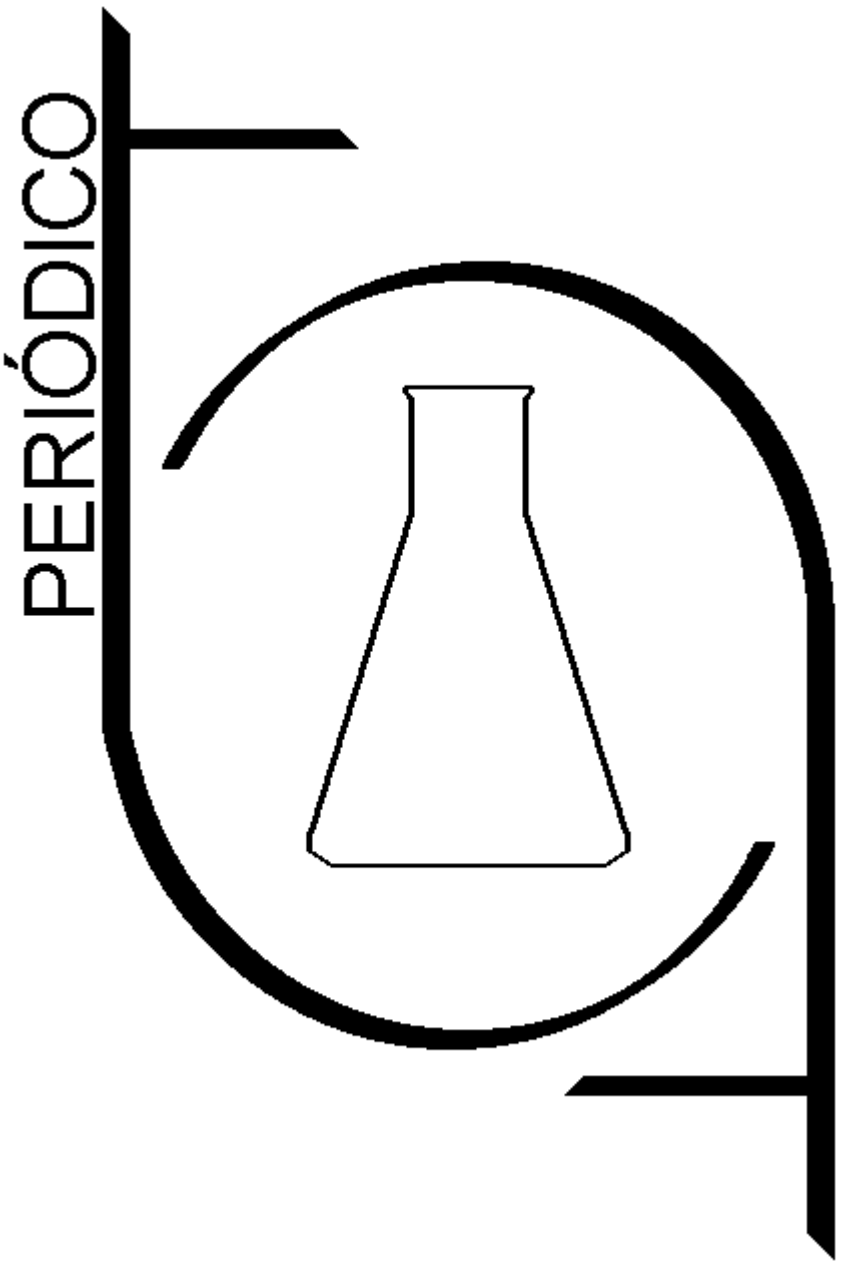
Tchê Química

Volume 13 - Número 26 - 2016 ISSN 2179-0302



Órgão de divulgação científica e informativa

www.periodico.tchequimica.com

PERIÓDICO

Tchê Química

Volume 13 **Número 25 – 2016** **ISSN 2179 - 0302**

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

Órgão de divulgação científica e informativa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Periódico Tchê Química: órgão de divulgação científica e informativa [recurso eletrônico] / Grupo Tchê Química – Vol. 1, n. 1 (Jan. 2004)- . – Porto Alegre: Grupo Tchê Química, 2005 - Semestral.
Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.
Modo de acesso: World Wide Web:
<http://www.tchequimica.com>

Descrição baseada em: Vol. 5, n. 10 (ago. 2008).
ISSN 1806-0374
ISSN 1806-9827 (CD-ROM)
1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

Bibliotecário Responsável
Ednei de Freitas Silveira
CRB 10/1262

© 2014. Porto Alegre, RS. Brasil

PERIÓDICO

Tchê Química

Volume 13 Número 25 – 2016 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.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Periódico Tchê Química
ISSN - 1806-0374 (Print)
ISSN - 1806-9827 (CD-ROM)
ISSN - 2179-0302 (Online)
Divulgação *on-line* em
http://www.periodico.tchequimica.com
http://www.journal.tchequimica.com
http://www.tchequimica.com

Esta revista é indexada e resumida pelo CAS, DOAJ, EBSCO,Latindex, Sumários, Index Copernicus e Scopus.

* CAS (*Chemical Abstracts Service, a division of the American Chemical Society*.)
* DOAJ (*Directory of Open Access Journals*)

Missão

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

A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.

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

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Índice

Agenda - 157

Instruções para publicação / Instructions for publications - 158

Notas rápidas/Short reports –

Homenagem / Tribute

Homenagem aos 50 anos de ACS do Prof. Lavinel Ionescu.

MARKUS KAYSER

Página – 8

Entrevista / Interview

Página – 9

Artigo / Article

MARRUGO-GONZALEZ, A. Jose; ORLOV, V. D.; FERNANDEZ-MAESTRE, Roberto.

Universidad de Cartagena, Colombia

SÍNTESE DE 2,3-DI-HIDRO-1H-1,5-BENZODIAZEPINAS CONTENDO O FRAGMENTO DE 8- HIDROXIQUINOLINA

SYNTHESIS OF 2,3-DIHYDRO-1H-1,5-BENZODIAZEPINES CONTAINING THE 8- HYDROXYQUINOLINIC FRAGMENT

Página – 14

Artigo / Article

SOLAZ-PORTOLÉS, Joan Josep; DEL CAMPO, Óscar J.; SANJOSÉ, Vicent.

Universitat de València

ESTUDIO EXPLORATORIO DE LAS PREFERENCIAS DE METODOLOGÍA DE ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS EN ESTUDIANTES DE SECUNDARIA: EL CASO DE UN CENTRO DE EDUCACIÓN SECUNDARIA

AN EXPLORATORY STUDY ON SECONDARY EDUCATION STUDENTS' PREFERENCES REGARDING SCIENCE TEACHING METHODS: THE CASE OF A HIGH SCHOOL

Página – 33

Artigo / Article

GRANDO, Calina Ninfa; DIEHL, Matheus José Gomes; MISTURA, Clóvia Marozzin;

UPF

TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO RODAMINA POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS): FENTON, FOTO-FENTON E OZONIZAÇÃO

TREATMENT OF WASTEWATER CONTAINING RHODAMINE BY ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES (AOP): FENTON, PHOTO-FENTON AND OZONATION

Página - 46

Artigo / Article

ROCHA, Juliana Almeida; ROYO, Vanessa de Andrade; MENEZES, Elytania Veiga

UNIMONTES

PRODUÇÃO DE BIODIESEL E ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA EM PAPEL NO ENSINO DE QUÍMICA ORGÂNICA

BIODIESEL PRODUCTION AND PAPER CHROMATOGRAPHY IN ORGANIC CHEMISTRY TEACHING

Página – 52

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Artigo / Article

DIAS, Isabel Cristina Lopes; NUNES, Gilvanda; CASTRO, Antonio Carlos Leal de

UFMA

CARACTERIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE ABATEDOURO DE BOVINOS OBJETIVANDO SEU REUSO

CHARACTERIZATION OF WASTEWATER OF CATTLE SLAUGHTERHOUSE FOR ITS REUSE

Página – 59

Artigo / Article

KUPATADZE, Ketevan; KIZILÖZ, Burak

Ilia State University

SISTEMAS NATURAIS DE TRATAMENTO DO PONTO DA DIDÁTICA

NATURAL TREATMENT SYSTEMS FROM THE POINT OF DIDACTICS

Página – 69

Artigo / Article

IGLIN, Tiago Hickman, FACHEL, Flávia Nathiely Silveira; GUWZINSKI, Amanda Gonçalves, SILVEIRA, Airton Monza da, ALBANO, Filipe de Medeiros, FUNCK, José Aparício Brittes

PUCRS

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA PARA DETERMINAÇÃO DE AMOXICILINA EM CÁPSULAS

DEVELOPMENT AND VALIDATION OF A HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC) ANALYTICAL METHOD FOR DETERMINATION OF AMOXICILLIN IN CAPSULES

Página – 78

Artigo / Article

SILVA,Lima, F. J. S., Costa, L. H. M., Azevedo, D. M., Silva, A. O., e Pereira, F. C. J. M.; THEOPHILO, P. H. M.; BORGES, S. da S. S.

UFRN

PARÂMETROS DE REATIVIDADE MOLECULAR E A CORRELAÇÃO COM A CONDUTIVIDADE MOLAR DA QUINOLINA-N-ÓXIDO, NICOTINAMIDA-N-ÓXIDO E A 2,2-DITHIOBISPIRIDINA-N-ÓXIDO

PARAMETERS OF MOLECULAR REACTIVITY AND THE CORRELATION WITH MOLAR CONDUCTIVITY OF THE QUINOLINE-N-OXIDE, NICOTINAMIDE-N-OXIDE AND 2,2-DITHIOBISPIRIDINE-N-OXIDE

Página – 88

Artigo / Article

PAZ, Vinicius de Freitas; TREVISAN, Lisiane; REGULY, Afonso

UFRGS

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE AÇOS FERRAMENTA SINTERIZADOS TRATADOS TERMICAMENTE A VÁCUO

TOOL STEEL WEAR RESISTANCE EVALUATION PRODUCED BY POWDER METALLURGY, HEAT TREATED VACCUM.

Página – 97

Artigo / Article

MEDEIROS, Maraína Souza; GOULART, Simone Machado; SANTOS, João Paulo Victorino

UFU

ABORDAGEM CONTEXTUALIZADA DO TEMA AGROTÓXICOS: UMA PROPOSTA PARA O ENSINO DE QUÍMICA

CONTEXTUALIZED APPROACH OF PESTICIDES SUBJECT: A PROPOSAL FOR TEACHING CHEMISTRY

Página – 105

Artigo / Article

GALVÃO, R.; MENEZES, J. F.; OLIVEIRA, V.

UFPE

OBTENÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS ULTRAFINOS E LUMINESCENTES COM EU3+ A PARTIR DE PROTÓTIPO DE SPIN COATER DE BAIXO CUSTO

OBTAINING POLYMERIC LUMINESCENT AND ULTRATHIN EU3+ FILMS FROM LOW COST SPIN COATER PROTOTYPE

Página – 119

Artigo / Article

Pezzini, Alessandra; Brião, Vandré B.; DE BONI, Luis A. B.

UPF

ESTUDO PRELIMINAR PARA UM SISTEMA DE PURIFICAÇÃO E REÚSO DE ÁGUA

PRELIMINARY STUDY FOR A CLEANING AND WATER REUSE SYSTEM

Página – 127

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Artigo / Article

FIORI, Raquel; BRANDELLI, Adriano; Noreña, Caciano P.Z.; PIZZOLATO, Tânia M.

UFRGS

MIGRAÇÃO DE RESÍDUO DE PENTACLOROFENOL DE EMBALAGEM SECUNDÁRIA DE GELATINA COMESTÍVEL

MIGRATION OF PENTACHLOROPHENOL RESIDUE FROM SPIKED SECONDARY PAPERBOARD PACKAGING TO EDIBLE GELATIN

Página – 134

Artigo / Article

CAMPOS, Angela Fernandes

UFRPB

INVESTIGAÇÃO DE ÍONS FERRO (III) NA RAPADURA: PROPOSTA DE UMA ABORDAGEM DE ENSINO POR RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS

INVESTIGATION OF THE (III) IRON ION IN A CONCENTRATED SUGAR SAMPLE: PROPOSAL OF A TEACHING APPROACH FOR SOLVING PROBLEMS

Página – 151

Artigo / Article

VERDUGO-PERONA, José Javier; SOLAZ-PORTOLÉS, Joan Josep; SANJOSÉ-LÓPEZ, Vicente

Universitat de València

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE LA PRIMERA VERSIÓN DE UN CUESTIONARIO PARA DETERMINAR EL CONOCIMIENTO CIENTÍFICO DE MAESTROS DE PRIMARIA EN FORMACIÓN

DEVELOPMENT AND VALIDATION OF THE FIRST VERSION OF A QUESTIONNAIRE FOR MEASURING PRE-SERVICE PRIMARY TEACHERS' SCIENCE CONTENT KNOWLEDGE

Página – 140

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

HOMENAGEM AO PROFESSOR LAVINEL G. IONESCU

Em 2014, nosso colega, o Prof. Dr. Lavinel Ionescu celebrou 50 anos de serviços do à *American Chemical Society* (ACS). Os colegas do Grupo Tchê Química também parabenizam o Professor, mentor e amigo, que em 2003 nos incentivou a iniciar as atividades de divulgação científica, com o Periódico Tchê Química.

O Dr. Lavinel esteve conosco em todas as Edições da revista e participou de diversos projetos científicos conosco. É uma grande honra poder trabalhar com o senhor.

Gratos,

Dr. Eduardo Goldani. Editor.

Dr. Luís A. B. De Boni. Editor.

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Presents

Dr. Lavinel G. Ionescu

with this Certificate of Recognition
on behalf of the ACS Board of Directors
in grateful appreciation for

Fifty Years of Service

SEAL

Diane Grob Schmidt, Ph.D.
President

Thomas M. Connelly, Jr.
Executive Director & CEO

January 1, 2015
Date

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTERVIEW WITH MARKUS KAYSER

CAN WE MAKE THE WORLD A BETTER PLACE WITH SOLAR 3D PRINTING?

In the current edition of the Journal we interviewed Mr. Markus Kayser, a Ph.D student at the MIT. Mr. Kayser was interviewed about his Solar Sinter project, a machine that can melt sand using nothing more than sun light.

Markus kayser

PhD Student / RA

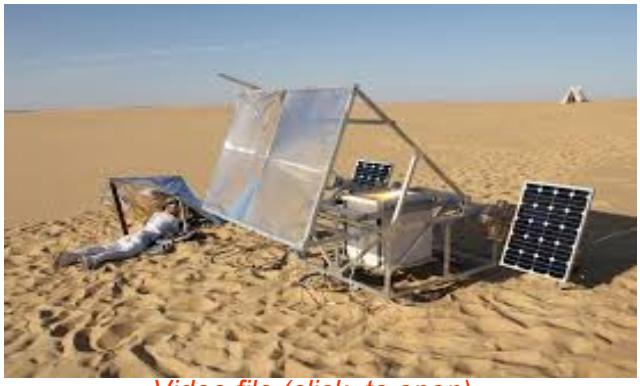
MIT Media Lab

Mediated Matter Group

We asked him about the possibility of melting diferente materials other than sand, like basalt, since basalt and sand have high melting point. The basalt rock melts from 984 °C (1803,2 F) to 1260 °C (2300 F) [1] and sand from 1600 °C (2912 F)to 1723 °C (3133,4 F) [2,3]. As Mr. Kayser developed what appears to be a simple and affordable machine, which not only melts sand but also utilizes the process of digital additive fabrication to form useful objects.

Dear reader, imagine how would life be if we could print structures to transport water from the sea into the desert? Or make changes on this machine and convert it into a chemical reactor? Would it be possible to convert a poor desert region into a gold mine of food and energy production? Which country would have the engineering capacity to promote such dramatic changes first?

Well... Sooner or latter time will tell but if you want to know more about the future, we invite you to listen to the interview and watch the machine at work into Mr. Kayser video.



Video file (click to open)

Audio file (click to open)

The multimedia files requires Adobe PDF reader to run properly.

The complete transcription of the interview will be available in the Edition of January **2017**.

List of questions:

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

1. Mr. Kayser, where are you from? How old are you? What is your occupation?

2. What was your inspiration when you started the solar sinter project?

3. Which goals did you expect to achieve?

4. When you were in the desert melting sand. Did you use any material that helps to lower the temperature necessary to melt the sand, like sodium carbonate or calcium oxide?

5. So it may be a good assumption that the machine has achieved temperatures higher than at least 1500 °C (2732 F), do you agree with this?

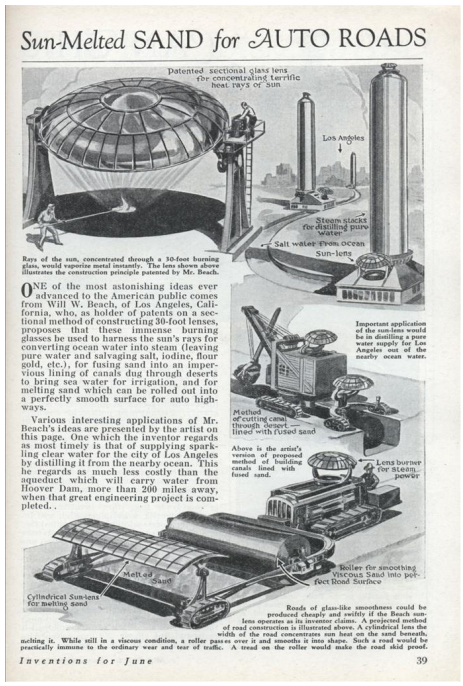
    1. a) During the melting process did you take any temperature measurement? If you did, what was the temperature?

6. As the sun shines everywhere would it be possible to use the solar sinter in different places and to melt different materials? Could it be used to make big structures at relatively low cost and would these structures last for a long time? With further development of the process how many new jobs do you think could be created?

7. For some time, I have studied the basalt rock. It has many different uses depending on the size and shape of the rock. But the basalt powder could have a better use. When I saw your Solar Sinter I knew that I had found that better use. Now it seems to be possible to “print” basalt structures at very low cost.

    a) Have you considered using other raw materials instead of sand? Like basalt for instance?

    b) Basalt is a very abrasive resistant material, so it would be possible to print basalt pipes to conduct water to places that have no water, like a desert for instance. As those pipes will last for a long time it would be possible grow crops in a former desert for generations to come? Do you like the idea of seeing thousands of copies of your machine working together to "print" a better world?



Fonte: <http://blog.modernmechanix.com/sun-melted-sand-for-auto-roads/ >

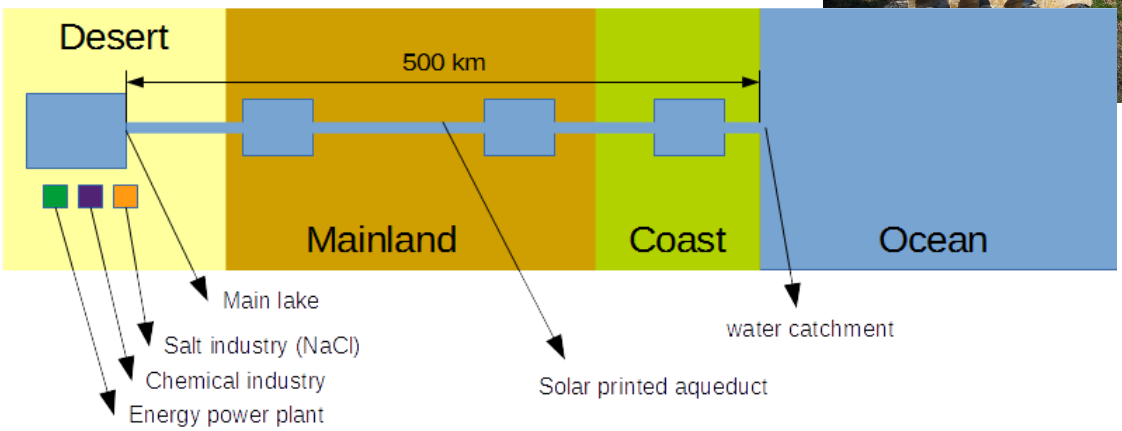
Altimetry map

Fonte: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/18/Brazil_topo.jpg

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

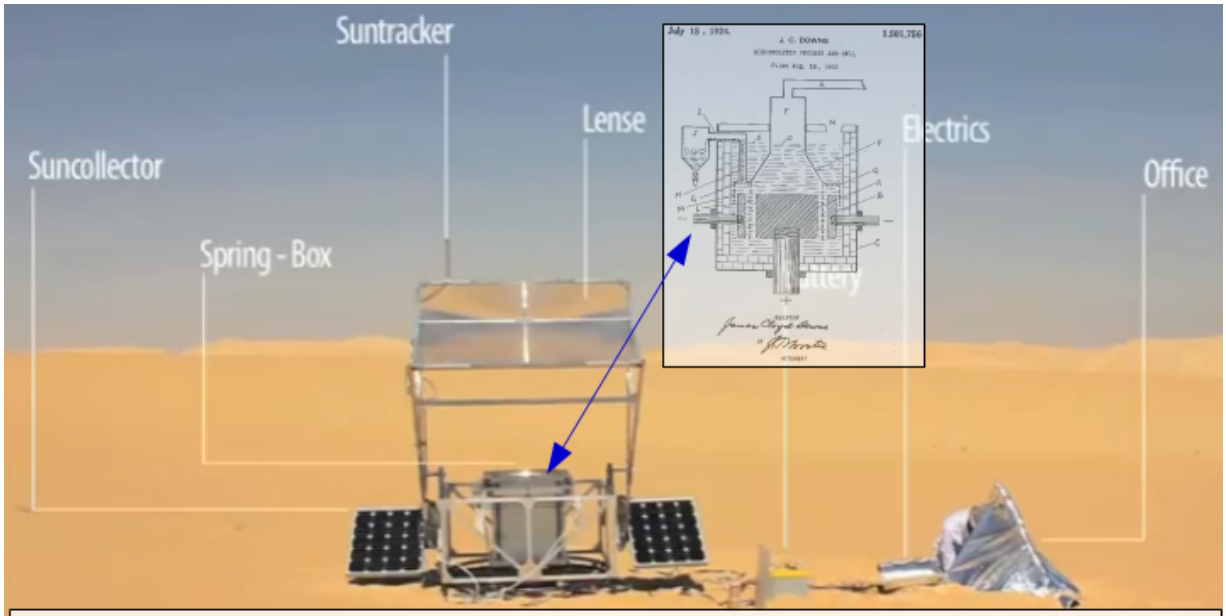
c) For instance, if we look to an altimetry map of the northeast part of Brazil, it looks possible to bring salt water from the sea hundreds of kilometers into the main land, creating artificial lakes and new economical activities bringing new job opportunities? Could printing an aqueduct create these opportunities? Or even bringing water from the Amazon River to this new lake?

d) When we see those ancient aqueducts, do you imagine that these new printed structures could last as long?



Now since we are discussing new ideas, let us suppose that after a country built this water system to transport seawater to a desert region. It creates new economical opportunities, for instance turn a small fraction of the Gobi desert into a 'green production zone', where it would be possible to grow crops, do fish-farming, create nautical practices, tourism, and more.

It also would be possible to install a salt industry, since we have sun, salt water and space to allow the evaporation of the water. Then as the salt would be available as a by product of desalination, it would be possible to make a small chemical industry to produce sodium metal and chlorine gas by an altered version of the Downs process. As can be seen in the picture (below).



Change the Spring-box by a modified version of a Downs Cell. An additional power supply would be needed complete the electrical requirements, however less electricity would be required because the NaCl would be melted by the sun heat.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

On the web alternative versions of the Downs cell can be found, such as this one: <http://pfrc.students.mtu.edu/wiki/Downs_Cell>.

On the Downs cell the anode and cathode reactions are described by the reactions below:

Anode reaction is: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ **(1)**

Cathode reaction is: $2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na$ **(2)**

for an overall reaction of: $2Na^+ + 2Cl^- \rightarrow 2Na + Cl_2$ **(3)**

8. Do you see this "hack" on the machine as a possibility to increase its capacities?

Now, as the transportation of sodium (Na) and chlorine (Cl) to a consumption area is not challenging as well as exciting enough, these two elements could be used in the same site to promote some chemical reactions to make hydrogen gas and latter electricity. As follows:

$2NaCl \rightarrow 2Na + Cl_2$ **(4)**

$2Na_{(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 2NaOH_{(aq)} + H_{2(g)}$ **(5)**

$3NaOH_{(aq)} + 6Cl_{2(g)} \rightarrow 5\ NaCl_{(aq)} + NaClO_{3(aq)} + 3\ H_2O_{(l)}$ **(6)**

$3\ Cl_{2(g)} + 6\ NaOH_{(aq)} \rightarrow 5\ NaCl_{(aq)} + NaClO_{3(aq)} + 3\ H_2O_{(l)}$ **(7)**

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ **(8)**

9. Do you see this set of reactions as a cycle? As the diagram 1 bellow:

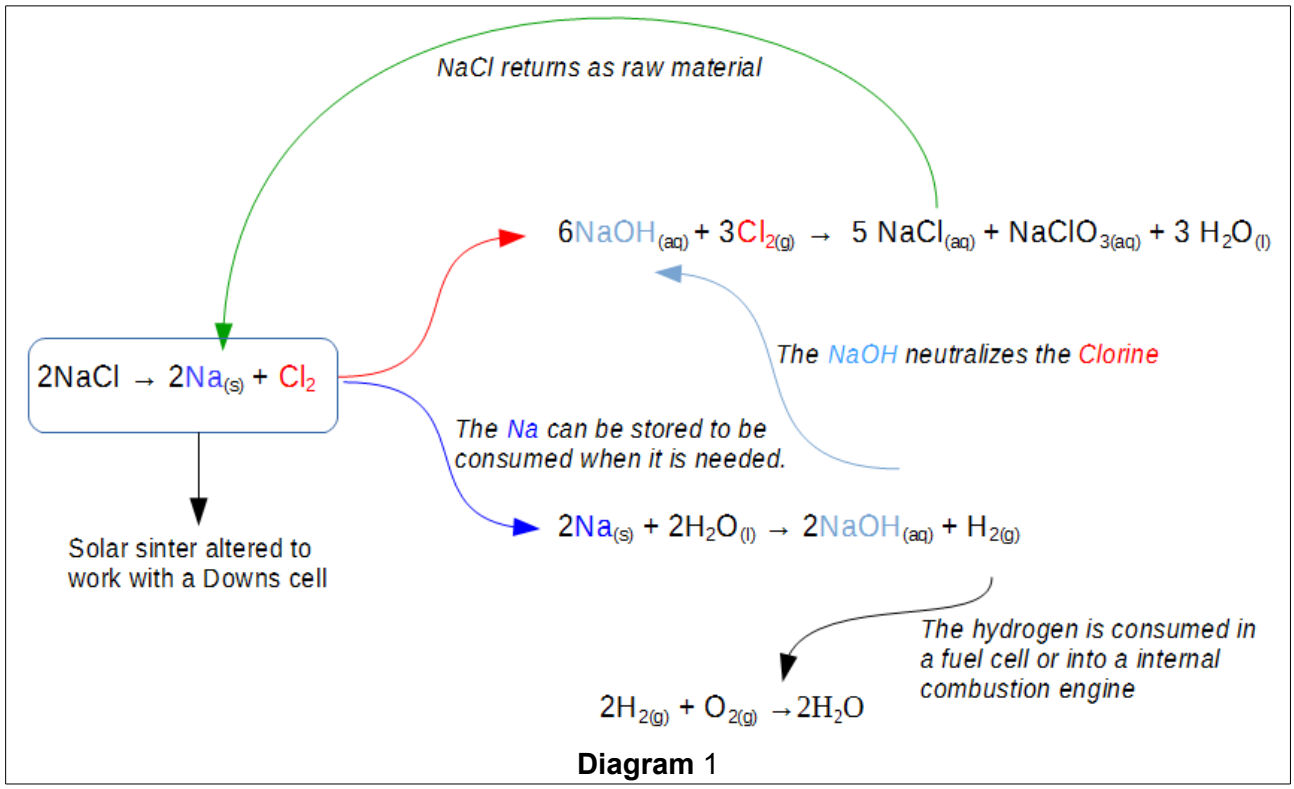


Diagram 1

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

I was able to find an old design of an internal combustion engine using hydrogen as fuel, which was patented by Rudolf Arnold Erren in 1935.

