSORES DOS ANOS FINAIS DO ENSINO FUNDAMENTAL NO BRASIL QUE NÃO TÊM LICENCIATURA NA DISCIPLINA QUE ENSINAM. NO ENSINO MÉDIO, A PARCELA DE DOCENTES SEM A FORMAÇÃO ADEQUADA É DE 51,7%.

<http://oglobo.globo.com/sociedade/educacao/queda-de-matriculas-em-licenciatura-no-pais-gera-temor-de-apagao-na-formacao-de-professores-13897981#>

EDUARDO GOLDANI

TEMPOS DIFÍCEIS

NÃO SEI SE É CARMA OU UM AJUSTE CÓSMICO DO *STATUS QUO*, PORÉM UM GENERAL RUSSO PROPÕS ALGO SIMILAR A DOCTRINA BUSH (GUERRA PREVENTIVA). ATRIBUI-SE AO GENERAL YURI YAKUBOV A NOVA SUPOSTA AFIRMAÇÃO QUE A DOCTRINA MILITAR DA RÚSSIA DEVE SER REVISTA PARA IDENTIFICAR OS ESTADOS UNIDOS E A OTAN COMO INIMIGOS, E INDICAR CLARAMENTE AS CONDIÇÕES DE UM ATAQUE NUCLEAR PREVENTIVO CONTRA ELES.

DESTA FORMA, A AFIRMAÇÃO DO COLEGA ALBERT EINSTEIN TORNA-SE AINDA MAIS VERÍDICA. *"DUAS COISAS SÃO INFINITAS: O UNIVERSO E A ESTUPIDEZ HUMANA. MAS, NO QUE RESPEITA AO UNIVERSO, AINDA NÃO ADQUIRI A CERTEZA ABSOLUTA."*

LAMENTAVELMENTE O NÍVEL DE TENSÃO NO MUNDO ESTA ELEVADO DEMAIS. SERIA MAIS PRODUTIVO PARA A HUMANIDADE PENSAR MAIS A AGIR MENOS, PIOS AS CONSEQUÊNCIAS SERÃO RUINS PARA TODOS.

ÍNDICE DE DESENVOLVIMENTO DA EDUCAÇÃO BÁSICA (IDEB)

OS RECÉM-DIVULGADOS ÍNDICES DO IDEB MOSTRAM QUE A EDUCAÇÃO NO BRASIL ESTÁ MAL. TODAVIA UM ESTUDO MAIS APROFUNDADO, PODERÁ APONTAR RESULTADOS AINDA PIORES.

A TAXA DE RETORNO QUE OS ALUNOS OFERECEM FRENTE AO VALOR INVESTIDO EM SUA EDUCAÇÃO, INDEPENDENTEMENTE DO INVESTIMENTO SER ALTO OU BAIXO, DEVERIA FUNCIONAR COMO UM DOS CRITÉRIOS PARA A CONTINUIDADE DO ALUNO NO SISTEMA EDUCACIONAL.

SE O ALUNO NÃO DESEJA SER EDUCADO, SE A FAMÍLIA DO ALUNO NÃO SE IMPORTA COM OS RESULTADOS QUE O ALUNO ATINGE, ESTE CUSTO NÃO PODE SER REPASSADO À SOCIEDADE E AO ESTADO DE FORMA INTEGRAL. TALVEZ SE A FAMÍLIA DEVOLVE-SE PARTE DO RECURSO DESPERDIÇADO NA INSTRUÇÃO DE SEUS FILHOS, COMO COMPENSAÇÃO PELO MAL DESEMPENHO OBTIDO, OU SE PARA ESTAS CRIANÇAS FOSSE OFERECIDA UMA OPORTUNIDADE DIFERENTE DA EDUCAÇÃO TRADICIONAL OS RESULTADOS FOSSEM OUTROS.

A ESCOLA É UM CENTRO DE FORMAÇÃO, EM TEORIA CRIADO PARA MANTER E ELEVAR OS PADRÕES DA SOCIEDADE. OS MUROS DA ESCOLA SERVEM PARA PROTEGER AS CRIANÇAS, QUE CARREGAM O FARDAMENTO DE MELHORAR O FUTURO DA NAÇÃO, DOS ERROS EXTERNOS À ESCOLA, PROVINDOS DE INSUFICIÊNCIAS OU ERROS SOCIAIS. OS MUROS NÃO SERVEM PARA CONFINAR EM UM MESMO AMBIENTE AS CRIANÇAS QUE TEM UM FUTURO PROMISSOR, COM AS QUE JÁ SÃO UM PROBLEMA NO PRESENTE. *O JOIO PRECISA SER SEPARADO DO TRIGO.* AS ESCOLAS NÃO PODEM FUNCIONAR COMO DEPÓSITOS DE PESSOAS, MAS SIM COMO CENTROS DE FORMAÇÃO DE CIDADÃOS DE ALTO NÍVEL.

PARA MELHORAR, ALÉM DE SELECIONAR E VALORIZAR O MÉRITO DOS MELHORES ALUNOS, É NECESSÁRIO QUE OS PROFESSORES SEJAM VALORIZADOS EM TODAS AS DIMENSÕES, E QUE SE ACEITE QUE SÓ É POSSÍVEL FORMAR JOVENS QUALIFICADOS UTILIZANDO PROFESSORES QUALIFICADOS.

L.A.B. DE BONI

NOVO MEIO DE TRANSPORTE?

OS NOVOS DESENVOLVIMENTOS DA BOEING NO SETOR DE ARMAS DE ENERGIA DIRECIONADA IMPRESSIONAM A PRIMEIRA VISTA ([HTTP://WWW.BOEING.COM/FEATURES/2011/11/BDS_HEL_TD_11_28_11.HTML](http://www.boeing.com/features/2011/11/BDS_HEL_TD_11_28_11.html)). TODAVIA, UM OLHAR MAIS DETALHADO PODE LEVAR A CONCLUSÃO DE QUE ESTE SISTEMA NÃO FUNCIONARÁ JAMAIS TÃO BEM QUANTO SE ESPERA.

POR OUTRO LADO, AS POSSIBILIDADES DE TRANSMITIR GRANDES QUANTIDADES DE ENERGIA DE UM PONTO A OUTRO, SEM O USO DE CABOS, GERAM PERSPECTIVAS NOVAS E INTERESSANTES. SERIA POSSÍVEL, EM UM FUTURO PRÓXIMO, O DESENVOLVIMENTO DE AVIÕES, OU NAVES ESPACIAIS, MOVIDOS FUNDAMENTALMENTE POR FEIXES DE ENERGIA DIRECIONADA. É POSSÍVEL IMAGINAR A DIMINUIÇÃO NOS CUSTOS DOS TRANSPORTES, SE POR EXEMPLO, UM AVIÃO NÃO TIVESSE QUE DECOLAR COM TONELADAS DE COMBUSTÍVEL? QUANTOS PASSAGEIROS A MAIS PODERIAM SER ALOCADOS EM UMA MESMA AERONAVE?

L.A.B. DE BONI