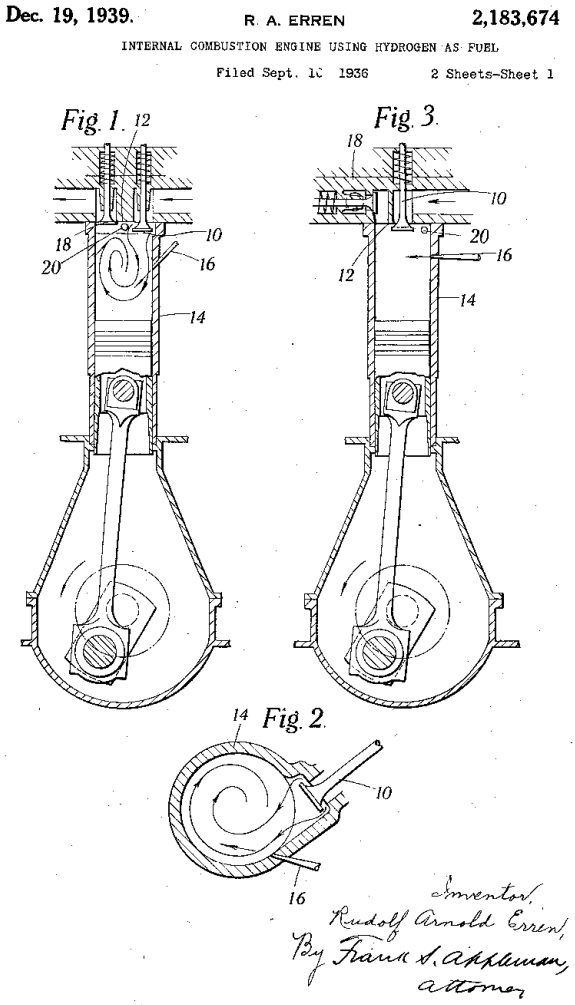
It appears that it would be possible to use the reaction of equation **5**, to produce the required hydrogen in a separated compartment as seen in Erren's patent (US 20140216366 A1), by making the necessary changes to his design.

10. How do you see the possibility of making some changes on the solar sinter to convert it into a Downs cell? To produce Na and energy?

11. Once upon a time Germany was famous for its chemical and mechanical industry. Do you see this type of fuel as a possibility to countries like Germany, France and the US to reduce their dependency on fossil fuels?

12. If we could observe a time line, do you think that the MIT and the American industry could beat in a race the Chinese Academy of Sciences and the Chinese industry in the development, production and commercialization of hydrogen engines? Why?

13. As an Arduino user, do you think that an Arduino could be used as the microcontroler on the patente US 20140216366 A1?



Erren Rudolf Arnold in 1935.

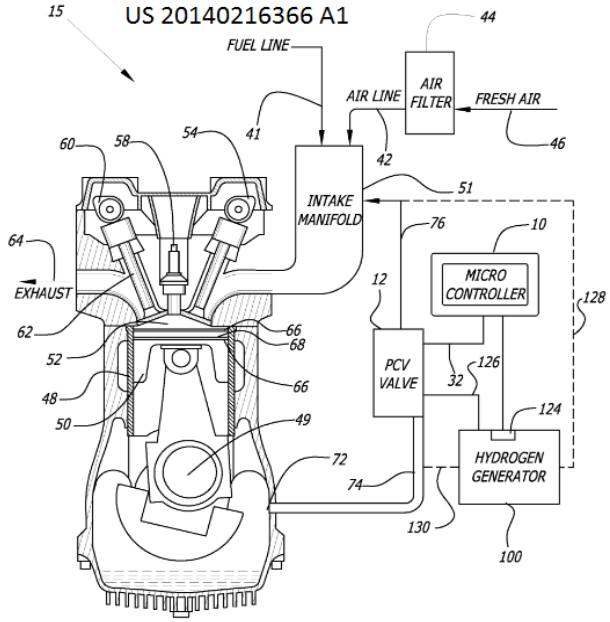


FIG. 2
US 20140216366 A1

Aditional references

1- http://www.minsocam.org/msa/ collectors_ corner/arc/tempmagmas.htm
2- https://van.physics.illinois.edu/ qa/listing.php?id=1634
3- https://www.reference.com/ science/melting-point-sand-8ae98160f140cea7
4- http://www.google.com/patents/US2183674
5- http://www.google.tl/patents/US1501756
6- http://blog.modernmechanix.com/sun-melted-sand-for-auto-roads/

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

SYNTHESIS OF 2,3-DIHYDRO-1H-1,5-BENZODIAZEPINES CONTAINING THE 8- HYDROXYQUINOLINIC FRAGMENT

SÍNTESE DE 2,3-DI-HIDRO-1H-1,5-BENZODIAZEPINAS CONTENDO O FRAGMENTO DE 8- HIDROXIQUINOLINA

MARRUGO-GONZALEZ, A. Jose[1,2]; ORLOV, V. D.[3]; FERNANDEZ-MAESTRE, Roberto[1*]
[1] Programa de Quimica, Universidad de Cartagena, Campus de San Pablo, Cartagena, Colombia, tel-fax. 575-6469578.
[3] Department of Organic Chemistry, V.N. Karazin Kharkov National University, 61077, Kharkov, Ukraine. Phone: +380 (57) 7075469. Fax: +380(57)7051249
** Corresponding author*

e-mail: *rfernandezm@unicartagena.edu.co*

Received 31 March 2016; received in revised form 12 June 2016; accepted 14 December

RESUMO

Os benzodiazepínicos são utilizados como ansiolítico, hipnótico, sedativo e antidepressivos e para tratar a ansiedade, insônia e ataques epilépticos e mostrar outros tipos de atividades biológicas. Neste estudo, dez novos 4(2)-(8-hidroxiquinolinil-5)-2(-4)-aril-2,3-di-hidro-1H-1,5-benzodiazepinas e dos seus produtos de rearranjo, 2-benzimidazois substituídos, foram sintetizados a partir de 1-aril-3- (8-hydroxyquinolinil-5) propenona-1 (-3) e o-fenilenodiamina em solução de metanol-trietilamina (1:1). A reação entre a diamina e calconas contendo o fragmento de 8-hidroxiquinolina foi efetuada sob condições suaves, por aminação de catálitica do fragmento β-enonic das calconas seguido de ciclocondensação. As estruturas destes compostos foram estudadas através de métodos espectroscópicos (IR e ^{1}H-RMN) e as suas propriedades quelantes foram demonstrados. Calculou-se e discuti-se a atividade biológica teórica e a influência de quelação de metais no fragmento hidroxiquinolina receptor de elétrons no espectro eletrônico.

Palavras-chave: 8-hidroxiquinolina, 2,3-di-hidro-1H-1,5-benzodiazepina, benzimidazol.

ABSTRACT

Benzodiazepines are used as anxyolytic, hypnotic, sedative and antidepressant drugs and to treat anxiety, insomnia, and epileptic seizures and show other types of biological activities. In this study, ten new 4(2)-(8-hydroxyquinolinil-5)-2(-4)-aryl-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepines and their rearrangement products, 2-substituted benzimidazoles, were synthesized from 1-aryl-3- (8-hydroxyquinolinil-5) propenone-1 (-3) and o-phenylenediamine in methanol-triethylamine (1:1) solution. The reaction between the diamine and chalcones containing the 8-hydroxyquinoline fragment was carried out under mild conditions by base-catalysis amination of the β-enonic fragment of the chalcones followed by cyclocondensation. The structures of these compounds were studied by spectroscopic methods (IR and ^{1}H-NMR) and their chelating properties were demonstrated. We calculated and discuss their theoretical biological activity, and the influence of metal quelation on the electron acceptor hydroxyquinolinic fragment on the electronic spectra.

Keywords: 8-hydroxyquinoline, 2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepine, benzimidazole

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUCTION

Benzodiazepines are biologically active compounds used as anxyolytic/hypnotic (Licata and Rowlett, 2008), sedative and antidepressant drugs (Riss *et al.,* 2008) and to treat anxiety, insomnia, and epileptic seizures (Tan *et al.,* 2011; Fisher and Blum, 1995). Benzodiazepines and their polycyclic derivatives exhibit a varied biological activity with applications in the drug industry as non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase, and antifungal, antiviral, antibacterial, anti-inflammatory, analgesic, antihypnotic, anticonvulsant, antidepressive and sedative drugs, and synthons for the preparation of fused rings. Some of their derivatives are used as dyes for acrylic fibers, exhibit activities as muscle relaxants, anticoagulants and antipsychotic, and are antiobesity, antiulcer, calcium channel blockers, thrombopoietin receptor agonist, and anti-HIV agents; and endothelin, cholecystokinin , and vasopressin receptor antagonists (Aastha, *et al.,* 2013).

The dihydrobenzodiazepine structure was first suggested as the product of the cyclocondensation of mesityl oxide with ortho-phenylenediamine (Mushkalo, 1958). The chemistry of aromatic derivatives of 2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepine began to be studied especially after 1970 (Nawojski *et al.,* 1977; Yaremenko *et al.,* 1979; Orlov *et al.,* 1980). In 1983, it was found that the heptagonal cycle of benzodiazepines is decomposed into benzimidazole by heating in the presence of acids (Orlov *et al.,* 1983), which suggested the impossibility of the formation of the heptagonal dihydrodiazepinic heterocycle reaction product of chalcones with orthophenylenediamine (***1***) (Zheliakov *et al.,* 1972). Benzodiazepine 7-membered cycles are thermodynamically less stable than those of 5 and 6 members, especially if they are not aromatic. Only by 1997, it was demonstrated that the reaction of chalcones with ortho-phenylenediamine produces the benzodiazepine cycle (Nawojski and Nawrocka, 1977; Yaremenko *et al.,* 1979. Orlov *et al.,* 1980). Dihydrobenzodiazepines were also detected in the reaction of some aliphatic unsaturated ketones (Kalyanam and Manjunatha, 1991; Kaspzyk and Kolinski, 1984).

This cyclocondensation is carried out under mild conditions by base catalysis with a first step of amination of the β-enonic fragment followed by cyclocondensation (Orlov *et al.,* 1980). Electrophilic substituents on the aromatic chalcone rings hinder the formation of the heptagonal heterocycle (Orlov *et al.,* 1981). The benzodiazepine cycle is formed by interaction of ***1*** with precursors of unsaturated ketones: Mannich base (Insuasty *et al.,* 2000) or acetophenones (Orlov *et al.,* 1984). The latter reaction has been performed in the absence of solvent and catalyzed by aluminiododecamolibdatephosphate ($AlPMo_{12}O_{40}$) or aluminododecawolframophosphate ($AlPW_{12}O_{40}$) with 90% yields (Fazaeli *et al.,* 2007). The objective of this work was to obtain new 2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepines (***4a-g*** and ***5a-g***) by reaction of diamine ***1*** and chalcones ***2*** and ***3*** containing the 8-hydroxyquinoline fragment (Figure 1) and demonstrate their chelating properties.

MATERIALS AND METHODS

Instrumentation

The monitoring of all reactions and the purity of products was performed by thin layer chromatography; the chromatograms were developed on Silufol UV-254 plates, using $CHCl_3$ as eluent; UV light or iodine were used to reveal the plates. All reagents were analytical grade (Merck, Darmstadt, Germany). Elemental analysis was performed to determine nitrogen (bromine indirectly) by the Dumas method. IR spectra were taken on an IR-75 Specord instrument. Melting temperatures of ***4a-g***, ***5a-g*** and ***6*** (Figure 1) were determined in glass capillaries. The benzodiazepines and their precursors were identified by ^{1}H-NMR and IR spectroscopy. NMR spectra were taken on a Varian Mercury VX-200 (200 MHz) in DMSO-d_6 solutions. The synthesis of chalcones ***2a-g*** and ***3a-g*** has been described (Marrugo-Gonzalez *et al.,* 2012).

Synthesis of 2-(8-hydroxyquinolinil-5)-4-aryl-2,3-dihydro-1,5-benzodiazepines 1H *4a-g* (general method)

1.0 mmol of the corresponding chalcone (***2a-g***) and 1.2 mmol of ***1*** were heated for 22 hours in a mixture of 10 ml of methanol and 10 ml of triethylamine (catalyst); then, the solvent and catalyst were evaporated and the residue was extracted for 6 hours with n-hexane in a Soxhlet ap-

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

paratus. The crystals of compound ***4a-g*** precipitated in cold hexane and were purified by recrystallization from aqueous methanol solution. When necessary, Soxhlet extraction with n-hexane was repeated to obtain a higher purity as determined by NMR analysis. Melting temperatures and yields are shown in Table 1. Likewise, compounds ***5a-g*** were obtained with different reagents. From the solid residue remaining in the Soxhlet, 2-(8-hydroxyquinolinil-5) (***6***) or 2-arilbenzimidazoles (***7a-g***) (Figure 1) were obtained after crystallization with dimethylformamide with identical features to those prepared before (Orlov *et al.,* 1983) with 20-30% yields. Figure S1 shows the 3D structures of ***4a***, ***5a***, ***6*** and ***7***.

Biological activity

Theoretical biological activity was calculated with the computer software PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances). PASS predicts hundreds of biological activity types for any drug-like compound. The prediction is based on the analysis of structure-activity relationships of the training set that includes more than 300.000 known biologically active compounds and nearly 4000 kinds of activities (Poroikov *et al.,* 2000).

RESULTS AND DISCUSSION

The reaction conditions were varied: solvents (alcohols, dimethylformamide, and acetic acid), catalysts (triethylamine, HCl), temperature (from ambient up to the boiling point of the solvent) and reaction time (from 0.5 hours up to several days). Control over the reaction mixture was performed by thin layer chromatography and IR spectroscopy of the resulting mixtures. In most cases, thin layer chromatography showed the disappearance of the starting chalcone and the corresponding disappearance of the IR peak of the carbonyl group, but a rather complex mixture of substances was obtained. Two benzimidazolic derivatives were separated by fractional crystallization of these mixtures; this means that during the reaction the benzodiazepine system described before (Orlov *et al.,* 1983) was partially obtained, with acetyl detachment of the initial chalcone. This was corroborated by the formation of the benzimidazole derivatives in the chalcones in which, in the second position, the aryl radical of the aldehyde fragment was retained. Thus, from the reaction mixture obtained from chalcones ***2a-g***, 2-(8-hydroxyquinolinil-5) benzimidazole (**6**) not reported before (Tables 1 and 2) and from the reaction product of isomeric chalcones ***3a-g***, 2-arilbenzimidazoles ***7a-g***, identical to those referenced in the literature (Orlov *et al.,* 1983), were obtained.

In the NMR spectra of the mixtures, the signals from the ABX system protons were observed, demonstrating the presence of dihydrobenzodiazepines. Only after many trials with column chromatography, it was possible to find the eluent (n-hexane) and stationary phase (SiO_2) necessary to purify benzodiazepines and separate in Soxhlet apparatus, the 2,3-dihydro-1H-1, 5-benzodiazepine 2,5-disubstituted, ***4a-g*** and ***5a-g***, with very low yields.

The structure of ***4a-g*** and ***5a-g*** was demonstrated by quantitative elemental analysis of the nitrogen content, and by IR and ^{1}H NMR spectra (Tables 1 and 2, and Supporting Information). In most IR spectra, the peaks of the γ_{N-H} oscillations and a γ_{O-H} broad band were identified; in many cases, the overlapping of these peaks hindered their identification. In the ^{1}H-NMR spectra, the signals of the 8-hydroxyquinolinic protons are characteristic (Marrugo-Gonzalez *et al.,* 2012) (Table 2). Moreover, the chemical shifts, σ, of the hydroxyquinolinic cycle γ-proton (4-H) of compounds ***4*** (average of 8.6 ppm) and ***5*** (average of 9.2 ppm) are different, due to the different interaction of this proton with the pyridine nitrogens, and can be used to differentiate these series (Scheme 1). The formation of the dihydrobenzodiazepinic cycle is confirmed by the characteristic signals of the CH-CH_2 protons (the ABX system, Scheme 1) in the ^{1}H-NMR spectra of ***4*** and ***5*** which are found at low field with respect to protons of saturated systems (Table 2).

The low yield of ***4a-g*** and ***5a-g*** was due to its poor solubility in aprotic solvents and to the easy transformation of the heptagonal heterocycle at high temperatures in Protic and polar solvents. The poor solubility of ***4a-g*** and ***5a-g*** in aprotic solvents required extraction for many hours with n-hexane; the selection of n-hexane was due to its low boiling temperature.

The 8-hydroxyquinolinic fragment in ***4*** and

5, in which the hydroxyquinolinic fragment is part of the main chromophore system, gives these molecules chelating properties (Daneshfar *et al.,* 2012; Karatapanis *et al.,* 2011). The large π-conjugated system gives fragment *a* (Scheme 1) rigidity and planarity for an increased UV absorption (Marrugo-Gonzalez *et al.,* 2015). UV spectroscopy was used to test these properties of ***5b*** and ***5e*** in methanol with $ZnCl_2$, $AlCl_3$ and BF_3. The spectra of both molecules were similar in the near ultraviolet region, and showed overlapping absorption bands that decreased in intensity as the wavelength increased: λ_{max}. 310, 345 and 415 nm (Figure 2). The first two bands are typical of the 2,4-diaryl-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepines (Zheliakov *et al.,* 1972) (Figure 1). The third band of low intensity at 415 nm shifted depending on the metal used in the experiment, and could be associated with complexation products. By adding $ZnCl_2$, the band with λ_{max}. 335 shifted to 399 nm, and with BF_3 two bands formed: one with λ_{max} at 365 nm and a weak one at 460 nm. These changes in the electronic absorption spectra of the diazepines ***5***, containing the hydroxyquinolinic fragment, indicate chelation by the nitrogen and oxygen atoms of this fragment.

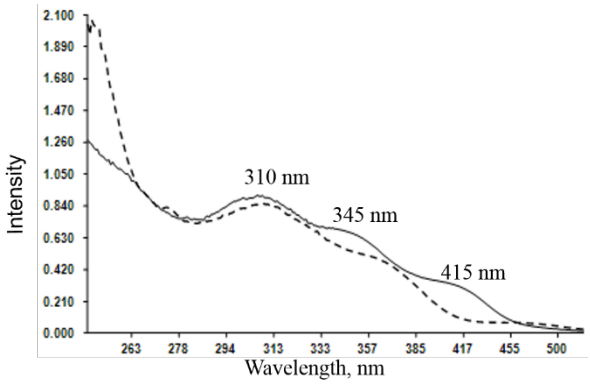


Figure 2. UV spectrum of ***5e*** (solid line) and ***5e*** after adding $ZnCl_2$ (dotted line). The wavelengths indicated are for ***5e***. After Zn(II) is added, the bands at 310 and 345 nm shifted, and that at 415 nm disappeared due to chelation.

Biological activity. To calculate the potential biological activity, the PASS software was used (Poroikov *et al.,* 2000). In general, all our compounds showed potential biological activity. Table 3 shows PASS results for compounds with more than 70% of probability for biological activity. For example, ***4a*** was found to be inhibitor of gluconate 2- dehydrogenase, amine dehydrogenase, glyceryl-ether monooxygenase and dehydro-L-gulonate decarboxylase with a probability of more than 72%.

CONCLUSIONS

1.Benzodiazepines containing the hydroxyquinolinic fragment are very susceptible to chelation which is demonstrated by analyzing the shifts in the electronic absorption spectra after addition of metal solutions.

2. The formation of the dihydrobenzodiazepinic cycle is confirmed by the characteristic signals of the $CH\text{-}CH_2$ fragment protons of the ABX system in the H^1-NMR spectra of ***4*** and ***5***

3. The difference between the chemical shifts of the γ-proton signal (4-H) of the hydroxiquinolinic cycle in ***4*** and ***5*** is significant due to the electronic interaction of this proton with the pyridine nitrogen atoms.

By reaction between ***1*** and chalcones ***2*** and ***3***, containing the 8-hydroxyquinolinic fragment, we have produced new 2,3-dihydro-1,5-benzodiazepines 1H-2,5-disubstituted (***4a-g*** and ***5a-g***).

ACKNOWLEDGMENTS

Part of this paper was formerly published in Russian and is only available as a hardcopy (not available online) in the Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry, 2008, 6, 2(22). It is published here in English, the potential biological activity was calculated and 3D structures included. The RMN, IR and UV spectra (not included before) were added (Appendix, Supporting Information).

Supporting information is available.

REFERENCES

1. Aastha, P.; Navneet, K.; Anshu, A.; Pratima, S.; Dharma, K. 1, 5 Benzodiazepines: overview of properties and synthetic aspects. *Res. J. Chem. Sci.* **2013**, 3, 90.
2. Daneshfar, A.; Ghaedi, M.; Vafafard, S.; Shiri, L.; Sahrai, R.; Soylak, M. *Biol. Trace Elem. Res.* **2012**, 145, 2, 240-247. doi: 10.1007/s12011-011-9171-1.
3. Fazaeli, R.; Aliyan, H.; Tangestaninejad,

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

S. *Heterocycles* **2007**, 71, 4, 805. DOI: 10.3987/COM-06-10948
4. Fisher, R.; Blum, D. *Epilepsia,* **1995,** 36, S105. DOI: 10.1111/j.1528-1157.1995.tb05993.x
5. Insuasty, B.; Abonia, R.; Quiroga, J.; Salcedo, A.; Kolshorn, H.; Meier, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 10, 1973. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0690(200005)2000:10<1973::AID-EJOC1973>3.0.CO;2-M
6. Kalyanam, N.; Manjunatha, S.G. Stereoselective bridging of tetrahydro-1, 5-benzodiazepines. *Heterocycles*, **1991**, 32, 1131.
7. Karatapanis, A.E.; Fiamegos, Y.; Stalikas, C.D. *Talanta*, **2011**, 84, 3, 834-839. doi:10.1016/j.talanta.2011.02.013
8. Kaspzyk, S.P.; Kolinski, R.A. Synthesis and conformational analysis of C-alkyl derivatives of 2,3,6,7-tetrahydro-1H-1,4-diazepine. *Pol. J. Chem.* **1984**, 58, 721.
9. Licata, S.C.; Rowlett, J.K. *Pharmacol. Biochem. Behav.* **2008**, 90, 74. doi: 10.1016/j.pbb.2008.01.001.
10. Marrugo-Gonzalez, A.J.; Orlov, V.D.; Fernandez-Maestre, R. *J. Chil. Chem. Soc.* **2012**, 57, 3, 1-5. http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072012000300019
11. Marrugo-Gonzalez, A.J.; Orlov, V.D.; Fernandez-Maestre, R. *J Tche Quim.* **2015**, 24, 2, 51. http://www.journal.tchequimica.com
12. Mushkalo, L.K. The condensation of ortho-aminothiophenol with unsaturated ketones and beta-halo ketones. 2. *Zhurnal Obshchei Khimii* **1958**, 28, 507.
13. Nawojski, A.; Nawrocka, W.; *Rocz. Chem.* **1977**, 51, 11, 2117. Chem. Abstr. 1978, 88, 136578.
14. Orlov, V.D.; Kolos, N.N.; Yaremenko, F.G.; Lavrushin, V.F. *Khim Geterotsikl+* **1980**, 5, 697. http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00561358. V.D. Orlov, N.N. Kolos, F. G. Yaremenko, V. F. Lavrushin, (1980) New aspects of the chemistry of 2, 3-dihydro-1H-1, 5-benzodiazepine. *Chem. Heterocycl. Comp.* 16(5), 547-550.
15. Orlov, V.D.; Kolos, N.N.; Lavrushin, V.F. *Khim Geterotsikl+* **1981**, 6, 827. http://link.springer.com/article/10.1007/BF00503491
16. Orlov, V.D.; Kolos, N.N.; Zolotarev, V.M. *Khim Geterotsikl+* **1983**, 3, 390. http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00513270
17. Orlov, V.D.; Desenko, S.M.; Kolos, N.N. *Khim Geterotsikl+* **1984**, 1, 126. http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00505862
18. Poroikov, V.V.; Filimonov, D.A.; Borodina, Y.V.; Lagunin, A.A.; Kos A. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2000***,* 40, 6, 1349-55. DOI: 10.1021/ci000383k
19. Riss, J.; Cloyd, J.; Gates, J.; Collins, S. *Acta Neurol. Scand.* **2008,** 118, 2, 69. doi: 10.1111/j.1600-0404.2008.01004.x.
20. Tan, K.R.; Rudolph, U.; Lüscher, C. *Trends Neurosci.* **2011**, 34, 4, 188. doi: 10.1016/j.tins.2011.01.004.
21. Yaremenko, F.G.; Orlov, V.D.; Kolos, N.N.; Lavrushin, V.F. *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1979**, 6, 848. Chem. Abstr. 1979, 91, 123717. Translated in: Yaremenko, F.G.; Orlov, V.D.; Kolos, N.N.; Lavrushin V.F. Synthesis of 2,4-diphenyl-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepine. *Chem. Heterocycl. Comp.* **1979**, 15, 697. DOI 10.1007/BF00539514
22. Zheliakov, L.; Bizhev, A. *God. Khim. Tekhnol. Inst. Sofia* **1972**, 20, 851.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Table 1 Physicochemical properties of ***4a-g***, ***5a-g*** and ***6***

№	R	Formula	N% Yield/N% calculated	MT, ºC	Yield, %	IR (KBr), cm^{-1}	
						N-H	O-H
4a	H	$C_{24}H_{19}N_3O$	11.4\11.5	175-180	17/22	3370	2950
4b	CH_3	$C_{25}H_{21}N_3O$	11.0\11.1	140	18/22	3383	2916
4c	OCH_3	$C_{25}H_{21}N_3O_2$	10.8\10.6	125-130	17/22	3409	2900
4d	$N(CH_3)_2$	$C_{26}H_{24}N_4O$	13.4\13.7	175-180	23/22	3323	2903
4e	Cl	$C_{24}H_{18}N_3OCl$	10.7\10.5	130-135	17/22	3363	2916
4f	Br	$C_{24}H_{18}N_3OBr$	9.5\9.5	150-160	7/22	3356	2923
4g	NO_2	$C_{24}H_{18}N_4O_3$	13.5\13.6	155	5/22		
5a	H	$C_{24}H_{19}N_3O$	11.4\11.5	120	16/22	3310	2923
5b	CH_3	$C_{25}H_{21}N_3O$	11.2\11.1	110	19/22		
5c	OCH_3	$C_{25}H_{21}N_3O_2$	10.6\10.6	165-170	6/22		
5d	$N(CH_3)_2$	$C_{26}H_{24}N_4O$	13.8\13.7	150-155	6/22	3403	2883
5e	Cl	$C_{24}H_{18}N_3OCl$	10.6\10.5	130-145	7/22	3423	2916
5f	Br	$C_{24}H_{18}N_3OBr$	9.6\9.5	200-205	8/22	3310	2916
5g	NO_2	$C_{24}H_{18}N_4O_3$	13.6\13.6	150-152	10/22		
6		$C_6H_{11}N_3O$	16.0/16.1	203-205	40	3404	3003

MT: Melting temperature

Table 2. ^{1}H-NMR spectra of the quinolinic core of ***4a-g*** and ***5a-g***. The signal of the 3H proton is located in the 7.5-7.8 region (Marrugo-Gonzalez *et al.,* 2012). Some signs of the 6H and 7H protons are shielded by the multiplet of the aromatic protons. The spin-spin constants, J, were, in Hz: 2H 1.2-1.5 and 3.0-4.6; 4H 0.9-1.6 and 7.3-9.5; 6H 7.9-8.6; 7H 7.9-8.6; Ha 0.6-1.0 and 3.6-8.5; Hb 0.6-1.2 and 4.2-8.5; Hx 0.9-6.7 and 2.5-13.4.

No	δ (ppm)									
	Quinolinic fragment				Benzodiazepinic fragment				Aryl	R
	2H	4H	6 H	7 H	Ha	Hb	Hx	N-H	C_6H_4	CH_3
4a	8.86	8.50	8.20	7.19	3.58	3.50	4.38	5.33	6.8-8.0	
4b	8.92	8.76	8.37	7.15	3.49	3.42	4.24	5.88	6.7-8.2	2.22
4c	8.86	8.7	8.39	7.07	3.48	3.41	4.56	5.83	6.9-8.1	3.85
4d	8.90	8.70	8.27	7.17	3.62	3.48	4.02	5.59	6.6-8.5	2.96
4e	8.80	8.24	7.98	7.29	3.56	3.52	4.36	5.88	6.8-8.1	
4f	8.85	8.64	8.36	7.22	3.54	3.48	4.11	5.85	6.7-8.4	
4g	8.65	8.47	8.22	7.22	3.48	3.40	4.69	5.88	6.3-8.7	
5a	8.91	9.24	8.33	7.14	3.67	3.62	5.00	6.27	7.0-8.0	
5b	8.92	9.23	8.33	7.00	3.48	3.41	5.16	5.95	7.0-8.0	2.33
5c	8.90	9.20	8.30	7.10	3.63	3.48	4.70	5.33	6.9-8.0	3.73
5d	8.90	9.14	8.25	7.13	3.62	3.57	4.56	5.58	6.7-8.1	2.63
5e	8.92	9.24	8.40	7.16	3.71	3.59	4.10	5.26	7.0-8.0	
5f	8.90	9.30	8.38	7.16	3.71	3.59	4.10	5.31	6.8-8.0	
5g	8.92	9.24	8.27	7.10	3.67	3.59	4.95	5.76	7.6-8.4	
6	8.87	8.64	7.62	6.93				5.96	7.8-7.0	
Average	8.9	8.9	8.2	7.1	3.6	3.5	4.5	5.7		3.0

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Table 3 PASS results for compounds with more than 70% of probability for biological activity

Compound	Activity	Probability, %
4a	UGT2B12 substrate	74
4a	Dehydro-L-gulonate decarboxylase inhibitor	75
4a	Glyceryl-ether monooxygenase inhibitor	74
4a	Amine dehydrogenase inhibitor	73
4a	Gluconate 2- dehydrogenase (acceptor) inhibitor	72
4b	Gliceryl-ether monooxigenase inhibitor	71
4c	Gluconate 2- dehydrogenase (acceptor) inhibitor	77
4c	Amine dehydrogenase inhibitor	73
4c	UGT2B12 substrate	71
4d	Gluconate 2- dehydrogenase (acceptor) inhibitor	75
4g	UGT2B12 substrate	81
5a	UGT2B12 substrate	73
5a	Dehydro-L-gulonate decarboxylase inhibitor	73
5a	Glyceryl-ether monooxygenase inhibitor	73
5a	Nicotinic α6β3β4α5 receptor antagonist	70
5b	Glyceryl-ether monooxygenase inhibitor	70
5c	Gluconate 2- dehydrogenase (acceptor) inhibitor	76
5c	UGT2B12 substrate	70
5e	Gluconate 2- dehydrogenase (acceptor) inhibitor	73
5g	UGT2B12 substrate	81

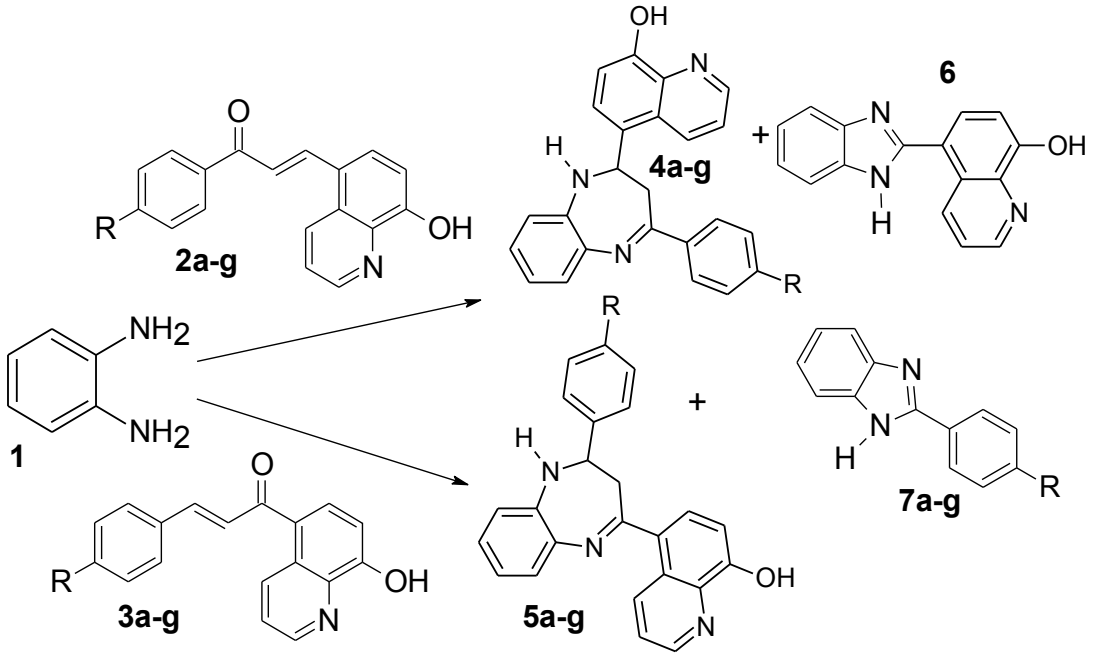
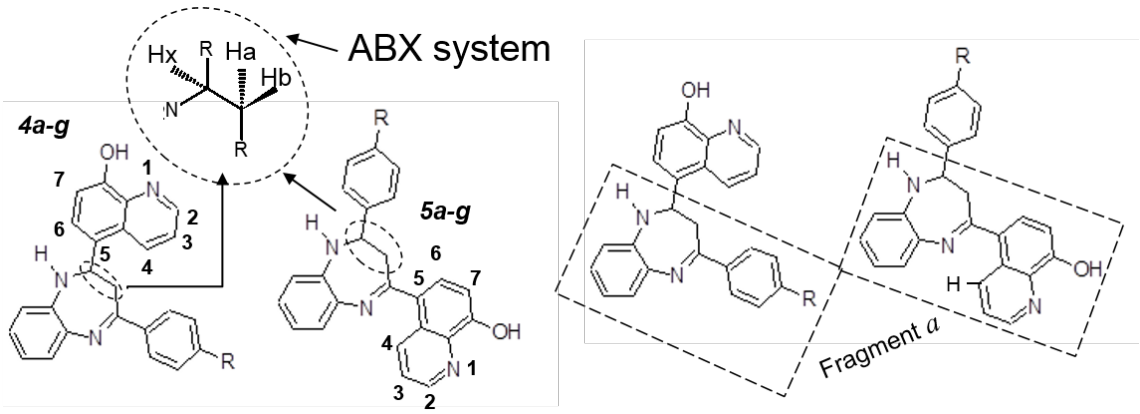


Figure 1. Scheme of the synthesis of 2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepines. ACD (Advanced Chemistry Development Inc.)/3D viewer version C10E41, Build 76694, **2015**, Toronto, Canada. R was, a: H, b: CH_3, c: OCH_3, d: $N(CH_3)_2$, e: Cl, f: Br, g: NO_2

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil



Scheme 1. ABX system (left). The large π-conjugated system gives fragment ***a*** (right) an increased UV absorption and restricted rotation of the bond between the two polyaromatic rings in ***5a-g***. This restriction increased the interaction between 4H and the benzodiazepinic nitrogen in ***5a-g*** that shifted the ^{1}H-NMR signal of 4H to low field in ***5a-g*** (Table 2). R was H, CH_3, OCH_3, $N(CH_3)_2$, Cl, Br, and NO_2

Supporting Information.

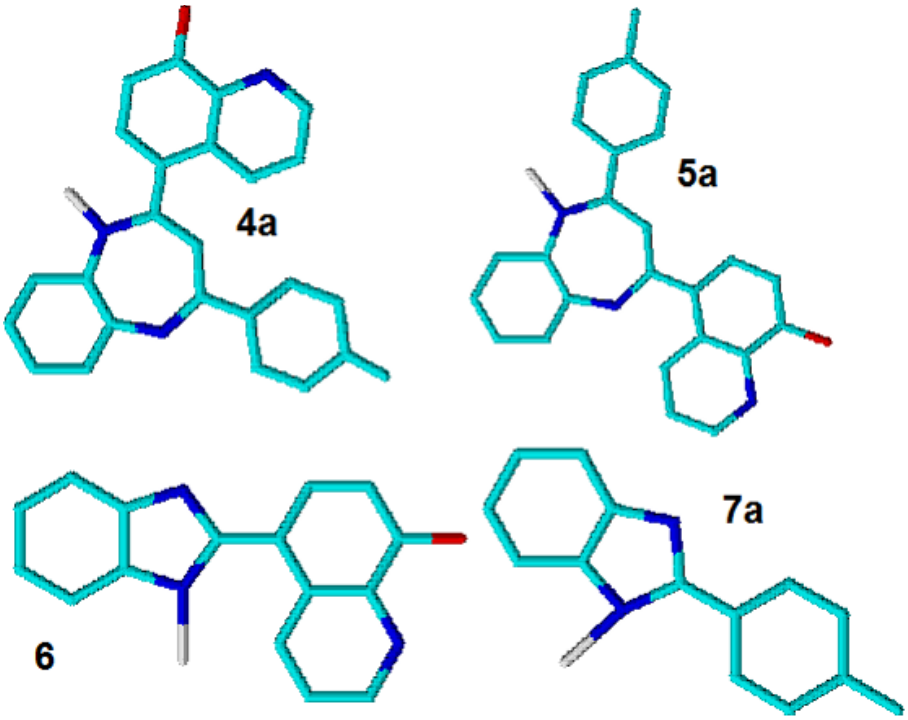
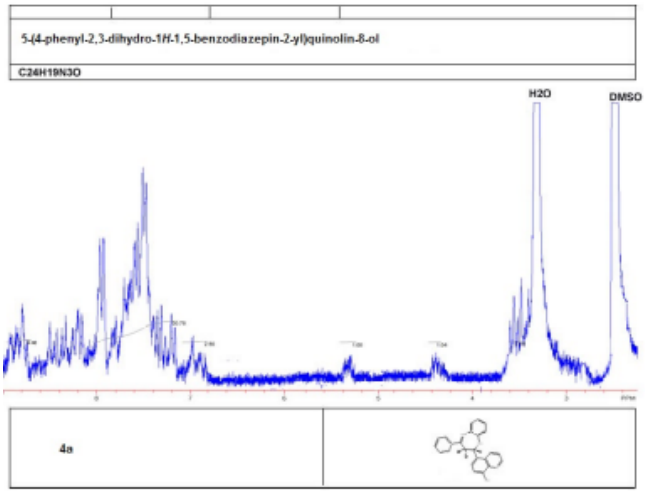
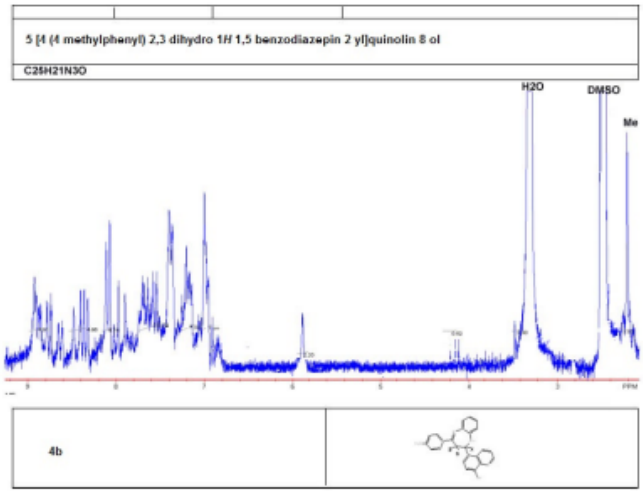


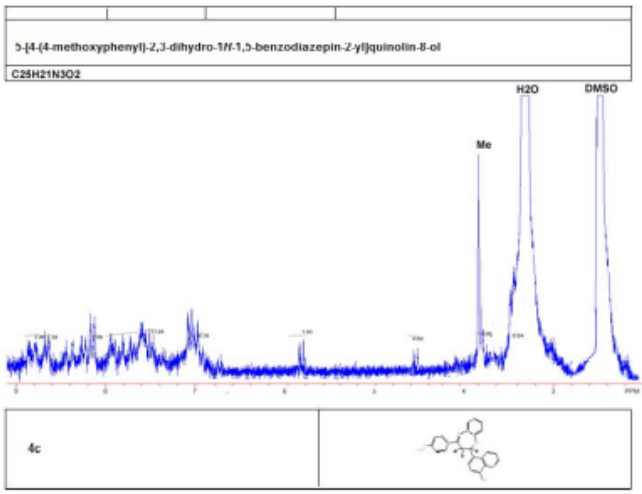
Figure S1 3D structures of ***4a***, ***5a***, ***6*** and ***7***

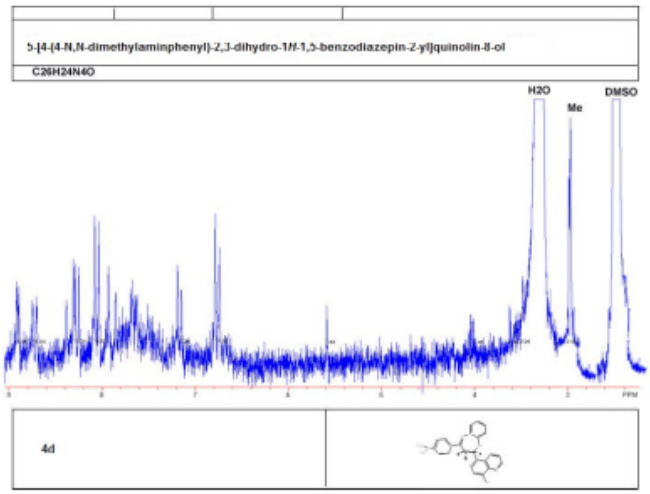
© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

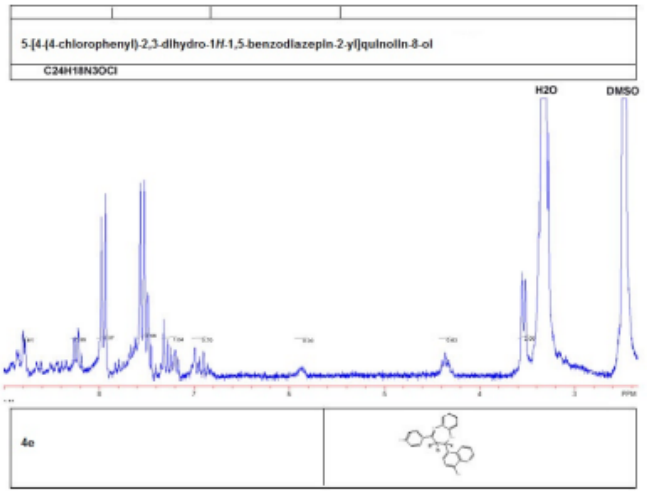
Appendix ^{1}H-RMN spectra of ***4a-g*** and ***5a-g***

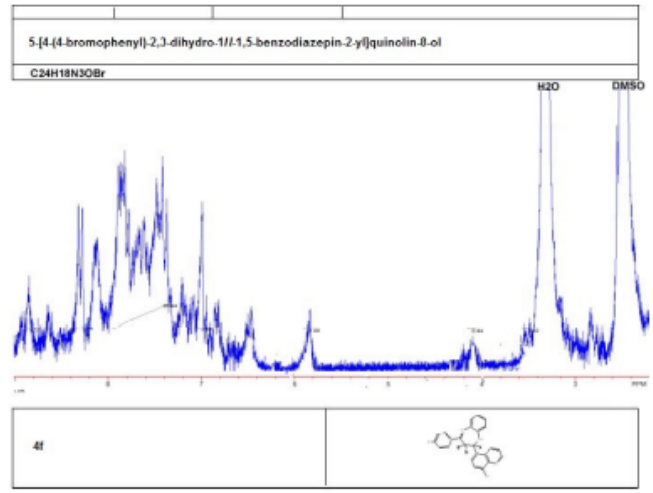




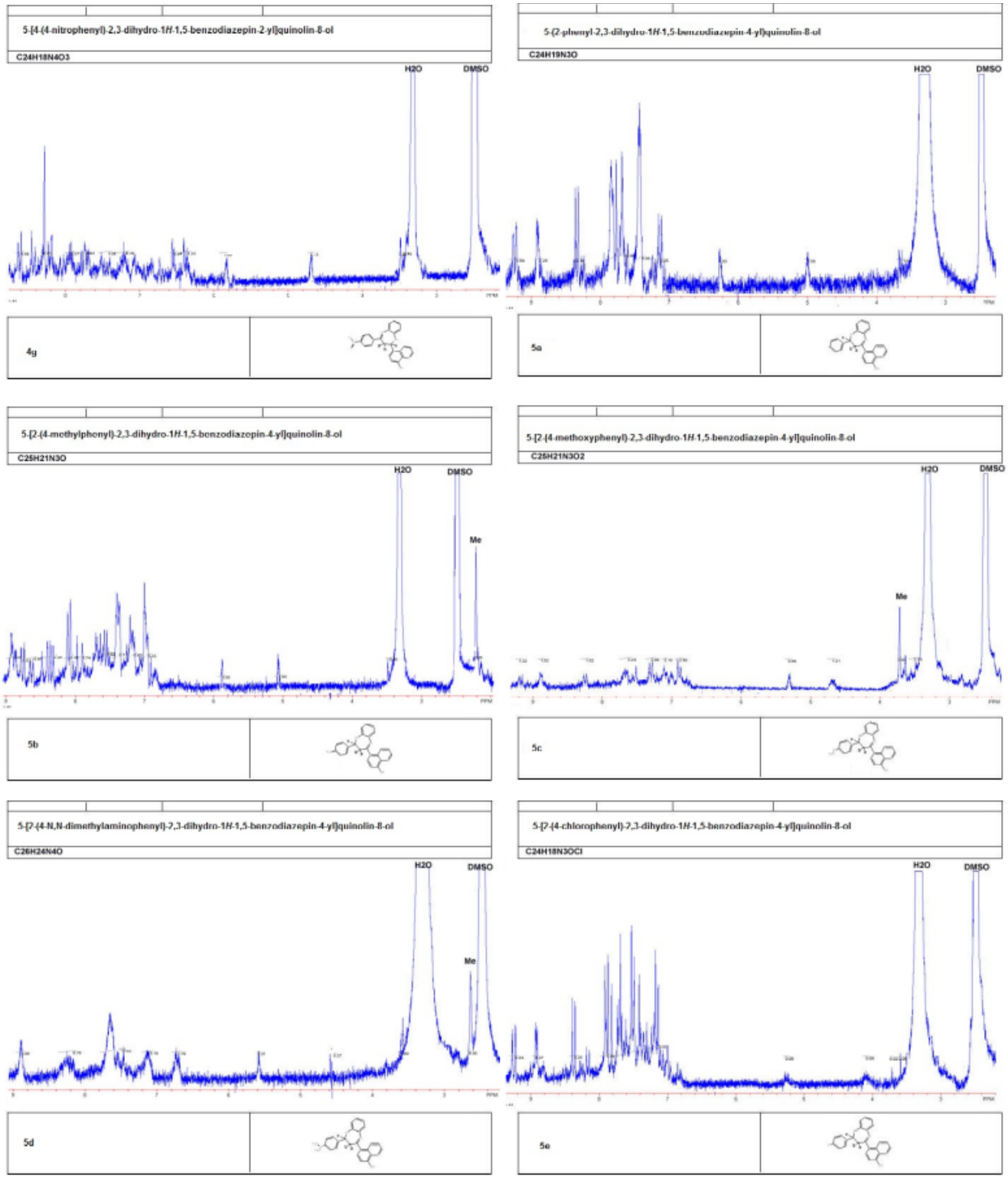




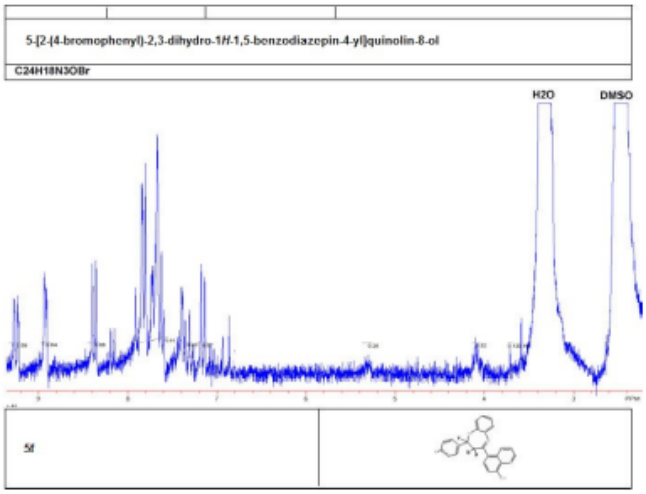


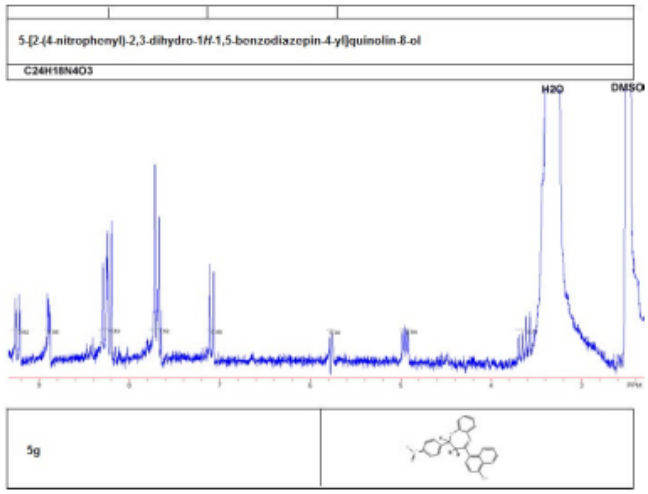


© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

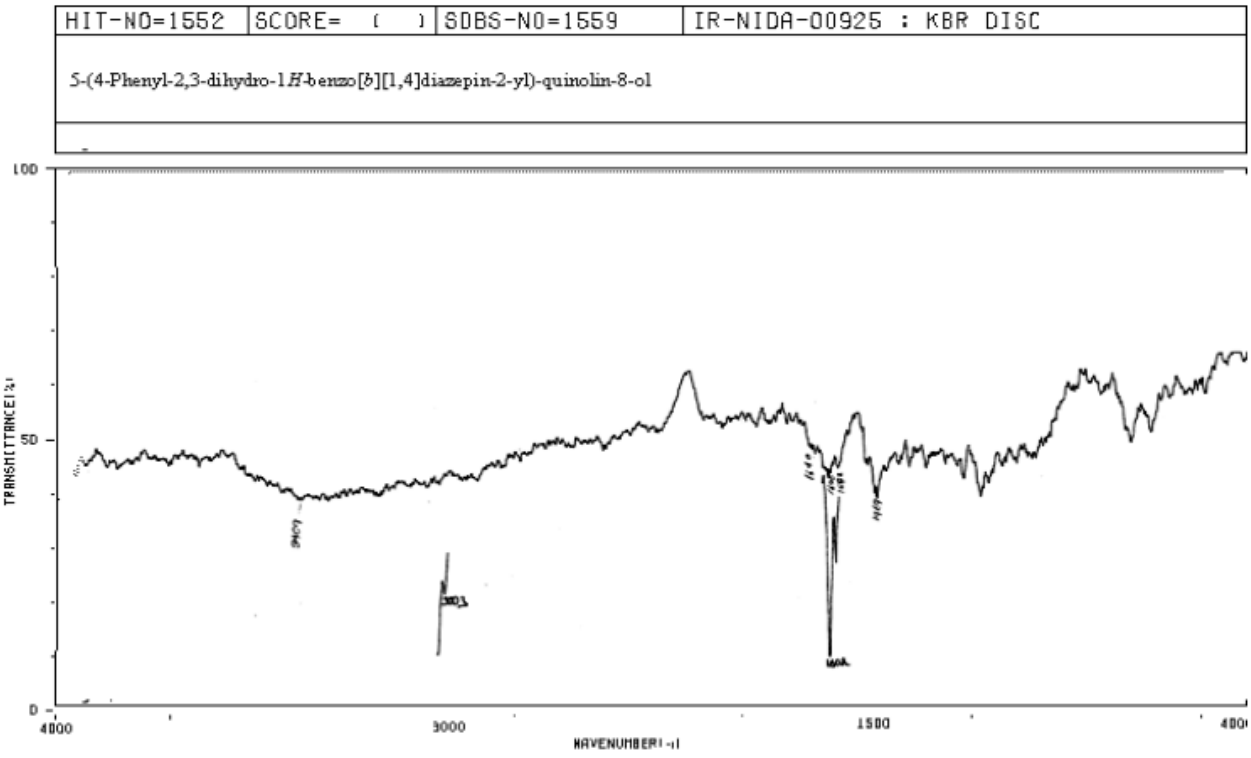


© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

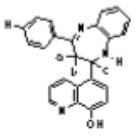




IR spectrum of 4a

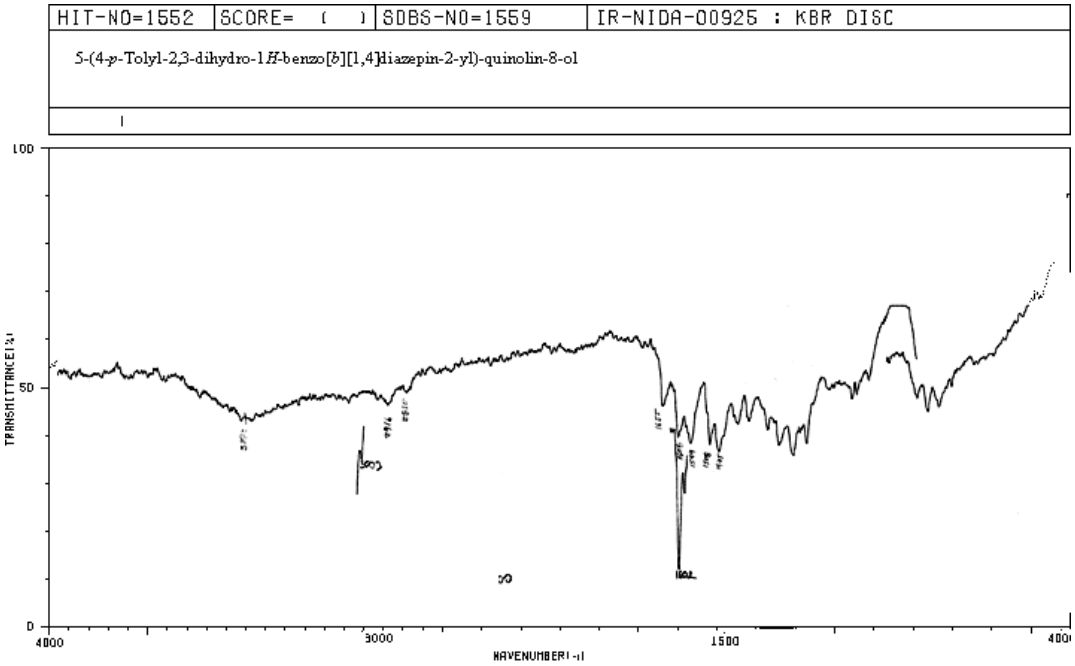


3179	41	1609	4	1244	72	1140	66	782	9
3067	42	1474	34	1229	29	1098	58	743	23
3050	41	1434	45	1223	21	1060	68	711	16
1909	74	1411	17	1208	23	976	77	638	49
1902	77	1381	23	1202	38	898	66	587	72
1896	77	1288	21	1175	46	819	31	581	72
1580	63	1276	27	1167	43	807	67	576	70

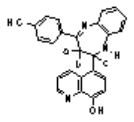


© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

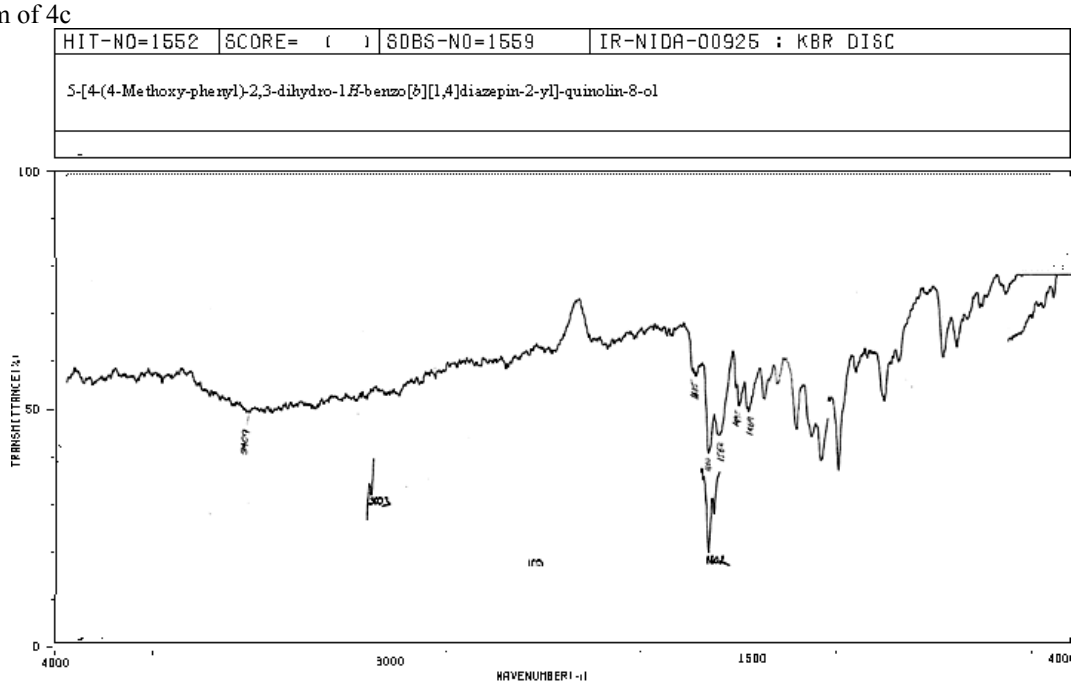
IR spectrum of 4b



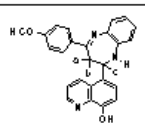
3179	41	1609	4	1244	72	1140	66	782	9
3067	42	1474	34	1229	29	1096	58	743	23
3050	41	1434	45	1223	21	1060	68	711	16
1909	74	1411	17	1208	23	976	77	638	49
1902	77	1381	23	1202	38	898	66	587	72
1896	77	1266	21	1175	46	819	31	581	72
1680	63	1276	27	1167	43	807	67	576	70



IR spectrum of 4c

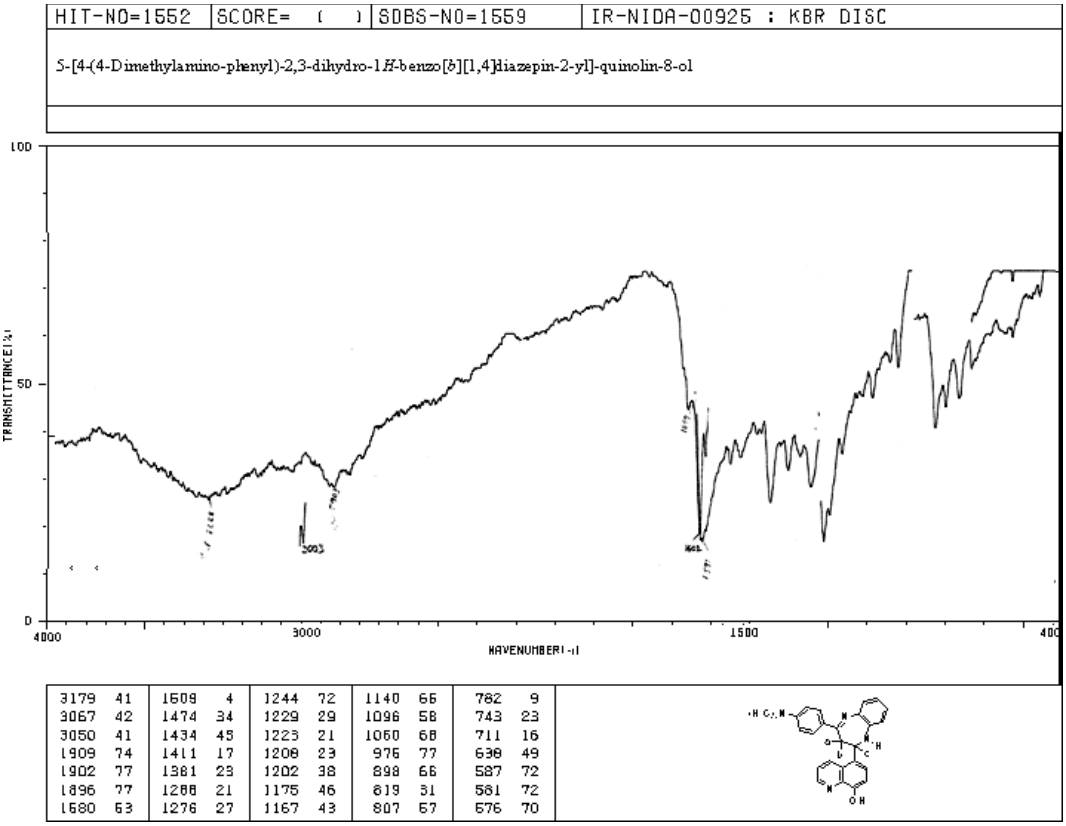


3179	41	1609	4	1244	72	1140	66	782	9
3067	42	1474	34	1229	29	1096	58	743	23
3050	41	1434	45	1223	21	1060	68	711	16
1909	74	1411	17	1208	23	976	77	638	49
1902	77	1381	23	1202	38	898	66	587	72
1896	77	1266	21	1175	46	819	31	581	72
1680	63	1276	27	1167	43	807	67	576	70

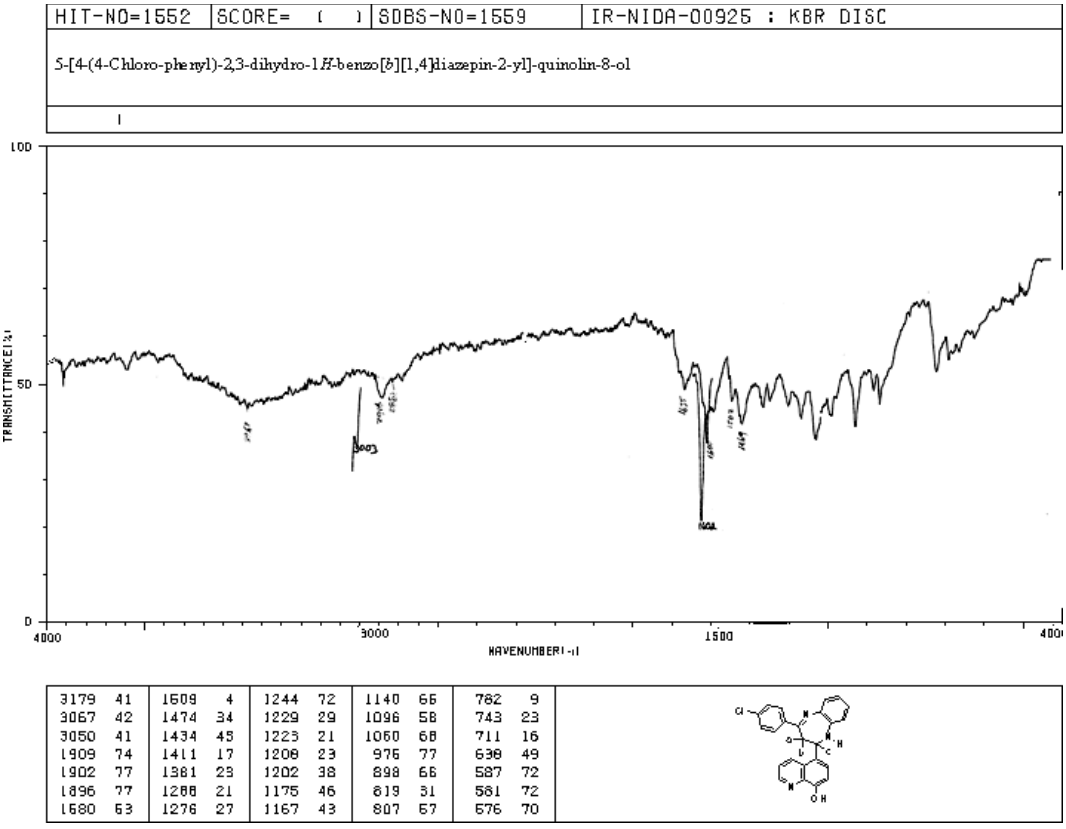


© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

IR spectrum of 4d

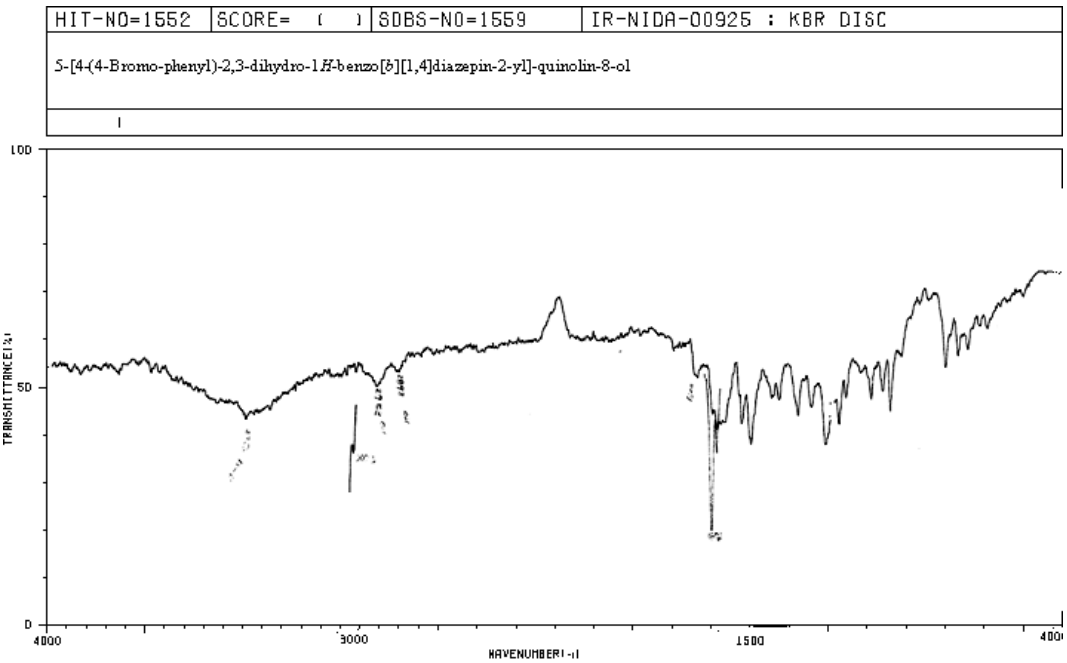


IR spectrum of 4e



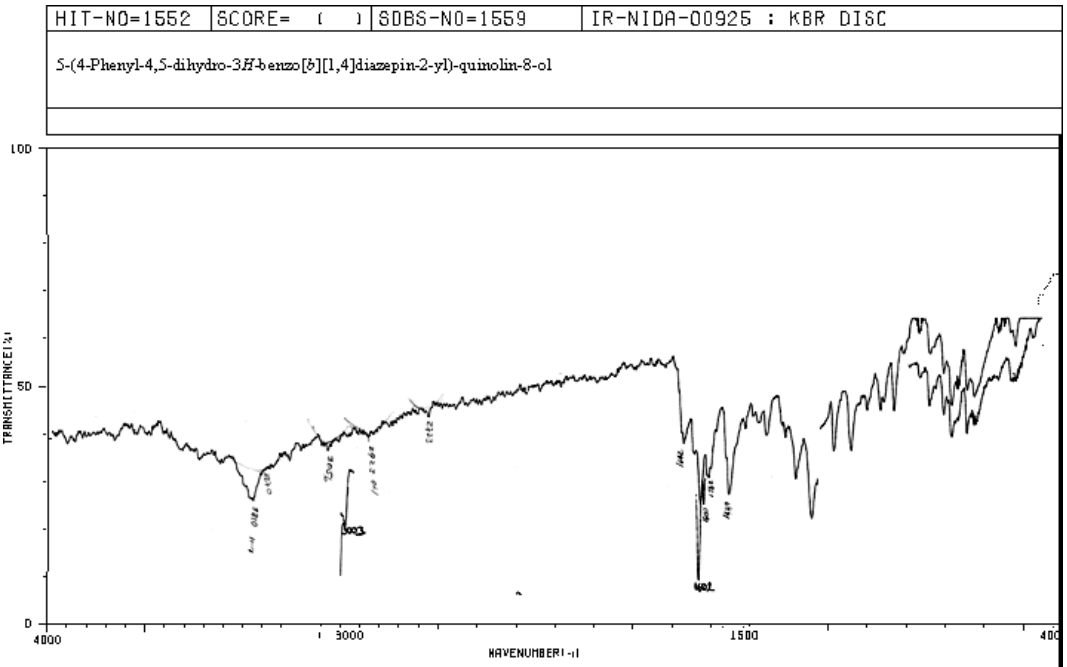
© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

IR spectrum of 4f



3179	41	1609	4	1244	72	1140	66	782	9
3067	42	1474	34	1229	29	1096	58	743	23
3050	41	1434	45	1223	21	1060	68	711	16
1909	74	1411	17	1208	23	976	77	638	49
1902	77	1381	23	1202	38	898	66	587	72
1896	77	1288	21	1175	46	819	31	581	72
1680	63	1276	27	1167	43	807	57	576	70

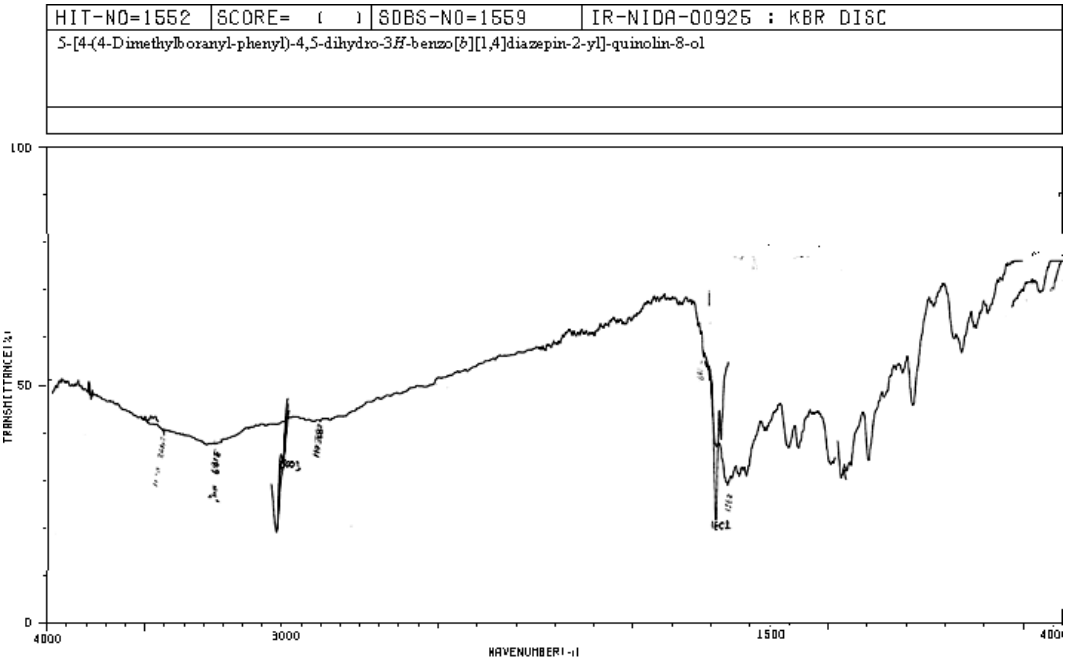
IR spectrum of 5a



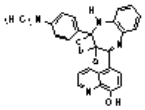
3179	41	1609	4	1244	72	1140	66	782	9
3067	42	1474	34	1229	29	1096	58	743	23
3050	41	1434	45	1223	21	1060	68	711	16
1909	74	1411	17	1208	23	976	77	638	49
1902	77	1381	23	1202	38	898	66	587	72
1896	77	1288	21	1175	46	819	31	581	72
1680	63	1276	27	1167	43	807	57	576	70

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

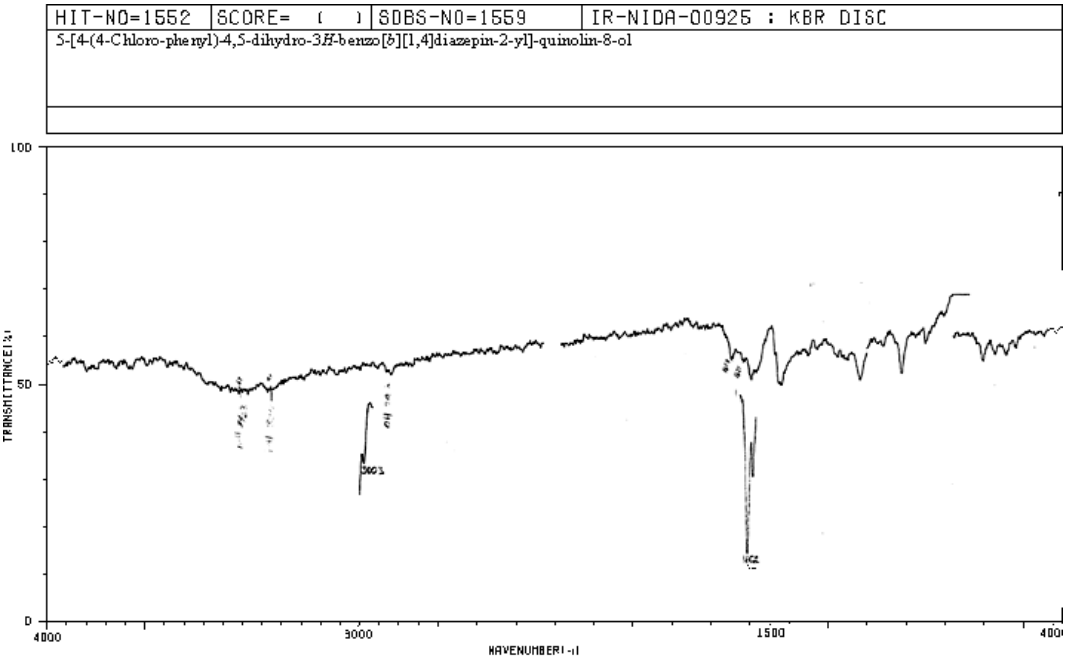
IR spectrum of 5d



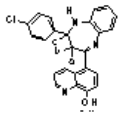
3179	41	1609	4	1244	72	1140	66	782	9
3067	42	1474	34	1229	29	1096	58	743	23
3050	41	1434	45	1223	21	1060	68	711	16
1909	74	1411	17	1208	23	976	77	638	49
1902	77	1381	23	1202	38	898	66	587	72
1896	77	1288	21	1175	46	819	31	581	72
1680	63	1276	27	1167	43	807	57	576	70



IR spectrum of 5e

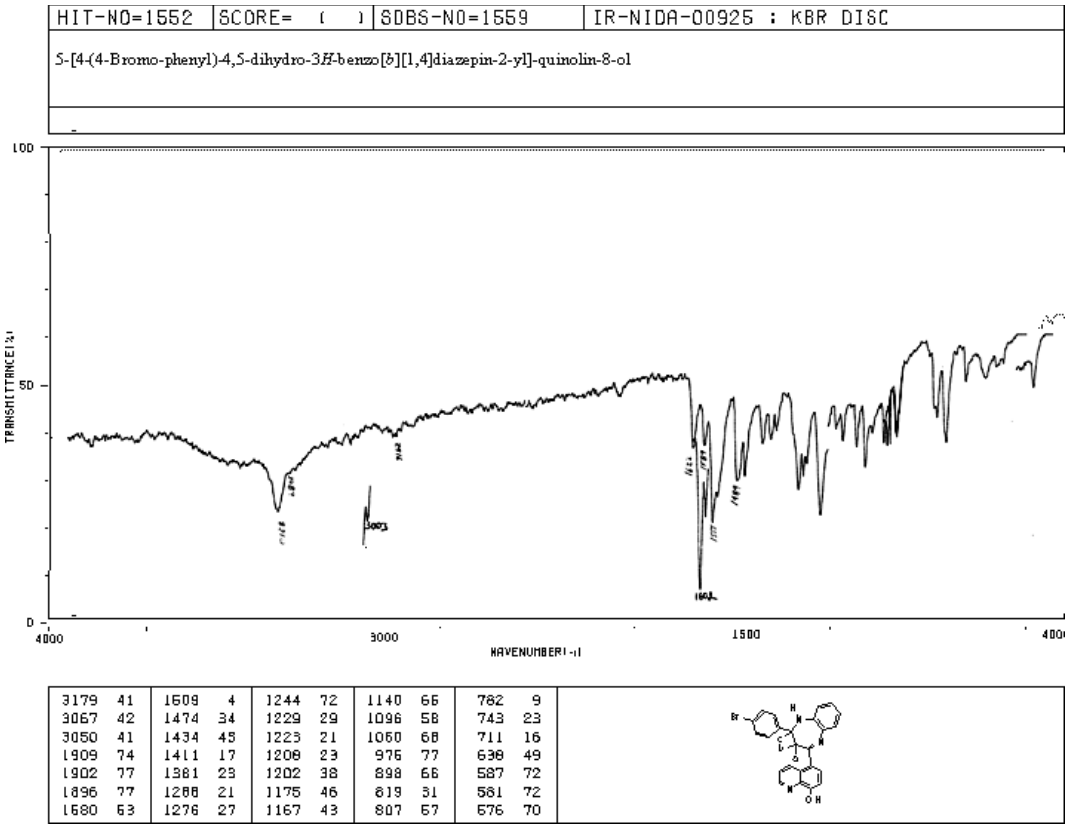


3179	41	1609	4	1244	72	1140	66	782	9
3067	42	1474	34	1229	29	1096	58	743	23
3050	41	1434	45	1223	21	1060	68	711	16
1909	74	1411	17	1208	23	976	77	638	49
1902	77	1381	23	1202	38	898	66	587	72
1896	77	1288	21	1175	46	819	31	581	72
1680	63	1276	27	1167	43	807	57	576	70

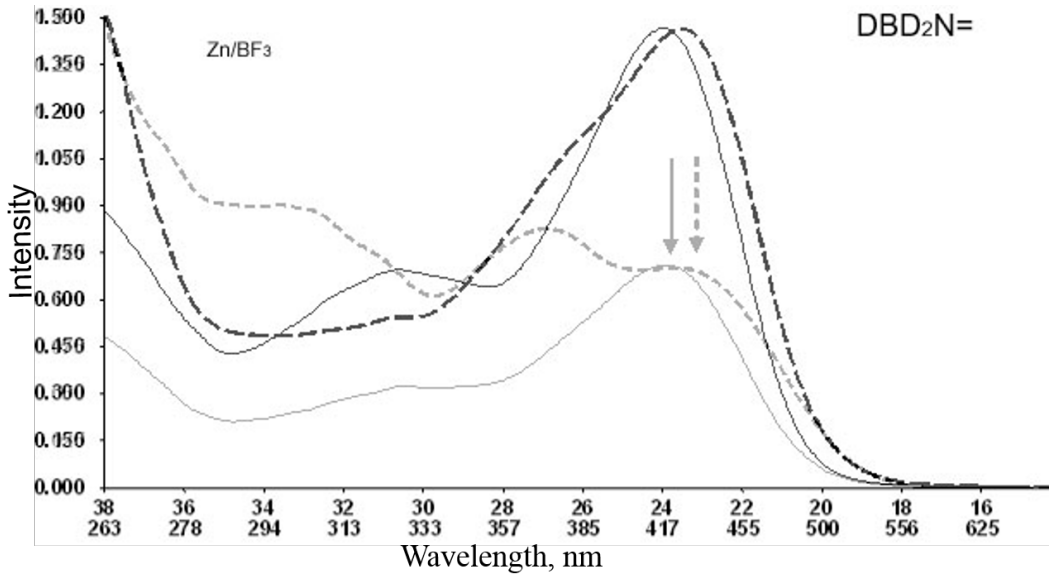


© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

IR spectrum of 5f

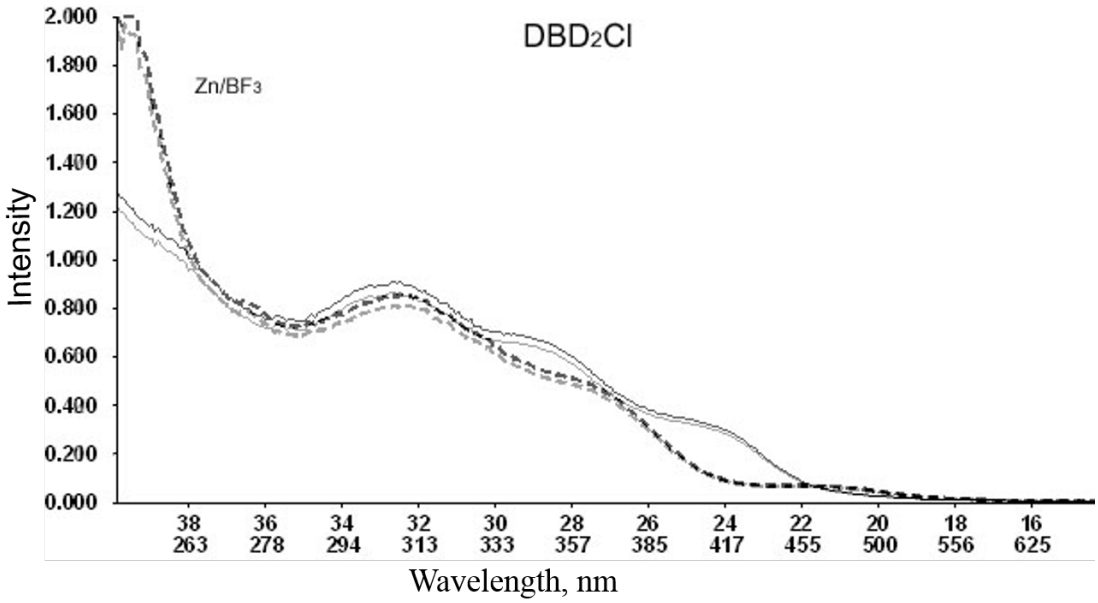


UV-vis spectrum of ***5d*** before (solid lines) and after adding BF_3 (dark dotted lines) or Zn(II) (gray dotted lines).

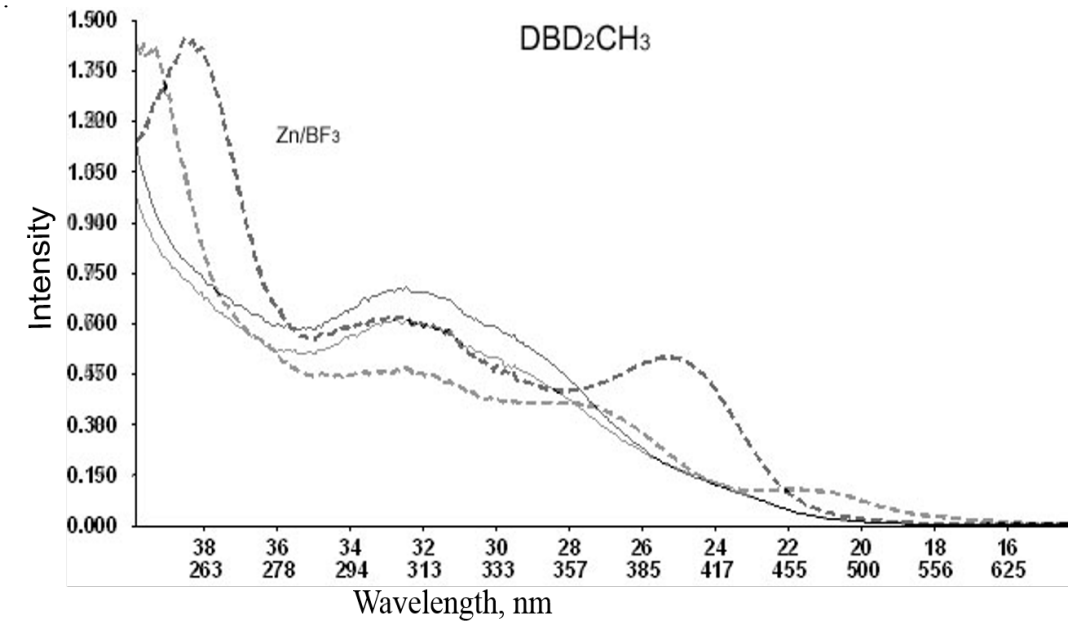


© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

UV-vis spectrum of ***5e*** before (solid lines) after adding BF_3 (dark dotted lines) or Zn(II) (gray dotted lines).

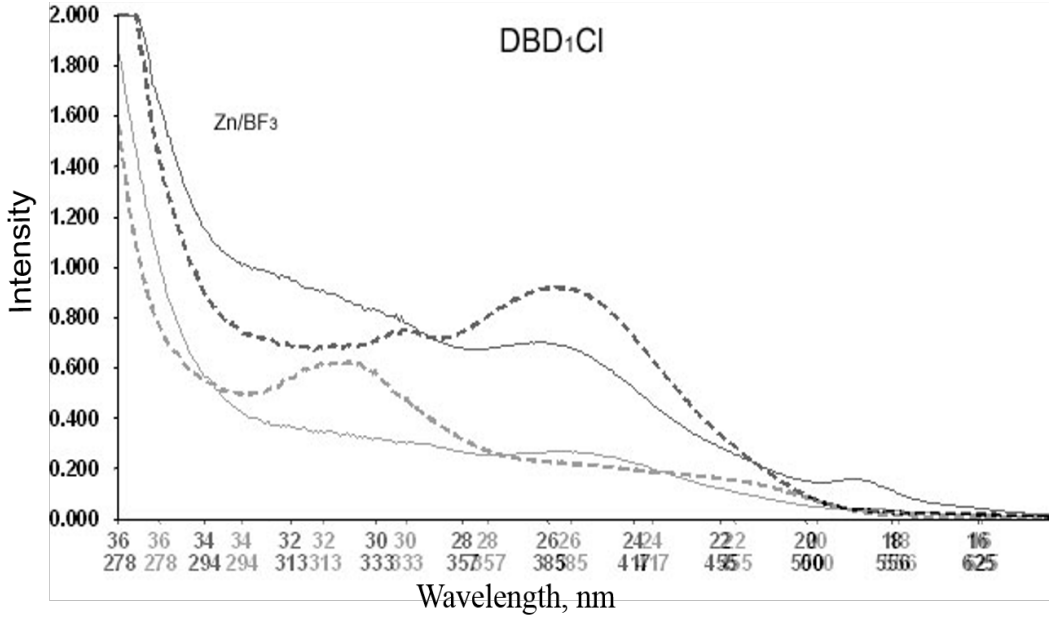


UV-vis spectrum of ***5b*** before (solid lines) after adding BF_3 (dark dotted lines) or Zn(II) (gray dotted lines)

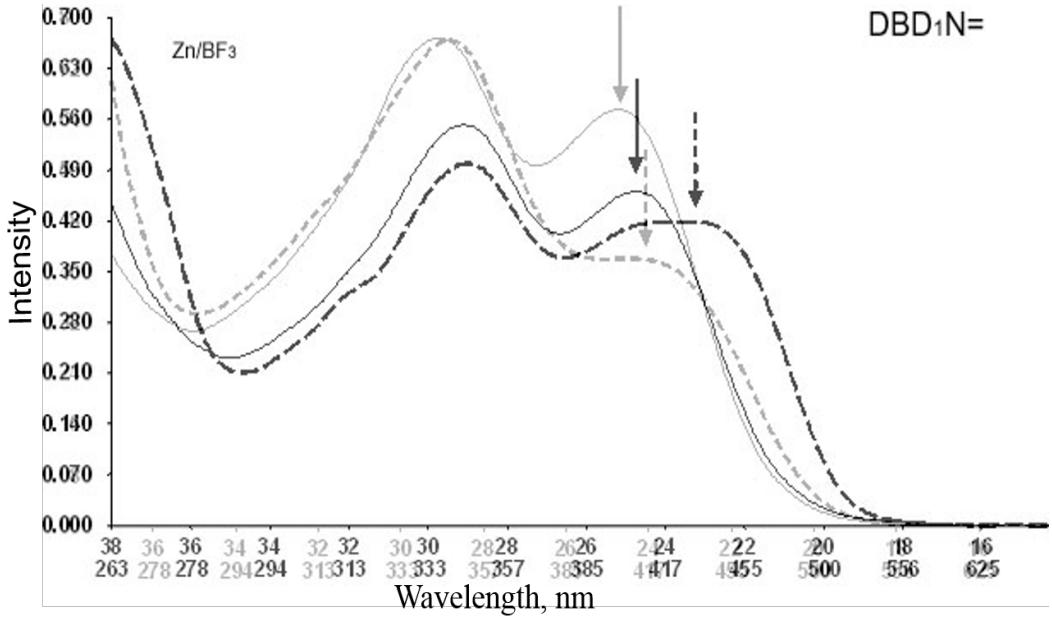


© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

UV-vis spectrum of ***4e*** before (solid lines) after adding BF_3 (dark dotted lines) or Zn(II) (gray dotted lines).

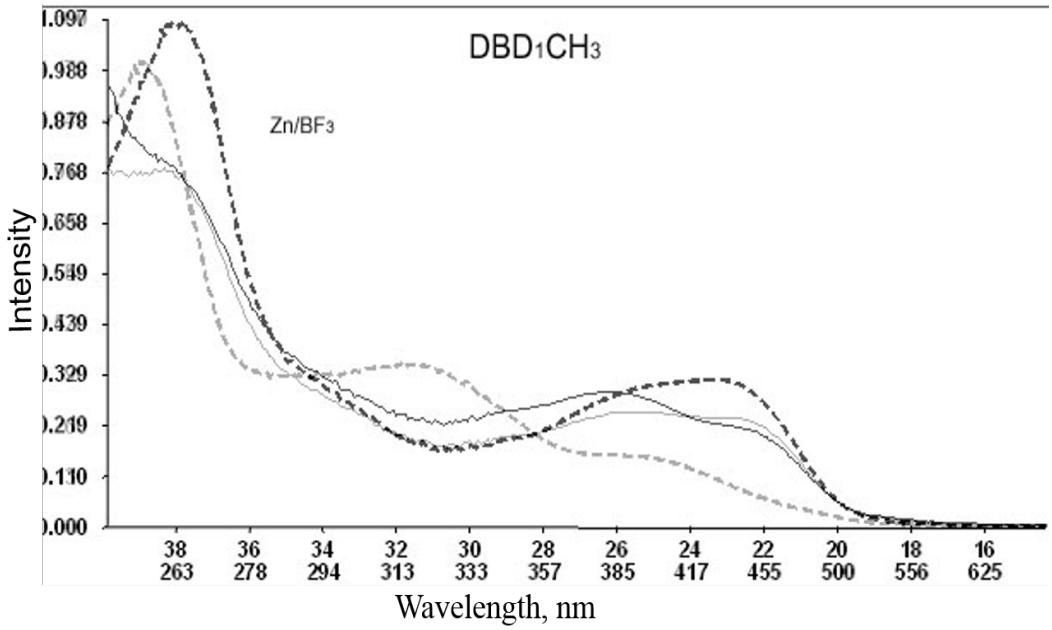


UV-vis spectrum of ***4d*** before (solid lines) after adding BF_3 (dark dotted lines) or Zn(II) (gray dotted lines).



© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

UV-vis spectrum of ***4b*** before (solid lines) after adding BF_3 (dark dotted lines) or Zn(II) (gray dotted lines).



© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

ESTUDIO EXPLORATORIO DE LAS PREFERENCIAS DE METODOLOGÍA DE ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS EN ESTUDIANTES DE SECUNDARIA: EL CASO DE UN CENTRO DE EDUCACIÓN SECUNDARIA

AN EXPLORATORY STUDY ON SECONDARY EDUCATION STUDENTS' PREFERENCES REGARDING SCIENCE TEACHING METHODS: THE CASE OF A HIGH SCHOOL

SOLAZ-PORTOLÉS, Joan Josep[1*]; DEL CAMPO, Óscar J.[2]; SANJOSÉ, Vicent[3];

[1,2,3]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: Joan.Solaz@uv.es

Received 08 June 2016; accepted 12 June 2016

RESUMEN

En este estudio se pretende llevar a cabo una primera aproximación a las preferencias de metodología en la enseñanza de las ciencias de los estudiantes de educación secundaria. También se analiza la influencia del nivel académico y género sobre dichas preferencias. Han participado 240 estudiantes de educación secundaria españoles (112 mujeres y 128 hombres) de diferentes niveles académicos (pero todos pertenecen al mismo centro educativo), a los que se ha administrado un cuestionario de opción múltiple compuesto por 6 ítems. Cada ítem tiene cuatro opciones en las que se ofrece un enfoque de enseñanza. El análisis estadístico de los resultados obtenidos nos permite concluir que: a) Los estudiantes tienen predilección por enfoques instruccionales centrados en el estudiante; b) El nivel académico influye significativamente sobre las preferencias en la metodología de enseñanza, pero el género no.

Palabras clave: Enseñanza de las ciencias, educación media, metodología de la enseñanza, nivel educativo, género.

ABSTRACT

This study aims to carry out an initial approach to the secondary education students' preferences regarding science teaching methods. The study also analyses the influence of academic level and gender on these preferences. Two hundred and forty spanish secondary education students (112 women and 128 men) at different educational levels (but they are all from the same high school) have participated in this research. All of them have been administered a multiple choice test of 6 items each with four options. In these items each option offers a way of teaching. The statistical analysis of the results obtained allow us to conclude that: a) Students show a significant predilection for student-centered teaching methods; and b) Academic level has a significant effect on teaching method preferences among students, but gender does not.

Keywords: Science education, secondary education, teaching methodology, academic level, gender.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUCCIÓN

La forma en que un estudiante consigue, procesa, retiene y recupera la información se ha denominado estilo de aprendizaje (Felder y Henriques, 1995). Dunn y Dunn (1993) formularon un modelo para definir los distintos estilos de aprendizaje que incorpora hasta veintidós elementos en cinco grandes grupos: ambiente, afectividad, preferencias sociológicas, preferencias fisiológicas y preferencias de procesamiento cognitivo. Tras muchos años de investigación, Dunn y Griggs (2007) pusieron a prueba diferentes estrategias instruccionales para demostrar su efectividad en función de los estilos de aprendizaje que mostraban los estudiantes. De hecho, en el ámbito de las didáctica de las ciencias, ya había firmes defensores del emparejamiento entre estrategias instruccionales y estilos de aprendizaje de los estudiantes (Kempa, 1995). Sin embargo, tras una revisión y análisis de la literatura, Pashler *et al.* (2008) concluyeron que la hipótesis de que la utilización de una metodología de enseñanza acorde con las preferencias mostradas por los estudiantes en su estilo de aprendizaje mejora el rendimiento en el aprendizaje, no tiene suficientes evidencias empíricas como para ser validada.

En este sentido, citaremos aquí dos trabajos muy representativos de resultados de investigaciones que pueden resultar contradictorios en esta cuestión del emparejamiento instrucción/estilo de aprendizaje. Así, en un experimento muy concreto (donde la variable estilo de aprendizaje tiene dos valores visual o auditivo) se ha puesto en evidencia que la utilización de una metodología de enseñanza en consonancia con el estilo de aprendizaje no genera diferencias estadísticamente significativas en el aprendizaje (Rogowsky *et al.*, 2015). En cambio, en la investigación llevada a cabo por Garcia-Ros *et al.* (2008) se han encontrado correlaciones positivas y bajas, pero estadísticamente significativas, entre las preferencias instruccionales de estudiantes universitarios de primer curso, sus estilos de aprendizaje y motivación para el aprendizaje.

Desde hace algún tiempo se tiende a hacer pivotar los modelos de enseñanza sobre dos ejes: el estudiante y el profesor. Así, se habla de metodologías centradas en el aprendiz y de metodologías centradas en el profesor, y de cómo transformar las últimas en las primeras para mejorar los resultados del aprendizaje (Brown, 2003; Catalano y Catalano, 1999). De las metodologías de enseñanza centradas en el profesor, la máxima representante es la metodología tradicional de enseñanza, que parece la más representativa entre los profesores en activo, y que se basa en la transmisión verbal de contenidos disciplinares (Porlán-Ariza *et al.*, 1998).

Según Weimer (2013), algunas de las principales características de un enfoque de enseñanza centrado en el estudiante son: se desarrollan estrategias de aprendizaje y auto-conciencia en el estudiante; la tarea del profesor se focaliza en el aprendizaje del estudiante y en crear ambientes de aprendizaje que resulten de interés y fructíferos para el estudiante; la evaluación constituye una parte muy importante del aprendizaje; y se promueve la colaboración entre estudiantes. Muchos investigadores han desarrollado y utilizado modelos instruccionales que encajan en los criterios anteriormente mencionados de una metodología centrada en el estudiante. Algunas denominaciones que se han dado a estos modelos son: aprendizaje activo (Bonwell y Eison, 1991), aprendizaje colaborativo (Bruffee, 1999), aprendizaje basado en la indagación (Marx *et al.*, 2004), aprendizaje cooperativo (Johnson *et al.*, 1998) o enseñanza mediante investigación dirigida (Gil, 1993).

En el magnífico trabajo de revisión de la literatura de Michael (2006) se ponen de manifiesto las mejoras significativas en los resultados de aprendizaje cuando se utilizan estrategias de enseñanza centradas en el estudiante. Estudios posteriores han vuelto a corroborar estos resultados (Anjur, 2011; Armbruster *et al.*, 2009). Especial mención debe hacerse del amplio estudio de Granger *et al.* (2012), que confirmó nuevamente la bondad del enfoque instruccional centrado en el estudiante y que se publicó en una revista de tanta importancia e impacto como *Science*.

El género, la edad y la motivación son otras variables que pueden tener cierta relevancia en los procesos de enseñanza/aprendizaje de las ciencias en la escuela secundaria. Slater *et al.* (2007) han mostrado que no existen diferencias significativas entre hombres y mujeres en las

preferencias de estilos de aprendizaje, y Weber y Custer (2005) han hallado que las preferencias en los enfoques instruccionales son muy similares en ambos sexos. La variable edad, sin embargo, se revela decisiva puesto que las creencias epistemológicas y las formas de encarar el aprendizaje cambian bastante con la edad e influyen en el rendimiento académico (Cano, 2005). Íntimamente ligada con la variable edad en la educación secundaria está el nivel académico, y Chen (2009) ha encontrado que el nivel académico de los estudiantes de secundaria tiene efectos significativos sobre su estilo de aprendizaje. Finalmente, con respecto a la variable motivación, citar los trabajos de Martín-Díaz y Kempa (1991), donde se indica que los estudiantes prefieren diferentes estrategias de enseñanza de las ciencias en función de sus caracteristicas motivacionales, y de Méndez-Coca (2015), que pone de manifiesto que un enfoque de enseñanza centrado en el estudiante resulta más motivador que una metodología tradicional.

Acabamos de ver que, aunque no puede asegurarse que enseñar a los estudiantes en consonancia con sus estilos de aprendizaje mejore la eficacia instruccional, parece que todo apunta hacia la necesidad de conocer cómo quiere el estudiante de educación secundaria que se le enseñen las ciencias si se quiere conseguir, como mínimo, la motivación suficiente que permita su implicación en los procesos de aprendizaje. Dada la escasez de estudios sobre esta cuestión en los países iberoamericanos, nuestro propósito es analizar las preferencias instruccionales en la enseñanza de las ciencias de los estudiantes de educación secundaria. En concreto, nuestras preguntas de investigación son:

1.¿Los estudiantes prefieren una enseñanza centrada en el profesor o una centrada en el estudiante?

2.¿Qué efectos tiene el nivel académico (la edad) del estudiante sobre la predileccion entre uno u otro enfoque de enseñanza?

3.¿Influye el sexo del estudiante en las preferencias de metodología de enseñanza?

Dados los claros indicios que señalan hacia un aumento de la motivación de los estudiantes cuando la enseñanza comporta su participacióna activa (metodologías centradas en el estudiante), es razonable pensar que los estudiantes ante opciones que ofrezcan la posibilidad de intervención activa del estudiante en los procesos de aprendizaje, escojan precisamente éstas y no otras que comporten pasividad y mera recepción de conocimientos. Por ello, nuestra primera hipótesis es:

H1: Los estudiantes preferirán metodologías de enseñanza centradas en el estudiante.

Atendiendo a que, como se ha dicho, en la educación secundaria la edad (nivel académico) lleva asociados cambios en las creencias epistemológicas y estilos de aprendizaje, la segunda hipótesis la podemos formular como:

H2: El nivel académico influirá de manera decisiva en las preferencias instruccionales, que cambiarán desde los primeros cursos de la educación secundaria hasta los últimos.

Por último, el género no ha evidenciado ser una variable significativa en cuanto a la predilección de actividades de aprendizaje o enfoques instruccionales, por esta razón nuestra tercera hipótesis es:

H3: El sexo no generará diferencias significativas en la elección de las metodologías de enseñanza de los estudiantes de secundaria.

METODOLOGÍA

2.1. Diseño de la investigación

Se trata de un estudio exploratorio con un diseño transversal de dos factores, esto es, hay dos variables independientes: el nivel académico (edad) y el género. La variable dependiente es la preferencia en la metodología de enseñanza.

2.2. Sujetos participantes

Han participado 240 estudiantes (112 mujeres y 128 hombres) de un centro educativo de educación secundaria de carácter privado-concertado (privado pero subvencionado con fondos públicos), de los cuales 162 son de Educación Secundaria Obligatoria (ESO, período obligatorio de escolarización en España de cuatro cursos, que va desde los 12 a los 16 años; en el 4º curso de la ESO los estudiantes pueden elegir entre un itinerario científico-tecnológico o uno humanístico-ciencias sociales), y 78 son de Bachillerato (período educativo no obligatorio en

España en el que mayoritariamente los estudiantes se preparan para ir a la Universidad, es de dos cursos y va de los 16 a los 18 años; tiene cuatro modalidades: científico, científico-técnico, humanístico y ciencias sociales). Nuestro estudiantes son de 2º, 3º y 4º de ESO (científico-tecnológico); y de 1º y 2º de Bachillerato (científico y científico-tecnológico).

El centro se halla ubicado en una ciudad grande (ciudad de Valencia), y el perfil socioeconómico de las familias del alumnado es medio-bajo. Estos sujetos no parecen tener, a priori, características especiales que los diferencien de estudiantes de otros centros. No obstante, hemos de indicar que no se realizó muestreo aleatorio alguno, ya que se trató de una muestra de conveniencia. Por ello, los resultados no pueden ser extrapolados a toda la población estudiantil, esto es, no hay garantías de validez externa.

2.3. Materiales

Se ha elaborado un cuestionario de opción múltiple compuesto por 6 ítems. Dichos ítems han sido extraídos del banco de ítems de *Pedagogy of Science Inquiry Teaching Test* de la *Western Michigan University* (Cobern *et al.*, 2014), que está disponible en <http://www.wmich.edu/science/inquiryitems/>. Los ítems están pensados para profesores, pero nosotros los hemos traducido al castellano y preparado para estudiantes. Cada ítem tiene cuatro opciones en las que para la situación problemática planteada se ofrece a los estudiantes cuatro posibilidades de enseñanza que van desde la totalmente centrada en el profesor hasta la totalmente centrada en el estudiante. Tiene dos opciones intermedias, una centrada en el profesor donde se da un cierto margen de participación activa al estudiante y otra, centrada en el estudiante, en la que el profesor dirige/orienta la enseñanza. De acuerdo con Pozo (1997), estas cuatro opciones podrían corresponder a la metodología de enseñanza tradicional (completamente centrada en el profesor), pasando por la metodología expositiva o de transmisión verbal de conocimientos (centrada en el profesor con alguna participación del estudiante) y la investigación dirigida (centrada en el estudiante con la implicación del profesor como guía), hasta la enseñanza por descubrimiento (completamente centrada en el estudiante). En los anexos pueden verse: a) las caracteríticas básicas de estos cuatro enfoques de enseñanza (Anexo 1); b) el cuestionario utilizado (Anexo 2); y c)la correspondencia entre cada una de las cuatro opciones de cada ítem con las distintas metodologías de enseñanza (Anexo 3).

2.3. Procedimiento

El cuestionario se administró durante una sesión de clase normal. Al principio de la clase se indicó a los estudiantes de que disponían de todo el tiempo necesario. También se informó previamente a los estudiantes de cómo se debía contestar el cuestionario, de la necesidad de leer con detenimiento cada una de las opciones y de ser sinceros en las respuestas. El tiempo que emplearon de media todos los cursos estuvo alrededor de los 30-35 minutos.

Con la finalidad de determinar la fiabilidad del cuestionario mediante el método de las dos mitades, tuvimos que evaluar cuantitativamente las respuestas de los ítems. Para ello, valoramos con un 1 punto la opción de la metodología tradicional, con 2 puntos la metodología expositiva, con 3 puntos la metodología de investigación dirigida y con 4 puntos la metodología de enseñanza por descubrimiento. Nótese que la puntuación es mayor cuanto más centrada está la metodología de enseñanza en el estudiante. Se tomaron los tres primeros ítems como primera mitad del cuestionario, y los tres últimos como la segunda mitad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar, calculamos el coeficiente de correlación entre las dos mitades del cuestionario. Dicho coeficiente se calcula a partir de las puntuaciones obtenidas obtenidas por cada estudiante en cada una de las dos mitades, y resultó ser 0.68 (g.l.=238, $p<0.001$). El coeficiente de fiabilidad de nuestro cuestionario, evaluado mediante la fórmula de Spearman-Brown, es de 0.81, al que se le puede dar el calificativo de bueno.

En la Figura 1 se recogen los porcentajes (en forma acumulada) que se han obtenido en cada una de las metodologías de enseñanza a partir de las respuestas dadas por los estudiantes. Se ofrecen tanto los porcentajes por

ítems como en el total del cuestionario.

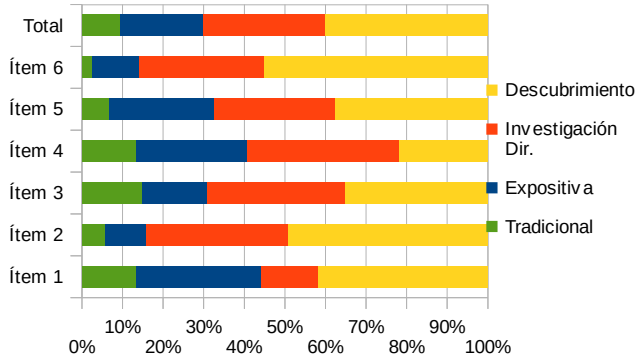


Figura *1.* *Representación gráfica de los porcentajes de estudiantes, en forma acumulada, em cada metodología, en cada ítem y en el total del cuestionario.*

Dadas las características de nuestro diseño de investigación y de nuestra variable dependiente, se ha usado la prueba estadística no paramétrica "chi cuadrado" a la hora de analizar la existencia de posibles relaciones entre variables o de diferencias significativas entre grupos. En concreto, se ha aplicado la prueba "chi cuadrado" a la frecuencia de sujetos que han elegido cada una de las metodologías de enseñanza en cada uno de los seis ítems. En todos los ítems han aparecido diferencias significativas entre metodologías de enseñanza, esto es, los estudiantes muestran preferencias significativas entre las distintas metodologías con $p<0.001$ (ítem 1 $\chi^2 = 54.27$, ítem 2 $\chi^2 = 122.53$, ítem 3 $\chi^2 = 35.33$, ítem 4 $\chi^2 = 29.73$, ítem 5 $\chi^2 = 49.73$ e ítem 6 $\chi^2 = 155.33$, en todos los casos con g.l.= 3).

Como puede observarse en la Figura 1, el origen de dichas diferencias significativas está en la predilección de los estudiantes por las metodologías centradas en el estudiante. De hecho, más de 70% del total de estudiantes prefieren una metodología centrada en el estudiante: 40% descubrmiento (D) y 30% investigación dirigida (ID). En tres de los seis ítems (1, 2 y 6) el porcentaje de D es claramente mayor que el de ID. Solamente en uno, el ítem 4, la situación se invierte y predomina ID. En el resto, ítems 3 y 5, están muy igualadas ambas metodologías. A destacar el bajo porcentaje de la metodología tradicional que no llega al 15% en ninguno de los ítems y el porcentaje relevante de sujetos, que casi llega al 30%, que ha seleccionado la metodología expositiva (E) en el ítem 4 y lo supera en el ítem 1 (este ítem es el único donde esta metodología E llega a superar a la ID). Estos resultados, que muestran una tendencia significativa de los estudiantes de secundaria hacia los enfoques de enseñanza centrados en el estudiante, están en sintonía con los estudios de McCombs y Whisler (1997), Daniels, Kalkman y McCombs (2001) y Alfassi (2004), que señalan un aumento de la motivación de los estudiantes ante estrategias instruccionales centradas en el estudiante.

En la Figura 2 aparecen representados los porcentajes acumulados en la metodología de enseñanza seleccionada por los estudiantes en función del nivel académico al que pertenecen.

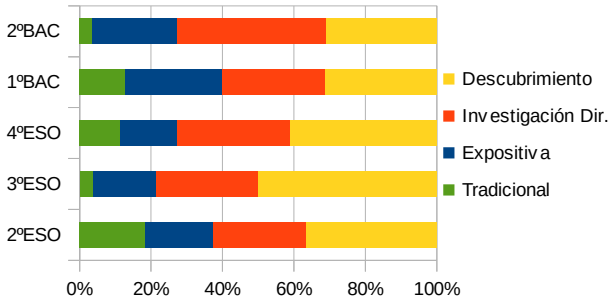


Figura 2. *Representación gráfica de los porcentajes acumulados en la metodología seleccionada por los estudiantes en función del nivel académico al que pertenecen*

Destacaremos algunos hechos relevantes de esta representación gráfica. En primer lugar, llama la atención que no se observa una tendencia definida hacia las centradas en el estudiante o el profesor con el aumento del nivel académico. No obstante, puede verse que la metodología por descubrimiento experimenta una reducción clara a partir de 1º de Bachillerato (porcentajes en Bachillerato alrededor del 31%, en tanto que en la ESO siempre son superiores al 37% llegando incluso al 50% en 3º de ESO), al contrario de lo que ocurre con la metodología expositiva que aumenta a partir de dicho nivel (porcentajes en Bachillerato en torno al 25% y, en cambio sobre el 17% en la ESO). En las metodologías de investigación dirigida y tradicional no aparece un claro patrón de variación. Sin embargo, puede verse que a medida que se avanza en el nivel académico aumenta la predilección por las metodologías

menos extremas, es decir por la expositiva y la investigación dirigida (la suma de los porcentajes de ambas va aumentando con el nivel académico, poco en la ESO y mucho en el Bachillerato (45% en 2º de ESO; 46.15% en 3º de ESO, 47.73% en 4º de ESO; 56% en 1º de Bachillerato y 65.48% en 2º de Bachillerato).

La aplicación de la prueva "chi cuadrado" a la tabla de contingencia construida con el número de sujetos en cada nivel académico que escoge cada una de las cuatro metodologías nos da un valor de χ^2 = 89.99, g.l.= 12, p<0.001. Esto nos indica que la preferencia metodológica y el nivel académico están asociados de manera estadísticamente significativa. Dicho de otro modo, el nivel académico influye en la predilección de enfoque de enseñanza. Sin embargo, como ya hemos indicado, no hay una pauta definida de variación hacia las centradas en el estudiante o el profesor, aunque parece vislumbrarse que en los niveles académicos más altos se produce una reducción de la preferencia por la metodología por descubrimiento y un aumento de la expositiva. La relación de dependencia encontrada entre la preferencia de orientación metodológica y el nivel académico es coherente con los resultados de la investigación de Chen (2009). Dichos resultados ponen de manifiesto que el nivel académico es un factor que influye de manera significativa en las distintas dimensiones de los estilos de aprendizaje.

En la Figura 3 se ofrecen los porcentajes acumulados de estudiantes de ambos sexos que se decantan hacia cada una de las cuatro metodologías de enseñanza que figuran en el cuestionario.

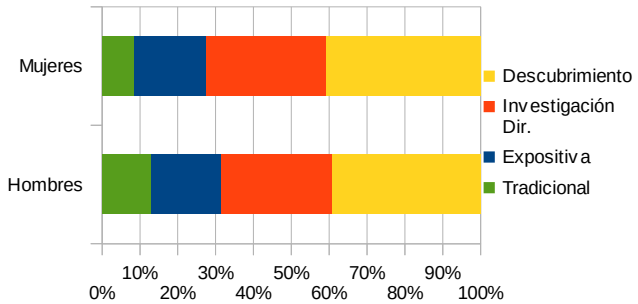


Figura 3. *Representación gráfica de los porcentajes acumulados de estudiantes de ambos sexos que escogen cada una de las cuatro metodologías de enseñanza.*

Como puede observarse las diferencias son mínimas entre hombre y mujeres. Si acaso comentar que parece que las mujeres muestran una mayor tendencia hacia los enfoques centrados en el estudiante y, sobre todo, les gusta menos la metodología tradicional. De hecho, la mayor diferencia de porcentajes, tanto en términos absolutos como en términos relativos, se da en la metodología tradicional.

La prueba chi cuadrado corrobora la independencia entre la variable género y la preferencia metodológica: χ^2 = 7.73, g.l.= 3, p = 0,052. Es decir, se puede afirmar que el sexo no influye en la selección de la orientación de enseñanza. Este resultado está en completa consonancia con los estudios de Slater, Lujan y DiCarlo (2007), donde no aparecen diferencias significativas entre hombres y mujeres en las preferencias de estilos de aprendizaje; y de Weber y Custer (2005), que han encontrado una gran semejanza entre las preferencias de enfoques instruccionales de ambos sexos

CONCLUSIONES E IMPLICACIONES DIDÁCTICAS

En primer lugar, debemos señalar las limitaciones de este estudio exploratorio. La principal de estas limitaciones se deriva de la naturaleza y tamaño de la muestra (téngase en cuenta que se ha efectuado un muestreo de conveniencia y ha participado solamente un centro educativo). Otra limitación puede tener su origen en el instrumento utilizado para conocer las preferencias en metodología de enseñanza de los estudiantes. Por todo ello, los resultados y las conclusiones de este estudio solamente pueden servir como primera aproximación.

De acuerdo con los porcentajes reflejados en la Figura 1 y con las pruebas estadísticas realizadas parece confirmarse nuestra primera hipótesis. Dicha hipótesis hacía referencia a que los estudiantes de educación secundaria mostrarían predilección por los enfoques instruccionales centrados en el estudiante. Efectivamente, dentro de los límites de nuestra investigación, todo indica que los estudiantes prefieren de forma estadísticamente significativa enfoques instruccionales centrados en el estudiante.

En cuanto a la influencia del nivel académico sobre la elección de metodología de

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

enseñanza, los resultados recogidos en la Figura 2 y la prueba estadística "chi cuadrado" revelan una asociación significativa entre ambas variables. Nuestra segunda hipótesis apuntaba que la tendencia en la orientación metodológica cambiaría en función del nivel académico. En consecuencia, puede decirse que se verifica nuestra segunda hipótesis que, incluso, a tenor de nuestros resultados, podría matizarse en el sentido de que a medida que aumenta el nivel académico se incrementa la predilección por las metodologías menos extremas, esto es, aquellas que no están ni totalmente centradas en el estudiante ni totalmente centradas en el profesor.

La tercera hipótesis formulada estaba relacionada con la variable género. En concreto, señalaba que el sexo no produciría diferencias significativas en los modelos de instrucción preferidos por los estudiantes de secundaria. La prueba "chi cuadrado" realizada ha revelado la independencia de ambas variables y, por tanto, se puede concluir que la variable género no tiene efectos significativos sobre la selección del enfoque de enseñanza. Es decir, parece que nuestros resultados validan también nuestra tercera hipótesis. No obstante, no podemos dejar de indicar que las mujeres son menos partidarias que los hombres de la metodología tradicional.

Así pues los resultados obtenidos en este trabajo, aunque deben ser tomados con cierta prudencia dadas sus limitaciones, sacan a la luz de forma bastante clara la predilección de los estudiantes de secundaria por las metodologías centradas en el estudiante. Por otra parte, hay múltiples estudios que certifican que la utilización de estas metodologías aumenta tanto la motivación del estudiante (Lord, 1999; Meece, 2003; Mendez Coca, 2015; Tuan *et al.*, 2005) como su rendimiento académico (Anjur, 2011; Armbruster *et al.*, 2009; Granger *et al.*, 2012; Michael, 2006). De ello se deduce que se ha de orientar al profesorado hacia dichas metodologías si se quiere atraer a los jóvenes hacia la ciencia y reducir los indices de fracaso en disciplinas científicas. Teniendo presente además el bajo nivel de alfabetización científica que muestran nuestros estudiantes al acabar la educación secundaria obligatoria (Solaz-Portolés y Selfa, 2015), resulta urgente sensibilizar a los docentes hacia la necesidad de cambiar sus estrategias de enseñanza en el aula. Sin embargo, no se puede obviar que el profesorado, incluso con formación didáctica de posgrado, se muestra reticente a introducir cambios en su modelos de instrucción centrados, en la mayoría de los casos, en el profesor (Brines, Solaz-Portolés y Sanjosé, 2015; Solbes *et al*., 2013).

REFERENCIAS

1. Alfassi, M. *Learning Environments Research*, **2004**, *7*, 1.

2. Anjur, S.S. *Advances in Physiology Education*, **2011**, *35*, 161. http://advan.physiology.org/content/ajpadvan/35/2/161.full.pdf, consultada en enero 2015

3. Armbruster, P., Patel, M., Johnson, E., Weiss, M. *CBE Life Sciences Education*, **2009**, *8*, 203. http://www.lifescied.org/content/8/3/203.full.pdf+html, consultada en febrero 2015

4. Bonwell, C. C., Eison, J. A. *Active Learning: Creating Excitement in the Classroom*, George Washington University Press: Washington, DC, **1991**.

5. Brines, A., Solaz-Portolés, J. J., Sanjosé, V. *Enseñanza de las Ciencias*, **2016**, *34*, 107.

6. Brown, K. L. *Education*, **2003**, 124, 49.

7. Bruffee, K. A. *Collaborative learning: Higher education, interdependence, and the authority of knowledge*, 2on Edition, Johns Hopkins University Press: Baltimore, **1999**.

8. Cano, F. *British Journal of Educational Psychology*, **2005**, *75*, 203.

9. Catalano, G. D., Catalano, K. *Journal of Engineering Education*, **1999,** *88*, 59.

10. Chen, M.-L. *Learning and Individual Differences*, **2009**, *19*, 304.

11. Cobern, W. W., Schuster, D., Adams, B., Skjold, B. A., Muğaloğlu, E. Z., Bentz, A., Sparks, K. *International Journal of Science Education*, **2014**, *36*, 2265..

12. Daniels, D.H.; Kalkman, D.L., McCombs, B.L. *Early Education and Development*, **2001**, *12*, 253.

13. Dunn, R., Dunn, K. *Teaching secondary students through their individual learning styles: Practical approaches for grades 7–12*. Allyn and Bacon: Boston, **1993**.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

14. Dunn, R., Griggs, S.A. *Synthesis of the Dunn and Dunn learning-style model research: Who, what, when, where, and so what?,* St. John's University's Center for the Study of Learning and Teaching Styles: Jamaica, NY, **2007**.

15. Felder, R.M., Henriques, E.R. *Foreign Language Annals*, **1995**, 28, 21. http://www4.ncsu.edu/unity/lockers/users/f/felder/public/Papers/FLAnnals.pdf, consultada en febrero 2015

16. Garcia-Ros, R., Pérez-González, F., Talaya-González, I. *Revista Electrónica de Investigación Psicoeducativa*, **2008**, *16*, 547. http://www.investigacion-psicopedagogica.org/revista/new/ContadorArticulo.php?230, consultada en enero 2016

17. Gil, D. *Enseñanza de las Ciencias*, **1993**, *11*, 197. http://www.raco.cat/index.php/Ensenanza/article/view/21204/93254, consultada em abril 2015

18. Granger, E.M., Bevis, T.H.; Saka, Y., Southerland, S.A., Sampson, V., Tate, R. L. *Science*, **2012**, *6103*, 105.

19. Johnson, D.W., Johnson, R.T., Smith, K. A. *Active Learning: Cooperation in the College Classroom*, Interaction Book Company: Edina, MN, **1998**.

20. Kempa, R. En *Science Education: From Theory to Practice*, Hofstein, A., Eylon, B.S., Giddings, G.J., eds., The Weizmann Institute of Science: Rehovot, Israel, **1995**, pp. 119-123.

21. Lord, T.R. *Journal of Environmental Education*, **1999**, *30*, 22.

22. Martin-Diaz, M.J., Kempa, R. *Enseñanza de las Ciencias*, **1991**, *9*, 59. http://www.raco.cat/index.php/ensenanza/article/viewFile/51356/93105, consultada en marzo 2015

23. Marx, R.W., Blumenfeld, P.C., Krajcik, J. S., Fishman, B., Soloway, E., Geier, R., Tal, R.T. *Journal of Research in Science Teaching*, **2004**, *41*, 1063.

24. McCombs, B.L., Whisler, J.-S. *The Learner-Centered Classroom and School: Strategies for Increasing Student Motivation and Achievement*, Jossey-Bass Publishers: San Francisco, **1997**.

25. Meece, J.L. *Theory into Practice*, **2003**, *42*, 109.

26. Méndez-Coca, D. *Educación XX1*, **2015**, *18*, 215. http://revistas.uned.es/index.php/educacionXX1/article/viewFile/14602/13002, consultada en abril 2015.

27. Michael, J. *Advances in Physiology Education*, **2006**, 30, 159. http://advan.physiology.org/content/30/4/159.full-text.pdf+html, consultada en abril de 2015.

28. Pashler, H., McDaniel, M., Rohrer, D., Bjork, R. *Psychological Science in the Public Interest*, **2009**, *9*, 105.

29. Porlán-Ariza, R., Rivero-García, A., Martín del Pozo, R. *Enseñanza de las Ciencias*, 1998, *16*, 271. https://ddd.uab.cat/pub/edlc/02124521v16n2/02124521v16n2p271.pdf, consultada en enero 2015.

30. Pozo, J.I. *Teorías cognitivas del aprendizaje*, Morata: Madrid, **1997**.

31. Rogowsky, B.A., Calhoun B.M., Tallal, P. *Journal of Educational Psychology*, **2015**, *107*, 64.

32. Slater, J.A., Lujan, H.L., DiCarlo, S.E. *Advances in Physiology Education*, **2007**, *31*, 336. http://advan.physiology.org/content/ajpadvan/31/4/336.full.pdf, consultada en febrero 2015.

33. Solaz-Portolés, J.J., Selfa, B. (2016). Aceptado para su publicación en *Revista de Pedagogía*, **2016**, *100*.

34. Solbes, J., Domínguez-Sales, M.C., Fernández-Sánchez, J., Furió, C., Cantó, J.R., Guisasola, J. *Didáctica de las Ciencias experimentales y Sociales*, **2013**, *27*, 155. https://ojs.uv.es/index.php/dces/article/viewFile/2617/3317, consultada en enero 2015.

35. Tuan, H.-L., Chin C.-C., Tsai, C.-C., Cheng, S.-P. *International Journal of Science and Mathematics Education*, **2005**, *3*, 541.

36. Weber, K., Custer, R. *Journal of Technology Education*, **2005**, *16*, 55.

37. Weimar, M. *Learner-Centered Teaching: Five Key Changes to Practice*, 2nd ed., Jossey-Bass Publishers: San Francisco, **2013**.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Anexo 1. Algunos rasgos que caracterizan las cuatro enfoques de enseñanza a los que se hace referencia en este estudio

Tradicional	*Actividades de enseñanza*	Basadas en la transmisión verbal
	Papel del profesor	Proporciona conocimientos verbales
	Papel del alumno	Recibe conocimientos y los reproduce
Expositiva	*Actividades de enseñanza*	Se centran en establecer relaciones entre los conocimientos previos y los nuevos
	Papel del profesor	Proporciona los materiales y la información necesaria
	Papel del alumno	Recibe los conocimientos de forma activa y los estructura para asimilarlos
Investigación orientada	*Actividades de enseñanza*	Enseñanza mediante resolución guiada de problemas
	Papel del profesor	Plantea los problemas y dirige su solución
	Papel del alumno	Construye su conocimiento mediante la investigación
Descubrimiento	*Actividades de enseñanza*	Basadas en la investigación y el descubrimiento
	Papel del profesor	Dirige la investigación
	Papel del alumno	Investiga y busca sus propias respuestas

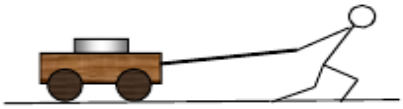
Anexo 2. Cuestionario utilizado en este estudio

Por favor, rellena este cuestionario marcando con una **X** la casilla que coincida con tu opinión.

Curso		Alumna	
Grupo		Alumno	

Ítem 1. Fuerza y movimiento

El profesor o la profesora va a introducir la relación entre fuerza y tipo de movimiento. De acuerdo con la segunda ley de Newton, una fuerza neta causará que un objeto acelere o se frene. Además se dispone de un carrito con carga al que se puede aplicar una fuerza.

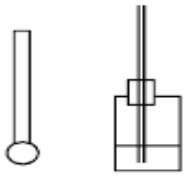


¿Cómo te gustaría que el profesor o la profesora tratara esta cuestión?

	a.Preguntando qué movimiento ocurriría al aplicar una fuerza al carrito, y después los estudiantes lo empujarían o arrastrarían para comprobar qué ocurriría y proponer ellos mismos una ley física.
	b.Escribiendo en la pizarra la segunda ley de Newton y explicándola de forma clara, y posteriormente los estudiantes podrían comprobar el tipo de movimiento empujando o arrastrando el carrito ellos mismos.
	c.Preguntando si existe alguna relación entre fuerza y tipo de movimiento, y a continuación los estudiantes harían pruebas con el carrito y comentarían sus descubrimientos.
	d.Escribiendo la segunda ley de Newton en la pizarra, explicándola claramente y demostrándolo empujando el carrito con una fuerza constante mientras observan los estudiantes.

Ítem 2. Termómetros y su funcionamiento

El profesor o la profesora quiere enseñar cómo funcionan los termómetros. En el laboratorio hay disponibles termómetros de verdad y también materiales para que los estudiantes construyan el suyo propio: una botellita, un tubito, un tapón agujereado y agua coloreada, además de agua caliente y agua fría.



¿Cómo te gustaría que el profesor o la profesora tratara esta cuestión?

	a.Dando el material a cada grupo de estudiantes, mostrando cómo se une cada pieza para que ellos mismos lo montasen. Una vez terminado explicarían su diseño al resto de la clase y su funcionamiento.
	b.Mostrando a los estudiantes un termómetro ya montado y su funcionamiento, después entregándoles el material para que lo montaran ellos y lo comentasen.
	c.Preguntando qué saben los estudiantes de los termómetros, dibujando uno y explicando cómo funciona, y después los estudiantes usarían sus termómetros.
	d.Escribiendo en la pizarra el título "*Termómetros*" y dibujando el diagrama de uno de ellos, explicando cómo funcionan y contestando las preguntas de los estudiantes. Posteriormente se les enseñaría cómo funciona el termómetro de verdad.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Ítem 3. Disección de una rana
El profesor o la profesora va a iniciar el tema de anatomía y propone la disección de una rana.

¿Cómo te gustaría que el profesor o la profesora tratara esta cuestión?

	a.Permitiría a los estudiantes realizar la disección por ellos mismos, paso a paso, para explorar la anatomía de la rana y para que planteasen preguntas sobre el tema.
	b.Explicando exactamente lo que los estudiantes necesitan saber acerca de la anatomía de la rana para que ellos mismos realizaran la disección.
	c.Permitiría a los estudiantes realizar la disección, paso a paso, mientras contestan preguntas planteadas por el profesor o la profesora que ayudaría con comentarios y aclaraciones.
	d.Llevaría a cabo una demostración de la disección, paso a paso, mientras indica claramente lo que hay que saber de la anatomía de la rana.

Ítem 4. El aire es materia
Los estudiantes han aprendido acerca de la materia. El profesor o la profesora va a enseñar que los gases (como lo es el aire) también son materia.

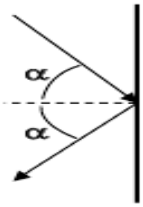
¿Cómo te gustaría que el profesor o la profesora tratara esta cuestión?

	a.Preguntaría a los estudiantes si conocen alguna manera de comprobar si el aire es materia, utilizando equipo que haya en el aula o en el laboratorio, para que ellos prueben sus ideas.
	b.Ayudaría a los estudiantes a encontrar formas de comprobar si el aire es materia, dejando que ellos hagan pruebas con ventiladores, sacando conclusiones de sus descubrimientos.
	c.Comentaría a los estudiantes que el aire es materia y aunque no sea visible, se puede notar. A continuación los estudiantes utilizarían los ventiladores para comprobar si es cierto.
	d.Explicaría a los estudiantes que el aire es materia y aunque no sea visible, se puede notar. A continuación el profesor o la profesora utilizaría los ventiladores para demostrarlo.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Ítem 5. Reflexión de la luz

El profesor o la profesora va a enseñar la ley de la reflexión: “cuando un rayo de luz incide (choca) contra la superficie de un espejo, sale con un ángulo igual al que ha entrado”. Para ello, se dispone de los siguientes materiales: un rayo láser, un espejo y un transportador de ángulos.



¿Cómo te gustaría que el profesor o la profesora tratara esta cuestión?

	a.Escribiría la ley de la reflexión en la pizarra junto a un diagrama. Utilizaría los materiales disponibles y resolvería las dudas de los estudiantes.
	b.Pediría a los estudiantes que hicieran ellos mismos el experimento con los materiales disponibles. Después los estudiantes comentarían lo que hubiesen descubierto.
	c.Haría una pregunta sobre la reflexión y les daría los materiales disponibles. A continuación, los estudiantes comentarían lo que hubieran descubierto. Al final del tema les daría a los estudiantes un resumen sobre la ley de la reflexión.
	d.Escribiría la ley de la reflexión en la pizarra junto a un diagrama. A continuación los estudiantes comprobarían la ley utilizando los materiales disponibles.

Ítem 6. Volumen

El profesor o la profesora quiere enseñar el concepto de volumen. Para este fin, desea comenzar el tema mostrando a sus estudiantes dos tarros de diferente tamaño (cada uno lleno de gominolas) y explicando que éstas pueden servir como instrumento para medir volúmenes simplemente contando las que caben.

¿Cómo te gustaría que el profesor o la profesora tratara esta cuestión?

	a.Informaría a los alumnos del número exacto de gominolas que hay en cada tarro para que no haya errores.
	b.Preguntaría cuál es el tarro que podría contener más gominolas y cómo harían para saberlo, después explicaría que las gominolas pueden ser un modo de medir el volumen.
	c.Permitiría que los estudiantes rellenaran tarros de diferentes formas y tamaños, para luego exponer sus ideas sobre qué significa que haya diferente cantidad de gominolas en los tarros.
	d.Explicaría que las gominolas pueden servir como instrumento de medida de volumen, ya que se puede comparar el volumen de cada tarro contando el número de gominolas.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Anexo 3. Correspondencia entre cada una de las cuatro opciones de cada ítem con las distintas metodologías de enseñanza

Ítem	A	B	C	D
1	Investigación orientada	Expositiva	Descubrimiento	Tradicional
2	Descubrimiento	Investigación orientada	Expositiva	Tradicional
3	Descubrimiento	Expositiva	Investigación orientada	Tradicional
4	Descubrimiento	Investigación orientada	Expositiva	Tradicional
5	Tradicional	Descubrimiento	Investigación orientada	Expositiva
6	Tradicional	Investigación orientada	Descubrimiento	Expositiva

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO RODAMINA POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs): FENTON, FOTO-FENTON E OZONIZAÇÃO

TREATMENT OF WASTEWATER CONTAINING RHODAMINE BY ADVANCED OXIDATION PROCESS (AOP): FENTON, PHOTO-FENTON AND OZONATION

GRANDO, Calina Ninfa*; DIEHL, Matheus José Gomes[2]; MISTURA, Clóvia Marozzin[3];

[1,2] Universidade de Passo Fundo, Faculdade de Química, Departamento de Pesquisa em Química, BR, 285 São José, cep 99052-900, Passo Fundo – RS, Brasil
(fone: +55 54 3316 8100)

** Calina Ninfa Grando*
e-mail: calinagrando@gmail.com

Received 07 April 2016; received in revised form 26 June 2016; accepted 01 July 2016

RESUMO

A necessidade de conservação dos recursos naturais, assim como possíveis riscos à saúde humana, têm motivado esforços para minimizar problemas de contaminação. As operações de tingimento e lavagem de ágatas demandam a utilização de consideráveis volumes de água e produzem efluentes líquidos com coloração, além da possibilidade de alta toxicidade. Os POAs têm sido extensivamente avaliados, principalmente devido à sua capacidade de degradar um grande número de substâncias resistentes através de procedimentos de custo relativamente baixos e de simples operação. Estes processos se baseiam na geração do radical hidroxila ($OH^{\bullet}$), que possui amplo potencial de oxidação. Obteve-se excelentes resultados na degradação da cor com os três tratamentos.

Palavras-chave: *degradação; corante; mineral.*

ABSTRACT

The necessity for the conservation of natural resources and possible risks to human health have motivated efforts to minimize contamination problems. The agate dyeing and washing operations demand the utilization of considerable volumes of water and yield colored wastewater in addition to the possibility of high toxicity. The Advanced Oxidation Process (AOP) have been extensively evaluated, mainly due to its high capacity for degrading a large number of resistant substances with relatively low cost procedure and simple operation. These processes are based upon the formation of the hydroxyl radical ($OH^{\bullet}$); that has a wide potential for oxidation. All three treatments yielded excellent results in color degradation.

Keywords: degradation; dye; mineral.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUÇÃO

O Brasil é reconhecido internacionalmente como um dos principais produtores, tanto pela variedade quanto pela quantidade de gemas encontradas em seu subsolo. Atualmente, estima-se que o país seja responsável pela produção de cerca de um terço do volume das gemas do mundo (IBGM, 2015). O setor de gemas e joias no Rio Grande do Sul (RS) é considerado um dos cinco aglomerados do setor do país, envolve desde atividades de extração mineral, nas jazidas existentes no estado, até a produção e comercialização do produto final (APL, 2015).

Em Soledade e Ametista do Sul, as matérias-primas mais utilizadas são a ágata e a ametista, que constituem os diversos produtos derivados, tais como acessórios, pulseiras, colares, relógios etc., (ZANATTA, 2014), e sendo este o veio principal da economia local desses municípios.

Para as pedras tingidas artificialmente, o processo apresenta uma etapa de tingimento onde as pedras recebem tratamento específico para a cor desejada (SENAI, 2008). As operações de tingimento de ágatas e lavagem das pedras demandam a utilização de consideráveis volumes de águas e são responsáveis pela produção de efluentes líquidos com coloração e, normalmente, alta toxicidade (MORAES, MISTURA e OLIVEIRA, 2011).

Além dos aspectos indesejáveis da cor, muitos corantes usados são nocivos ao homem e ao ambiente podendo apresentar alta acidez, sais dissolvidos, íons de metais pesados, surfactantes e matéria orgânica na forma de moléculas corantes complexas (SALAMONI, 2008; PERALTA-ZAMORA, *et al.*, 1997).

Ao diminuir a transparência da água e impedir a penetração da radiação solar, estes rejeitos coloridos diminuem a atividade fotossintética e provocam distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas desses ecossistemas e a vida em seu torno. Nos processos de degradação parcial em ambientes naturais e nas etapas de biotransformação nos recursos hídricos, podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Os corantes presentes nos efluentes de indústrias são caracterizados por possuírem anéis aromáticos e um ou mais grupos cromóforos como, por exemplo, os grupamentos anatraquinona, azo, nitroso e, os que são estudados neste projeto, os xantênicos. (MARMITT, PIROTTA e STÜLP, 2010).

O corante Rodamina B pertence à classe dos corantes xantenos, um corante catiônico vermelho básico, que é altamente solúvel em água, metanol e etanol. Inicialmente, foi amplamente utilizado como corante na indústria têxtil e indústrias de plástico, e também é um corante fluorescente conhecido e aplicado na indústria química analítica e estudos biológicos (QI, *et* al, 2014). O Xanteno é a base de uma classe de corantes, como por exemplo a fluoresceína, as eosinas, e as rhodaminas que são derivadas desta estrutura. Tendem a ser fluorescentes, resultando em corantes brilhantes, de amarelos rosados a vermelhos azulados (PALIWAL, 2013).

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido extensivamente avaliados, principalmente devido à sua capacidade de degradar um grande número de substâncias resistentes através de procedimentos de custo relativamente baixo e de simples operação. Estes processos se baseiam na geração in situ do radical hidroxila ($OH^{\bullet}$), que possui amplo potencial de oxidação (VIANNA, TORRES e AZEVEDO, 2008).

Processos que potencializam o $OH^{\bullet}$ incluem as reações de H_2O_2 e UV com reagente de Fenton e absorção de UV por um óxido de metal semicondutor suspenso na água e agindo como um catalisador (METCALF e EDDY, 2003, p. 1200).

As reações de radicais são não seletivas e instantâneas (LANGLAIS *et al.*, 1991 *apud* GOI, 2005) a velocidade de reação é constante para reações de radicais e são de várias ordens de grandeza mais elevada do que para o ozônio molecular, mas, devido à elevada reatividade, radicais que são formados e reações indesejáveis com compostos da matriz, são desperdiçados por exemplo, com carbonatos e íons de bicarbonato (HABERL *et al.*, 1993, *apud* GOI, 2005).

Assim a responsabilidade ambiental parte de um processo gradativo de conscientização, que se positiva de forma individual, por meio do

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

qual são realizadas práticas visando à diminuição do impacto causado na natureza (SILVA, *et al.* 2014)

MATERIAL E MÉTODOS

O objetivo de qualquer processo oxidativo avançado como tratamento químico, é o de gerar, ampliar e utilizar o radical livre hidroxila ($OH^{\bullet}$), um forte agente oxidante, capaz de destruir compostos e micropoluentes orgânicos que não podem ser oxidados por oxidação química convencional (CAVALCANTI, 2012).

Foi preparado efluente simulado com 20 mg L^{-1} do corante Rodamina B para avaliar a degradação dos tratamentos por POAs: Fenton, foto-Fenton e ozonização. Comparou-se os métodos a fim de verificar qual dos tratamentos apresenta maior eficiência com 20 mg do corante, medido em balança analítica e diluído em água de osmose reversa em balão volumétrico. Para os tratamentos Fenton e foto-Fenton foi utilizado peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que por sua vez foi titulado com permanganato de potássio a fim de verificar sua real concentração.

2.1. Titulação do peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio foi determinada por permanganometria. Para isso foi preparada uma solução de permanganato de potássio 0,0225 mol L^{-1} em balão de 200 mL. O oxalato de sódio seco em estufa por uma hora. Em três erlenmeyers foram medidos 0,15 g em balança analítica e adicionados. 25 mL de água de osmose reversa à 80 ºC e 20 mL de ácido sulfúrico 2 mol L^{-1}. Essa solução foi titulada com a solução de permanganato de potássio até o aparecimento de uma coloração fraca rósea permanente.

Foram pipetados 5 mL da amostra de peróxido de hidrogênio, em um balão de 200 mL, completando-se com água de osmose reversa. Em 2 erlenmeyers de 250 mL, foram pipetados 25 mL da amostra diluída e adicionado ácido sulfúrico 1:1 (v/v). Titulou-se com a solução padrão de permanganato de potássio ($KMnO_4$) 0,00225 mol L^{-1} até o aparecimento de uma fraca coloração rosácea permanente (GOBBI e FRIEDRICH, 2011).

2.2. Comprimento de onda de máxima absorção

Determinou-se o comprimento de onda (λ) de máxima absorção a partir de uma solução de 10 mg L^{-1} do corante e foi feita uma varredura em espectrofotômetro Kasuaki IL-592 UV-Vís iniciando em 350 ηm e terminando em 750 ηm.

A espectrofotometria derivativa consiste na representação das derivadas da absorvância em relação ao comprimento de onda, em função do comprimento de onda. A diferenciação da lei LambertBeer mostra que as derivadas são sempre proporcionais às concentrações do analito, sendo as aplicações analíticas baseadas neste fato (ROCHA e TEIXEIRA, 2004).

2.3. Curva colorimétrica

Foi feita uma solução mãe de 10 mg L^{-1} do corante Rodamina B e a partir da mesma foram feitas diluições e lidas em espectrofotômetro Kasuaki IL-592 UV-Vís para determinar a equação da reta e analisar a degradação da cor que cada tratamento apresentou.

2.4. Aplicação do Fenton

Para o tratamento Fenton foi utilizado um béquer de vidro de 1500 mL contendo 1200 mL de efluente simulado e barra magnética, sobre agitador magnético. Foi verificado o pH=4,0, adicionado 0,65 mL de catalisador sulfato de ferro II heptahidratado 0.1 mol L^{-1} ($FeSO_4.7H_2O_{(aq)}$) e 15 mL de peróxido de hidrogênio.

2.5. Aplicação do foto-Fenton

Para o tratamento foto-Fenton foi utilizado um béquer de vidro com capacidade de 2000 mL contendo uma barra magnética, uma lâmpada ultravioleta (UV) dentro de um tubo de quartzo e, 1500 mL de efluente simulado com pH=3.6 e 4.0 mL de peróxido de hidrogênio, sobre um agitador magnético.

2.6. Aplicação da ozonização

Para o tratamento de ozonização foi conectado um funil sinterizado, que por sua vez conectado a um ozonizador com capacidade de 100 mg L^{-1} de produção de ozônio, contendo 100 mL de efluente simulado e pH=4.69 com adição de antiespumante devido à formação de espuma.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O peróxido de hidrogênio utilizado foi titulado a partir da técnica permanganometria como dito anteriormente e a concentração real obtida foi de 18V.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

O corante Rodamina B apresentou a leitura sendo 2.001 com maior absorbância em 554 ηm como mostra o gráfico expandido na Figura 1.

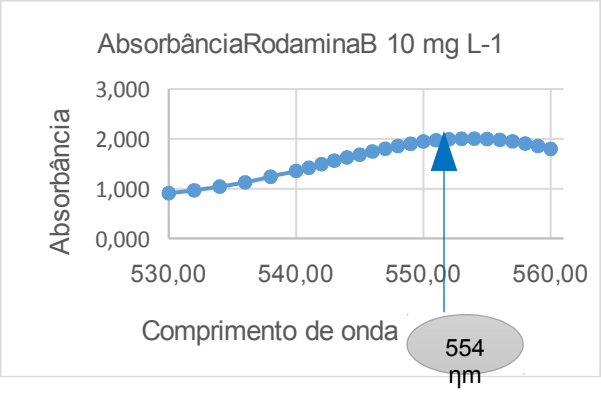


Figura 1. *λ de maior absorção*

A curva colorimétrica foi feita a partir das concentrações e suas respectivas absorbâncias lidas estão representadas na Tabela 1 e na Figura 2.

Tabela 1. *Leitura das absorbâncias e suas respectivas concentrações (g L^{-1})*

Concentração (g L^{-1})	Absorbância
0.01	2.327
0.008	1.876
0.0016	0.365
0.001	0.238
0.0002	0.055
0.0001	0.002
0.00004	0.000

Fonte: Dados primários

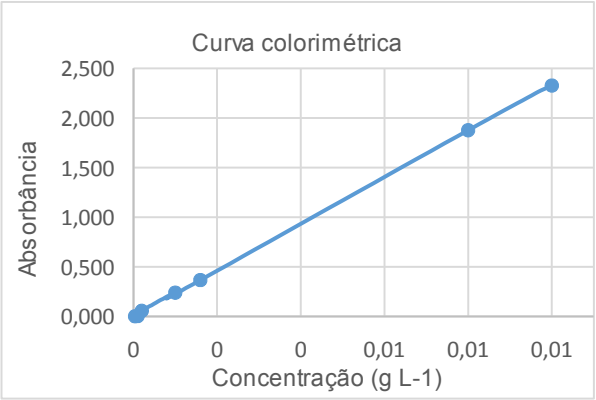


Figura 2. *Curva colorimétrica*

Para a aplicação do Fenton foi observado a degradação da cor em função do tempo de acordo com a Figura 3, verifica que a descoloração completa ocorre em torno de 25 minutos de tratamento e na Figura 4 pode-se notar a diferença de cor do antes e depois do tratamento.

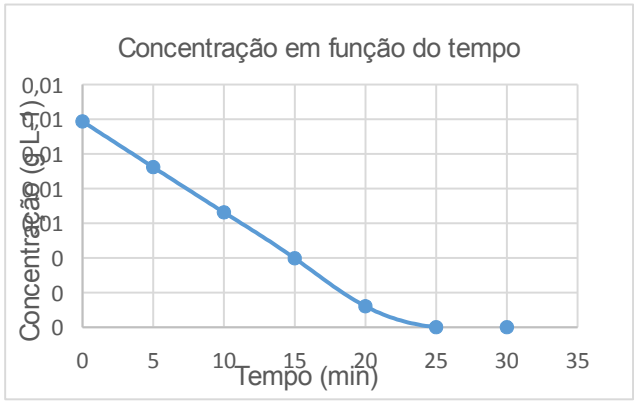


Figura 3. *Concentração em função do tempo para o tratamento Fenton*

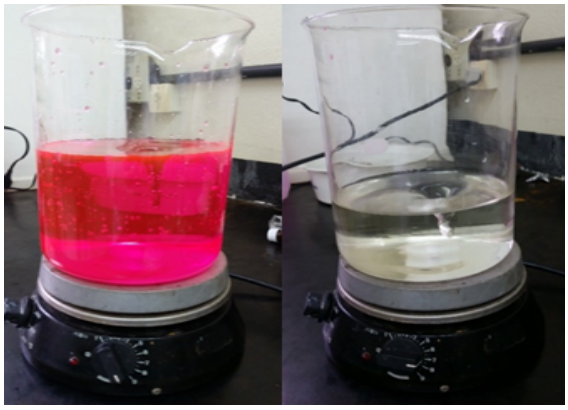


Figura 4. *Antes e depois do tratamento Fenton*

Para o tratamento foto-Fenton a degradação total da cor pode ser observada no intervalo de 15 a 30 minutos na Figura 5, enquanto na Figura 6 observa-se o antes e depois da aplicação do tratamento.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

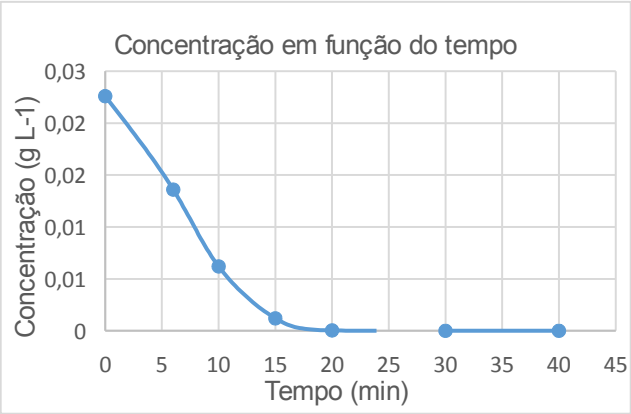


Figura 5. *Concentração em função do tempo para o tratamento foto-Fenton*

Figura 6. *Antes e depois do tratamento foto-Fenton*

O tratamento da ozonização foi um processo muito rápido, sendo o tempo marcado em segundos e no qual apresentou a degradação completa da cor da Rodamina B como mostra na Figura 7. E na Figura 8 apresenta o pré e pós-tratamento. Houve necessidade de adição de 3 gotas de antiespumante na aplicação da ozonização, pois a espuma formada superava a capacidade do funil sinterizado. Este antiespumante acaba gerando um problema, pois aumenta o consumo de oxigênio no efluente.

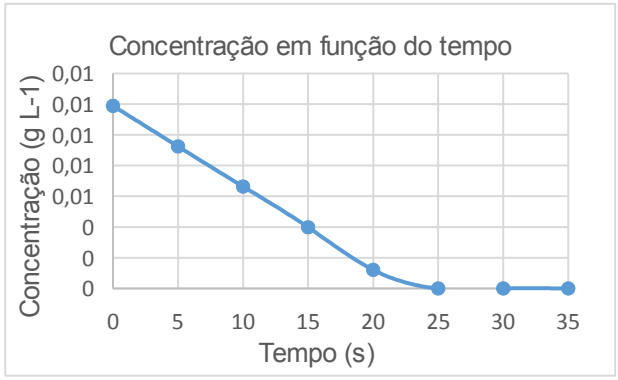


Figura 7. *Concentração em função do tempo para o tratamento ozonização*

Figura 8. *Antes e depois do tratamento ozonização*

CONCLUSÕES:

Os três tratamentos tiveram excelentes resultados na degradação da concentração e consequente degradação da cor do corante Rodamina B. Dentre eles, a ozonização se mostrou mais eficiente que o processo Fenton, porém não foi o mais eficiente de todos, sendo o tratamento foto-Fenton o melhor devido à ser rápido, não necessitando de catalisador como no caso do tratamento Fenton e também por não precisar de antiespumante como no processo de ozonização.

REFERÊNCIAS:

1. NOGUEIRA, Raquel F. Pupo; TROVÓ, Alam G.; SILVA, Milady Renata A.; VILLA, Ricardo D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. Química Nova, Vol. 30 No. 2 p: 400, 2007.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

2. MORAES, H. F., MISTURA, C. M., OLIVEIRA, J. Tratamento de Efluentes Líquidosde tingimento de ágatas, contendo o corante vermelho sangue, através de ProcessosOxidativos Avançados (POAs). (Relatório de Pesquisa). Universidade de Passo Fundo.2011.

3. VIANNA, V; TÔRRES, A; AZEVEDO, E. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. Química Nova, v. 31, n. 6, p. 1353-1358, 2008.

4. APL. Arranjo Produtivo Local de Pedras, Gemas e Joias. Disponível em: <<http://www.portalgemas.com.br/o-apl/&gt>. Acesso em: 05 jun. 2016.

5. IBGM. Características da Cadeia Produtiva Disponível em: <http://www.ibgm.com.-br/site/info_cadeia_produtiva.php&gt>. Acesso em: 05 jun. 2016.

6. ZANATTA, Alexandre Lazaretti (Org). Plano de Desenvolvimento com Metodologia Participativa APL Pedras, Gemas e Jóias. Passo Fundo: Graffoluz Editora e Industria Gráfica, p. 49, 2014.

7. SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL (SENAI). *Tingimento de Ágatas.* Relatório referente ao Projeto GEJORS – Desenvolvimento de Novas Tecnologias para o APL de Gemas e Jóias do Rio Grande do Sul, 2008.

8. SALAMONI, Franciele C. *Aplicação dos POAs no Tratamento de Efluente Simulado de Indústria de Beneficiamento de Pedras Preciosas.* 2008. Projeto de Pesquisa (Graduação em Química) Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2008.

9. MARMITT, Sandro; PIROTTA Lilian V.; STÜLP, Simone. Aplicação de Fotólise direta e UV/H_2O a efluentes sintético contendo diferentes corantes alimentícios. Química Nova, Vol. 33 No. 2 p: 384-388, 2010.

10. QI, Ping;Lin Z; Li J; Wang C; Meng W; Hong H e Zhang X. Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination of rhodamine B in chili-containing products. Food Chemistry 164, p. 98-103 China; Elsevier, 2014.

11. PALIWAL, Pradeep; JETTI Srinivasa Rao; BHATEWARA Anjna; KADRE Tanuja e JAIN Shubba. DABCO – Catalyzed sysnthesis of xanthene derivatives in aqueous media. Laboratory of heterocycles, school of studies in chemistry e biochemistry Vikram University, Ujjan, Madaya-Pradesh. Índia, fev, 2013.

12. ZANONI, Maria Vanilce B.; CARNEIRO, Patrícia A. Odescarte dos corantes têxteis. Ciência Hoje, v. 29, nº 174, p. 61-64, abr, 2015.

13. METCALF ; EDDY; (Rev.) TCHOBANOGLOUS, GEORGE; BURTON, FRANKLIN L.; STENSEL, H. DAVID; Wastewater engineering: treatment and reuse. 4th ed. Boston: McGraw-Hill, p. 1819, 2003.

14. LANGLAIS, B., D. A RECKHOW, and D. R. BRINK, 1991 . Ozone in water treatment-application and engineering. American Water Works Association Research Foundation, Denver.

15. HABERL, R., URBAN, W., GEHINGER, P., SZINOVATZ, W. 1993. Oxidation of industrial wastewaters containing non-biodegradable constituents by ozone with and without 69 simultaneous irradiation. In: Proceedings of the eleventh ozone world congress, 29 August - 3 September San Francisco, USA, vol 1, p S-10-1 – S-10-12.

16. GOI, Anna*. Advanced Oxidation Process for Water Purification and Soil Remediation*. 2005. Tese (Doutorado de Filosofia em Engenharia) Tallinn University of Technology, Estônia, 2005.

17. SILVA, Cleber Florêncio da (org.), FRANCO, Paulo, SOUZA, Marcos da Cunha e, ENERAL, Débora Cristina (org.). Responsabilidade civil e penal ambiental, aspectos processuais e licenciamentos ambientais. Curitiba: Intersaberes, p. 38, v. 7, 2014.

18. CAVALCANTI, José Eduardo W. de A. *Manual de tratamento de efluentes industriais*.2. ed. São Paulo: Engenho, p. 432, 2012.

19. ROCHA, Fábio R. P. e TEIXEIRA, Leonardo S. G.. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS, 17 jun 2004.

20. GOBBI, Delton Luiz e FRIEDRICH, Maria Tereza. Atividades Experimentais de Química Analítica. Ed Berthier. Passo Fundo, RS. P. 108, 2011.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

PRODUÇÃO DE BIODIESEL E ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA EM PAPEL NO ENSINO DE QUÍMICA ORGÂNICA

BIODIESEL PRODUCTION AND PAPER CHROMATOGRAPHY IN ORGANIC CHEMISTRY TEACHING

ROCHA, Juliana Almeida [1*]; ROYO, Vanessa de Andrade [2]; MENEZES, Elytania Veiga [3]

[1,2,3] Universidade Estadual de Montes Claros (UNIMONTES), Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, Campus Universitário Professor Darcy Ribeiro, Prédio 7, Sala 206, Vila Mauriceia, cep: 39401-089, Montes Claros - MG, Brasil.
(fone: +55 38 3229 8342)

** Autor correspondente*
e-mail: juliana-57@hotmail.com

Received 29 May 2016; accepted 16 July 2016

RESUMO

O biodiesel é uma importante energia renovável que ganha destaque principalmente devido à possível redução das reservas de petróleo e dos impactos ambientais intensificados pelo uso de combustíveis fosseis. Esse biocombustível é produzido a partir de diversas matérias primas oleosas, catalisadores e alcoóis. Gera como subproduto a glicerina, que é utilizada em distintos tipos de indústrias. Diante da importância desse combustível e da necessidade de integrar o conteúdo teórico com a aplicação prática desses conhecimentos, este artigo tem como objetivo descrever um experimento que pode ser utilizado para o ensino de conteúdos como cromatografia e reação de transesterificação em disciplinas da graduação. Para produção de biodiesel foram utilizados: óleo de soja, metanol e hidróxido de potássio, e para análise em cromatografia em papel empregou-se: papel de filtro e os solventes hexano, éter etílico e ácido acético como eluentes. A viscosidade e massa especifica do óleo de soja e do biodiesel foram aferidas. Com esta aula prática os acadêmicos observaram que a reação de transesterificação alterou as propriedades físico-químicas do óleo quando ele foi convertido em biodiesel e compreenderam os princípios básicos que regem as técnicas cromatográficas e reações orgânicas.

Palavras-chave: *Biocombustível; viscosidade, Massa específica, Transesterificação*

ABSTRACT

Biodiesel is an important renewable energy that stands out mainly due to the possible reduction of oil reserves and environmental impacts intensified by the use of fossil fuels. This biofuel is produced from various oily materials, catalysts and alcohols. Generates glycerin as a byproduct, which is used in different kinds of industries. Given the importance of the fuel and the need to integrate the theoretical content with the practical application of knowledge, this article aims to describe an experiment that can be used for teaching content such as chromatography and transesterification reaction in graduation courses. For biodiesel production were used: soybean oil, methanol and potassium hydroxide, and analysis on paper chromatography was employed: filter paper and the solvents hexane, ethyl ether and acetic acid as eluants. The viscosity and specific gravity of soybean oil and biodiesel were measured. With experiments the academics observed that the transesterification reaction changes the physical-chemical properties of oil when it is converted into biodiesel and understand basic principles governing the chromatographic techniques and organic reactions.

Keywords: *Biofuel, Viscosity, Especific mass, Transesterification.*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUÇÃO

O petróleo é uma importante fonte de energia, no entanto tem-se buscado combustíveis alternativos, devido o esgotamento de reservas desse combustível fóssil, aumento da demanda energética e preocupação com problemas ambientais. Desta forma combustíveis provenientes de biomassa como o etanol e o biodiesel ganharam destaque (Ibeto *et al*., 2012; Marques *et al*., 2011).

Atualmente muitos países têm estimulado a produção e uso do biodiesel, devido ser um combustível sustentável. Esta sustentabilidade baseia-se na versatilidade de poder produzi-lo a partir de diversas matérias primas como: óleos de soja, palma, girassol, algodão, óleos utilizados no preparo de frituras, gordura de origem animal, rejeitos provenientes do refino e tratamento de efluentes, e ainda a partir de microalgas geneticamente modificadas (Meneghetti *et al*., 2013; Pereira *et al*., 2012).

O biodiesel é definido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis como combustível composto por alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, obtidos por reação de transesterificação, que pode ser combinado ao diesel de petróleo em diversas proporções para ser usado em motores de combustão interna (Brasil, 2005).

Para ser transformado em biodiesel o óleo deve passar por modificações químicas, que podem ocorrer por meio de diversos processos, como: pirólise, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, eletrocaqueamento, emulsificação com solventes como metanol, etanol ou butanol, esterificação, hidroesterificação e transesterificação (Ramos *et al*., 2011; Geris *et al*., 2007).

A reação de transesterificação é a mais utilizada na produção de biodiesel. Essa reação ocorre entre o óleo e um álcool de cadeia curta que tenha apenas uma hidroxila na estrutura química como metanol ou etanol. A reação ocorre em presença de catalisador, que pode ser de caráter: ácido, básico ou enzimático. A produção industrial do biodiesel utiliza principalmente catalisadores básicos como hidróxidos de sódio ou potássio, e o principal álcool empregado é o metanol (Meneghetti *et al*., 2013; Ramos *et al*., 2011; Umpierre e Machado, 2013).

Para a transesterificação ter um rendimento satisfatório, é necessário que o óleo e o álcool estejam em uma razão molar adequada. Teoricamente seriam necessários três mols de álcool para reagir com um mol de óleo, mas por se tratar de uma reação reversível para conseguir maior rendimento adiciona álcool em excesso, desta forma ocorre uma maior formação de ésteres (Marques *et al*., 2011) (Figura 1).

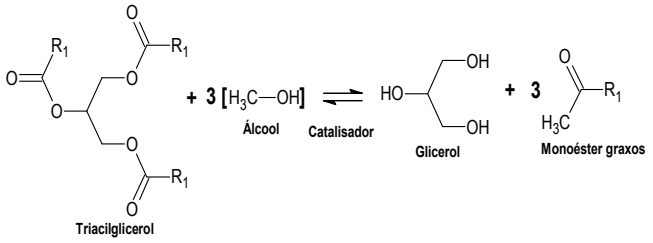


***Figura 1**. Estequiometria da reação*

Acredita-se que nesta reação com catalisador básico inicialmente ocorre formação de uma espécie reativa chamada alcóxido (álcool + catalisador alcalino), que realiza ataque nucleofílico às carbonilas dos acilglicerois, formando um intermediário tetraédrico, que se reorganiza liberando um éster e outro alcóxido, que é desprotonado regenerando a base inicial. Essa reação ocorre em todos os acilglicerois da molécula de triacilglicerol, no final da reação haverá ésteres alquilicos e glicerol (Meneghetti *et al*., 2013; Ramos *et al*., 2011).

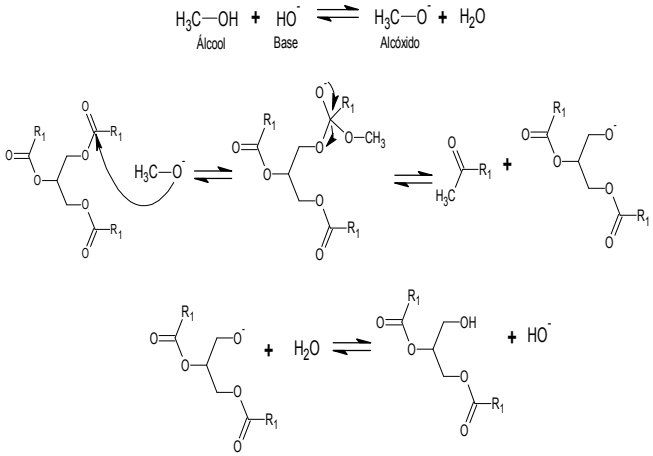


***Figura 2**. Reação de transesterificação*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

O glicerol é um subproduto da reação de transesterificação. Após passar por processos de purificação, para remover: catalisador, álcool e óleo não reagidos, água, sabões e sais, ele pode ser utilizado em diversas indústrias (cosmética, química, farmacêutica, de alimentos, têxtil, tintas, resinas e poliésteres) (Marques *et al*., 2011; Umpierre e Machado, 2013; Lopes *et al*., 2014).

Durante a produção do biodiesel é possível monitorar o progresso da reação usando técnicas cromatográficas (Geris *et al*., 2007; Ferrari *et al*., 2005; Froehner *et al*., 2007). A cromatografia é um método físico-químico de separação, em que os compostos de uma mistura interagem com uma fase móvel e uma estacionária. Os diferentes níveis de interação deles com essas duas fases determinam a migração diferencial dos analitos levando à separação deles (Degani *et al*., 1988).

Há grande variedade de fases móveis e estacionárias que podem ser utilizadas. Isso faz com que essa técnica seja muito versátil e possa ser utilizada em diversas situações. De acordo com a natureza dessas fases, modo de separação dos componentes e suporte utilizado essa técnica pode ser classificada em cromatografia em coluna ou cromatografia planar (Degani *et al*., 1988; Collins *et al*., 2006).

Na cromatografia planar a fase estacionária fica em um suporte plano e a fase móvel é sempre um líquido, que pode ser apenas um solvente ou um conjunto de solventes combinados em diferentes proporções. É um método rápido que geralmente tem menor custo do que as técnicas de cromatografia em coluna. Pode ser empregada na análise qualitativa de uma ou mais substâncias e pode auxiliar em processos de purificação de substâncias. Um parâmetro importante na cromatografia planar é o fator de retenção (Rf), esse fator é a distância ou o espaço de eluição do analito. E o que determina o Rf e uma melhor separação dos compostos é basicamente a maior ou menor afinidade entre as substâncias da mistura, com a fase estacionária e a fase móvel (Collins *et al*., 2006; Ribeiro *et al*., 2015).

Após separação cromatográfica, a identificação das substâncias incolores pode ser feita por meio do uso de reveladores. As técnicas podem ser destrutivas (revelação química) ou não (revelação física), e algumas ainda podem orientar quanto uma possível identidade do composto. Entre os diversos tipos de reveladores podem ser citados: luz ultravioleta (365 nm), anisaldeído, iodo, vanilina sulfúrica, DNFH (2,4-dinitrofenil-hidrazina), NP/PEG (2-aminoethyl diphenylborinate + polietilenoglicol), reativo de Dragendorff, cloreto férrico (Ribeiro *et al*., 2015; Barbosa *et al*., 2004; Alves *et al*., 2011).

A cromatografia em papel (CP) marcou o inicio da cromatografia planar, que ocorreu na metade do século XIX. A partir dela desenvolveram-se técnicas cromatográficas mais eficientes como a cromatografia em camada delgada, cromatografia em camada delgada de alta eficiência e a cromatografia em camada delgada de ultraeficiência (Collins, 2010). Desta forma a técnica de CP, que tem um baixo custo, por utilizar materiais simples, é uma opção para aula prática para acadêmicos de graduação sobre fundamentos da técnica de cromatografia.

MATERIAL E MÉTODOS

A aula foi realizada com acadêmicos do 6º período do curso bacharelado em Ciências biológicas com ênfase em biotecnologia, da Universidade Estadual de Montes Claros, em duas partes. Na primeira etapa realizaram-se os cálculos dos reagentes, aferiu-se a massa específica e viscosidade do óleo e procedeu-se a transesterificação e purificação do biodiesel. Na segunda etapa ocorreu a análise de cromatografia em papel, cálculo do fator de retenção (Rf) e aferição de massa específica e viscosidade do biodiesel. Foram utilizados reagentes: metanol (Dinâmica®), hidróxido de potássio (Dinâmica®), hexano (Vetec®), éter etílico (Dinâmica®), ácido acético (Anidrol®), iodo (Vetec®), papel de filtro e óleo de soja (adquirido em supermercado).

2.1. Produção do Biodiesel

Ocorreu por meio de transesterificação básica. A matéria prima foi o óleo de soja, metanol e o catalisador hidróxido de potássio. Inicialmente realizou-se o cálculo dos reagentes, na razão molar de 6 mols de álcool para 1 mol de óleo e catalisador 1,5% da massa de óleo. Inicialmente preparou-se o metóxido de potássio dissolvendo o hidróxido de potássio no metanol. Logo após verteu-se o óleo no metóxido de potássio e levou-se para aquecer sob refluxo em banho com aquecedor e agitador magnético por

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

30 minutos à 45 ºC (± 2 ºC) (Figura 3A). Após a reação transferiu-se o material para funil de separação e deixou-se em repouso para decantar a glicerina (Figura 3B). Após remoção da glicerina o biodiesel foi lavado com água destilada a ± 80 ºC e após cada lavagem a água foi testada com fenolftaleína até observar que ela não estava mais com pH básico. Para finalizar o processo o biodiesel lavado foi colocado em estufa (Nova Ética, modelo 400-4ND) a 100 ºC até desaparecer todo vestígio de água e turbidez (Ferrari *et al*., 2005; Froehner *et al*., 2007; Pierezan *et al*., 2015; Santos *et al*., 2013).

2.2. Análise de cromatografia em papel

Utilizou-se papel de filtro (10 cm X 3 cm) como suporte para corrida cromatográfica. Com auxílio de um capilar aplicou-se no papel de filtro (0,5 cm da extremidade inferior) a amostra do óleo (matéria prima) e do biodiesel (produto obtido) e colocou-se em cuba para ocorrer a eluição com a fase móvel na razão v/v: hexano: éter etílico: acido acético (80:20:1) (Figura 3C). Após eluição as placas foram reveladas em câmara com iodo PA (Figura 3D). E calcularam-se os fatores de retenção (Rf) para o óleo e para o biodiesel.

2.3. Massa específica e viscosidade

A massa especifica foi medida por picnometria a 20 ºC ± 2 ºC (Figura 3E). A viscosidade foi aferida em copo Ford a 20 ºC para o óleo de soja e a 40 ºC para o biodiesel produzido (Figura 3F). Conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz, 2008.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise de CP foi possível verificar que óleo e biodiesel percorreram diferentes distâncias na corrida cromatográfica (Figura 3G). Esse fato refletiu no valor do Rf da amostra de óleo (0,77) e do biodiesel (0,89) (Tabela 1). Com base nestes valores foi possível demonstrar para os acadêmicos que com a reação de transesterificação ocorreu redução no tamanho da molécula, pois o triacilglicerol (óleo) liberou três moléculas de ácidos graxos na forma de ésteres metílicos. Além disso esses ésteres passaram a ter características de polaridade diferenciadas, devido terem recebido em suas estruturas um radical metil proveniente do álcool (metanol). E esses fatores levaram essa duas amostras a terem polaridades distintas o que refletiu em diferentes valores de Rf em uma corrida em que utilizou o mesmo eluente para as duas amostras.

Tabela 1. *Fator de retenção, viscosidade e massa especifica aferidas para óleo e biodiesel.*

Parâmetro	Óleo de soja	Biodiesel
Fator de retenção	0,77	0,89
Viscosidade ($mm^2.s^{-1}$)	63,81	4,0
Massa específica ($g.cm^{-3}$)	0,9231	0,8901

A viscosidade e a massa específica são parâmetros determinados pelas características físico-químicas dos ácidos graxos que compõe a amostra, como tamanho das cadeias e quantidade de ligações insaturadas. A viscosidade tende a elevar-se conforme aumenta o tamanho da cadeia carbônica e reduz o número de ligações insaturadas e ainda sofre influência da temperatura a que o material está exposto. Já a massa específica aumenta conforme maior comprimento da cadeia carbônica e com a redução do número de ligações insaturadas. A presença de impurezas no biodiesel pode afetar o valor de massa específica (Yilmaz, 2011; Lôpo *et al*., 2009).

A viscosidade do óleo de soja (63,81 $mm^2.s^{-1}$) foi superior a aferida para o biodiesel (4,0 $mm^2.s^{-1}$) (Tabela 1). Um dos objetivos da transesterificação é reduzir a viscosidade do óleo para poder ser usado como combustível. Isso é importante devido alta viscosidade no combustível favorecer combustão incompleta e formação de depósitos nos injetores de combustível, e em consequência pode levar a avarias no motor (Geris *et al*., 2007). Portanto aferindo a viscosidade do óleo e do biodiesel os alunos puderam visualizar que a reação de transesterificação consegue atingir este objetivo.

A massa especifica do óleo (0,9231 $g.cm^{-3}$) e a do biodiesel (0,8901 $g.cm^{-3}$) permitem observar que a transesterificação também reduziu este parâmetro assim como ocorreu com a viscosidade (Tabela 1). Aferição de massa específica pode ser utilizada como ferramenta para monitorar a pureza do biodiesel. Pois se existirem resquícios de glicerina ou de ácidos graxos não reagidos no biodiesel devido

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

problemas no processo de purificação, haverá alteração da massa específica (Froehner *et al*., 2007).

3.1. Aplicação em aula

O ensino de ciências como a química a cada dia torna-se mais complexo. Esse fato exige do docente a capacidade de desenvolver estratégias para tornar o ensino mais atraente para os alunos, e uma das formas de conseguir isso é integrar o conhecimento teórico com algum contexto social (Freitas *et al.*, 2016). O tema biocombustíveis é constantemente abordado na mídia, portanto o experimento é atraente para o estudante, na perspectiva de se aprender como esse combustível é produzido.

Algumas técnicas cromatográficas podem ter preço elevado o que dificulta a demonstração prática delas para alunos de cursos de graduação. Assim o experimento apresentado neste trabalho é uma opção para promover o contato dos acadêmicos com os fundamentos da cromatografia, utilizando materiais simples. Ao mesmo tempo eles têm a oportunidade de presenciar uma utilidade real deste procedimento, o que facilita a compreensão da importância da técnica e da sua aplicação em várias outras atividades. Esse experimento também pode ser utilizado para iniciar o ensino de conteúdo de reações orgânicas.

Esse experimento propiciou ainda o desenvolvimento e debate de outros assuntos pertinentes à ampliação do senso crítico dos acadêmicos, como a importância de utilizar fontes energéticas renováveis, discutindo sobre outros tipos de energia sustentáveis, impacto que a produção agrícola voltada para produção de biodiesel pode trazer para fornecimento de alimentos, impactos ambientais, entre outros. Após a aula foi proposta uma atividade, em que se propuseram questões sobre os conceitos discutidos em aula. Através dessa atividade foi possível verificar que os estudantes entenderam a importância e aplicação desses conhecimentos.

CONCLUSÕES

Nesta aula foi possível associar três conteúdos de grande importância para a biotecnologia, que são a produção de biocombustíveis, introdução a reações orgânicas e a cromatografia que é um método analítico de extrema importância para várias áreas. Permitiu ainda discutir com alunos questões envolvendo biocombustíveis em geral, a importância como fonte energética, as diversas matérias primas usadas na produção, importância de buscar outras matérias primas que não representem fontes de alimentos e também questões relacionadas a cromatografia como os tipos de cromatografias, fases estacionárias e móveis, fundamentos básicos da técnica, outras análises que poderiam ser realizadas para confirmar a formação dos ésteres graxos, a importância dos métodos de identificação que são associados a cromatografia, além de iniciar à discussão sobre os mecanismos e tipos de reações orgânicas.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia. Aos alunos do curso de graduação em Ciências Biológicas – Ênfase em Biotecnologia e à Universidade Estadual de Montes Claros (UNIMONTES).

REFERÊNCIAS:

1. Alves, M. M.; Pereira, A. M. S.; Pereira, P. S.; França, S. C.; Bertoni, B. W.. *Sci Plena*, **2011**, 7, 1. Disponível em: http://www.scientiaplena.org.br/sp/article/viewFile/159/389
2. Barbosa, W. L. R.; Quignard, E.; Tavares, I. C. C.; Pinto, L. N.; Oliveira, F. Q.; Oliveira, R. M. *Revista Científica da UFPA*, **2004**, 4. Disponível em: http://www2.ufpa.br/rcientifica/didaticos_cientificos/pdf_textos/abord_fitoquimica.pdf
3. Brasil. Lei N° 11.097 de 13 de Janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da União, 13 de Janeiro de 2005. Brasília. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm
4. Collins, C. H. *Sci. Chromatographica*, **2010**, 2, 50. Disponível em: http://www.scientiachromatographica.com/arti

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

cle/537a12041ef1faac47000000
5. Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. Fundamentos de cromatografia. Editora da UNICAMP, Campinas: São Paulo, **2006**.
6. Degani, A. L. G.; Cass, Q. B.; Vieira, P. C. *Quím. Nova na Escola*, **1988**, 7. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc07/atual.pdf
7. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. *Quím. Nova*, **2005**, 28, 19. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000100004
8. Froehner, S.; Leithold, J.; Lima Júnior, L. F. *Quím. Nova*, **2007**, 30, 2016. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000800037
9. Freitas, T. L.; Da Costa, M. A.; Freitas, F. C. R. M.; Oliveira, T. F.; Moraes, L. M.; Field's, K. A. P.; Rezende, G. A. A.; Santos, R. G. *Periódico Tchê Química*, **2016**, 13, 25.
10. Geris, R.; Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M. *Quím. Nova*, **2007**, 30, 1369. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000500053
11. Ibeto, C.N.; Okoye, C.O.B.; Ofoeffule, A.U.O. *ISRN Renew Energ*, **2012**, 1. http://dx.doi.org/10.5402/2012/621518
12. Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos - 1ª Edição Digital. **2008**. Disponível em: http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=0&func=select&id=1&orderby=1&page=1
13. Lopes, A. P.; Canesin, E. A.; Suzuki, R. M.; Tonin, L. T. D.; Palioto, G. F.; Seixas, F. L. *Rev Virtual Quím*, **2014**, 6, 1564. http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20140102
14. Lôpo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R.S. *Quím. Nova*, **2009**, 32, 1596. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044
15. Marques, E. P.; Silva, V. D. da; Almeida, J. de M. S.; Costa, H. D.; Cavalcante, G. H. R.; Marques, A. L. B. *Cadernos de Pesquisa (UFMA)*, **2011**, 18, 70. Disponível em: http://www.periodicoseletronicos.ufma.br/index.php/cadernosdepesquisa/article/view/744
16. Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C.. *Rev. Virtual Quím*, **2013**, 5, 63. http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20130007
17. Pereira, C. M. P.; Hubuss, C. B.; Maciel, J. V.; Ferreira, L. R.; Del Pino, F. B.; Mesko, M. F.. *Quím Nova*, **2012**, 35, 2013. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012001000022
18. Pierezan, L.; Cabral, M. R. P.; Martins Neto, D.; Stropa, J.M.; Oliveira, L. C. S.; Scharf, D. R.; Simionatto, E.L.; Silva, R.C.L.; Simionatto, E.. *Quím. Nova*, **2015**, 38, 328. http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150018
19. Ramos, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S.. *Rev. Virtual Quím*, **2011**, 3, 385. http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20110043
20. Ribeiro, C. M. R.; Valverde, A. L.; Ribeiro, M. M. J.; Souza, T. S. G.; Fagundes, T. S. F.; Bittencourt, L. B.; Dutra, K. D. B.; Epifanio, R. A.. *Rev. Virtual Quím*, **2015**, 7, 1030. http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150056
21. Santos, R. C. R.; Vieira, R.B.; Valentini, A. *Microchem J*, **2013**, 109, 46. http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.001
22. Umpierre, A. P.; Machado, F.. *Rev. Virtual Quím*, **2013**, 5, 106. http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20130010
23. Yilmaz, N.. *Biomass Bioenerg*, **2011**, 35, 2936. http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.03.026

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

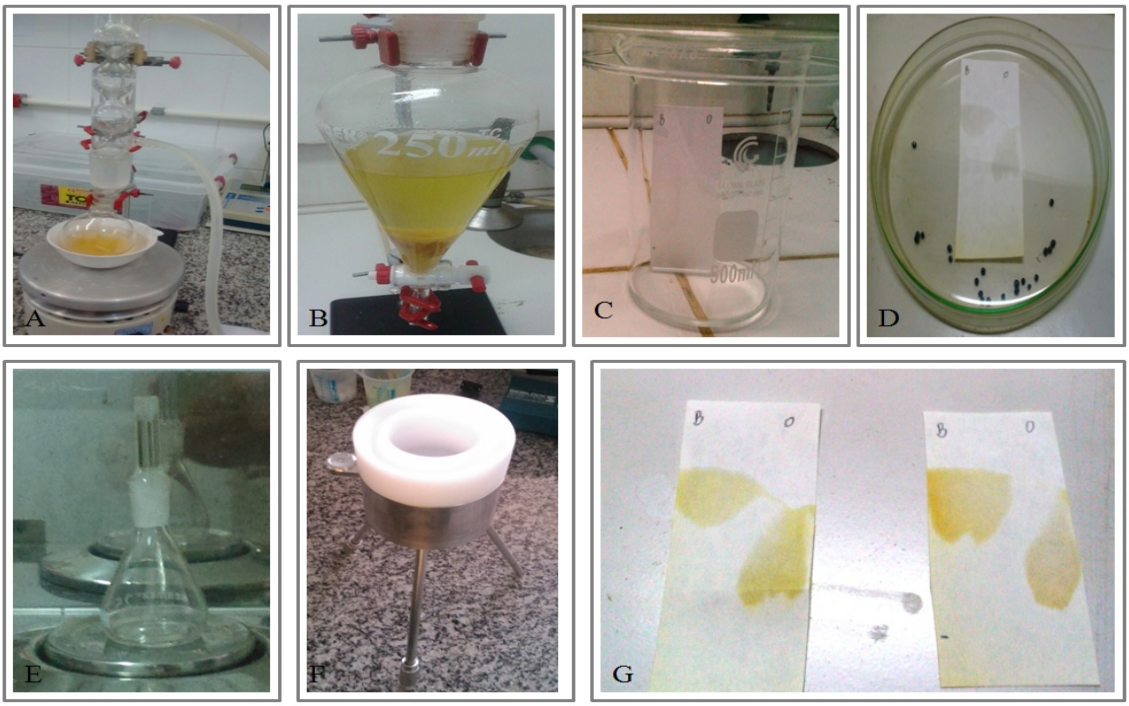


Figura 3A - G. *Fig. A – Transesterificação; Fig. B – Separação biodiesel e glicerina por decantação; Fig. C – Eluição CP das amostras óleo (à direita) e biodiesel (à esquerda); Fig. D – Revelação CP em câmara com iodo; Fig. E – Aferição massa específica; Fig. F – Aferição da viscosidade; Fig. G – CP após revelação com iodo.*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

CARACTERIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE ABATEDOURO DE BOVINOS OBJETIVANDO SEU REUSO

CHARACTERIZATION OF WASTEWATER OF CATTLE SLAUGHTERHOUSE FOR ITS REUSE

DIAS, Isabel Cristina Lopes[1*]; NUNES, Gilvanda[2]; CASTRO, Antonio Carlos Leal de[3]

[1,2] Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Tecnologia Química - DETEC, CCET-UFMA - Av. Portugueses, 1966 - Bacanga, São Luís – MA, Brasil
(fone: +55 98 3272 8255)

[3] Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Departamento de Oceanografia e Limnologia, DEOLI-UFMA
(fone: +55 98 3272 8566)

** Autor correspondente*
e-mail: ilopesdias@gmail.com

Received 13 June 2016; received in revised form 07 July 2016; accepted 10 July 2016

RESUMO

Com o maior rebanho bovino comercial do mundo, a geração de efluentes líquidos no Brasil tem crescido enormemente e o não tratamento desses resíduos afeta diretamente os corpos hídricos e solo próximos aos abatedouros. Em face à possibilidade de reutilização de águas residuárias, esta pesquisa analisou a qualidade dos efluentes líquidos gerados durante o abate de bovinos, no município de São Luís, Maranhão, Brasil, avaliando o atendimento da legislação em vigor quanto ao lançamento de efluentes, bem como quanto à possibilidade de reúso. Assim, foram feitas quatro coletas bimestrais de amostras de efluente final obtido na saída da última lagoa da estação de tratamento de efluentes de um dos abatedouros da cidade, para avaliação da sua qualidade físico-química e microbiológica. A caracterização do efluente gerado evidenciou que o mesmo não atendia aos padrões exigidos pela legislação federal vigente, não sendo, portanto, recomendado para o reúso. Alternativas de melhorias foram sugeridas, sendo que estas podem ser adotadas pelos demais abatedouros locais. Assim, este estudo representou uma contribuição ao setor de abatedouros, visando fortalecer a o sistema de fiscalização do Estado e ampliar a discussão relacionada à ausência de políticas públicas, em especial de legislações estaduais pertinentes a esse ramo agroindustrial.

Palavras-chave: matadouro, efluente, reúso.

ABSTRACT

Brazil has the largest commercial cattle herd in the world, consequently the generation of wastewaters in this country has enormously grown, and the absence of treatment of these residues directly affects water bodies and soil near slaughterhouses. Given the possibility of reusing wastewaters, this study aimed to examine the quality of wastewaters generated during the slaughter of cattle, in São Luís, State Capital of Maranhão, Brazil, evaluating the compliance of the current legislation regarding the discharge of wastewater and the possibility of reusing it. Thus, we carried out four bimonthly sample collections from the final effluent, obtained at the outlet of the last pond of the effluent treatment station of one of the slaughterhouses of São Luís, to evaluate its physicochemical and microbiological quality. The effluent evaluation showed that it did not meet the standards required by the current federal legislation; therefore, it is not recommended to be reused. Some improvement alternatives were suggested, which may be adopted by other local abattoirs. This study represented a contribution to the slaughterhouse sectors, aiming the strengthening of the state inspection system and expansion of discussions related to the absence of public policies, especially regarding state laws relevant to this agribusiness sector.

Keywords: slaughterhouse, effluent, reuse.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUÇÃO

Com o maior rebanho bovino comercial do mundo, o Brasil abateu, somente no ano de 2014, 33.906 milhões de bovinos (IBGE, 2014). Essa volumosa produção se traduz no surgimento de um número crescente de abatedouros no país, sendo um segmento de grande importância na economia brasileira, o qual, segundo Henzel e Silveira (2009), tem se desenvolvido em quase todos os municípios brasileiros.

O incremento na produção nacional das indústrias do setor de carne acarreta em preocupações relativas à conservação ambiental, uma vez que os principais impactos adversos estão relacionados com a geração de efluentes que constituem, pela sua composição, fontes de poluição e contaminação, ameaçando constantemente o ambiente e, em particular, os corpos receptores, tais como o solo e as águas subterrânea e superficial (Dias, 1999; Ferreira *et al.*, 2002). A quantidade e a complexidade das águas residuárias lançadas nos mananciais de água doce desencadeiam sérios problemas ecológicos e episódios com graves consequências para a saúde do ser humano (Nieto, 2000). Vários autores (Del Pozo *et al.*, 2000; Manios *et al.*, 2003; Salminen *et al*., 2001; Salminen; Rintala 2002) são unânimes em afirmar que as águas residuárias de abatedouros provêm de diferentes etapas dos processos de abate, tais como lavagem dos animais, sangria, esfola, limpeza das carcaças dos animais e limpeza das salas de abate. Segundo estes autores, tais efluentes contêm sangue, partículas de pele e carne, excremento, gorduras, pêlos, frações misturadas de ossos picados, limalhas, farinha de osso e vísceras.

Cordi (2008) explica que atualmente existe um grande interesse, tanto de ordem econômica quanto ambiental e social em que os despejos domésticos e industriais sejam submetidos a tratamentos adequados antes da sua disposição em corpos aquáticos. Giordano (2004) menciona que os sistemas de tratamentos de efluentes têm por objetivo fundamental atender à legislação ambiental e em alguns casos ao reúso de águas. O principal objetivo dos sistemas de tratamento no setor de abate de animais é assegurar o tratamento adequado do efluente de modo que este, ao ser lançado no ambiente, não provoque danos de ordem sanitária, estética ou ecológica (Ghandi, 2005). Deste modo, a evolução dos sistemas de tratamento de efluentes agroindustriais tem disponibilizado tecnologias eficientes para a remoção da carga orgânica (Naime & Garcia, 2005). Segundo Sousa *et al.* (2006), a utilização de lagoas de estabilização figura entre os melhores métodos de tratamento de efluentes, principalmente quando esse efluente possui o objetivo de ser reutilizado. Santos (2006), todavia, alerta sobre o gerenciamento de efluentes líquidos no setor de abatedouros, que apresenta sérias dificuldades no atendimento às questões legais na esfera ambiental, de tal modo que os efluentes finais geralmente não têm qualidade suficiente para atender os padrões e a qualidade preconizados na legislação ambiental brasileira. Assim, é preciso caracterizar os efluentes para evitar danos ambientais, demandas legais e prejuízos para a imagem da indústria junto à sociedade.

A presente pesquisa foi desenvolvida em um abatedouro de bovinos localizado no município de São Luís, Estado do Maranhão, com o objetivo de analisar a qualidade físico-química e microbiológica do efluente gerado no processo de abate, bem como avaliar o atendimento da legislação em vigor quanto ao lançamento de efluentes, analisando ainda a possibilidade de sua reutilização.

MATERIAL E MÉTODOS

O abatedouro está localizado no Km 10 da BR-135, entrada do povoado Rio Grande (2º39’32”S e 44º17’15”W), Distrito Industrial de São Luís, Estado do Maranhão (Figura 1).

O efluente final foi coletado em duplicata na saída da última lagoa da estação de tratamento de efluentes - ETE do abatedouro, para análise em triplicata dos parâmetros temperatura (T), potencial hidrogeniônico (pH), óleos e graxas (OG), sólidos em suspensão totais (SST), materiais sedimentáveis (MSD), nitrogênio amoniacal total (NAT), fósforo total (FT), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO5), coliformes termotolerantes (CT) e *Escherichia coli* (*E. coli*). Foram realizadas quatro coletas bimestrais, sendo duas em período seco (setembro e novembro) e duas em período chuvoso (janeiro e março). As amostras de efluente final foram coletadas, preservadas,

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

acondicionadas e analisadas de acordo com Standard *Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) Tabela 1.

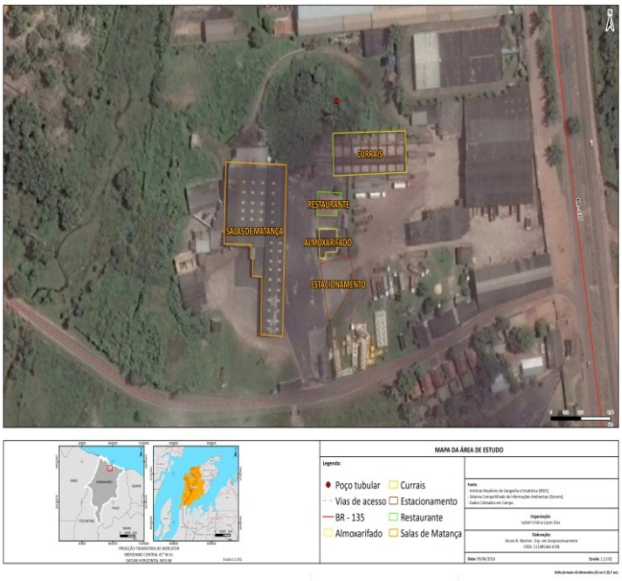


Figura 1. *Localização do abatedouro*

Tabela 1. *Metodologias analíticas e respectivos limites de quantificação dos diferentes parâmetros determinados neste trabalho*

Parâm	Unidade	Método	LQ
T	°C	SM-2550 B	--
pH	-	SM-4500 H_+ B	1-13
NAT	mg/L	SM-4500-NH_3B,D	--
FT	mg/L	SM-4500 P/B, E	0,001
DQO	mg/L	SM-5220 D	17
DBO_5	mg/L	SM-5210 B	1,0
SST	mg/L	SM-2540 D	9,2
MSD	mL/L/h	SM-2540 F	0,1
OG	mg/L	SM-5520 B	4
CT	NMP/100 mL	SM-9222 D	1
E. coli	NMP/100 mL	SM-9222 D	1

Parâm.= Parâmetro; LQ= Limite de quantificação

Os resultados das análises foram comparados aos padrões de lançamento determinados pela legislação brasileira (Brasil, 2011). Os dados foram avaliados a partir de técnicas básicas de análise exploratória e apresentados sob a forma de gráficos. Após a caracterização do efluente, o mesmo foi avaliado de acordo com os padrões de qualidade estipulados para os diferentes usos a que forem destinados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O abatedouro está em funcionamento desde o ano de 1993, porém, apenas em 1996 foi inscrito no Serviço de Inspeção Municipal (SIM). Possui uma produção mensal aproximada de três mil bovinos abatidos, com média de 120 cabeças/dia. O responsável técnico é um Médico Veterinário que cuida de vários aspectos dentro da unidade, como gerenciamento administrativo, produtivo e ambiental. A população trabalhadora consiste de 50 funcionários, todos com turno fixo e jornada diária de 6 horas (Tabela 2).

Tabela 2. *Identificação do quantitativo de trabalhadores do abatedouro de bovinos avaliado*

Área	Quantitativo
Administrativa	2
Produção	39
Manutenção	1
Serviços gerais	2
Outras	6
Total	50

A fonte de abastecimento de água é um poço tubular profundo localizado dentro dos limites do empreendimento (2°39'26"S e 44°17'12"W), com profundidade de 52 m, de onde são utilizados em torno de 66 m3/dia.

Quanto ao tratamento dos efluentes líquidos, os despejos, provenientes de todas as linhas da sala de matança, são coletados por canaletas e encaminhados para uma linha única que recebe todas as linhas da indústria após o gradeamento para retenção de sólidos grosseiros e gorduras. O efluente gerado, em média 15 m^3/dia, é transportado por meio de caminhão-pipa à ETE, localizada a, aproximadamente, 3 Km do abatedouro (Figura 2).

Figura 2. *Localização da ETE:* ***a.*** *Chegada do efluente;* ***b.*** *Lagoa anaeróbia;* ***c.*** *lagoa facultativa;* ***d.*** *Ponto de lançamento. (Fonte:*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Google Earth com adaptação dos autores)

O conjunto utilizado para tratar os efluentes (Figura 3) consistiu no sistema de lagoas de estabilização. O tratamento preliminar é feito pelo de gradeamento (realizado antes do transporte do efluente), seguido do peneiramento fino, que separa as partículas em suspensão com diâmetro acima de 10 mm, realizado logo que o efluente chega à ETE. Após o peneiramento, o efluente cai na caixa de recepção e equalização, que reúne todos os despejos.

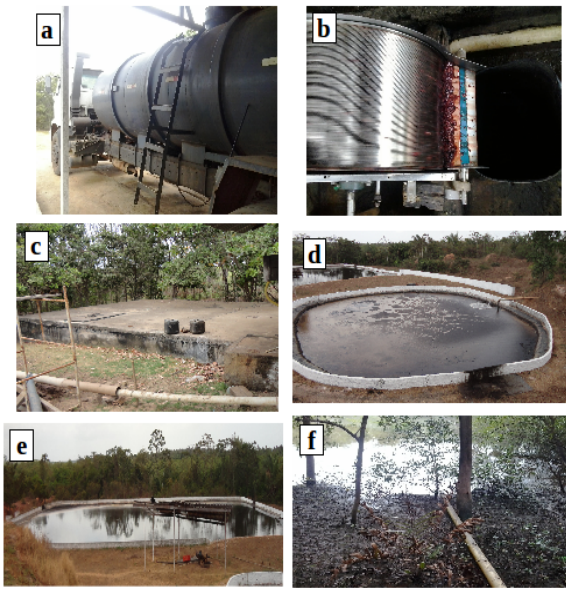


Figura 3. Caracterização da ETE do abatedouro. **a.** Caminhão utilizado para transportar o efluente; **b.** Peneiramento fino; **c.** Caixa de equalização; **d.** Lagoa anaeróbia; **e.** Lagoa facultativa; **f.** Lançamento dos efluentes.

O sistema de lagoas de estabilização consiste de uma lagoa anaeróbia, seguida de uma lagoa facultativa (Tabela 3). Após o tratamento, o efluente é lançado em um manancial superficial (Figura 3f).

Tabela 3. *Características das lagoas de estabilização da ETE do abatedouro de bovinos*

Lagoa de Estabilização	**CARACTERÍSTICAS**			
	A (m^2)	P (m)	V (m^3)	TD
Anaeróbia	85,72	3,5	300	5 dias
Facultativa	291,67	1,5	437,5	7 dias

A= área; P= profundidade; V= volume; TD= tempo de detenção.

Segundo Von Sperling (1996), os principais parâmetros de projeto das lagoas facultativas são: tempo de detenção hidráulico, taxa de aplicação superficial e profundidade. Sendo assim, as características visualizadas na Tabela 3 respeitam os parâmetros básicos de dimensionamento adotados por Von Sperling (1996) e Piveli (2003).

Na Tabela 4 são apresentados os resultados dos parâmetros analisados, destacando-se aqueles que apresentaram limites superiores aos estabelecidos para lançamento de efluentes líquidos, conforme Resolução CONAMA nº 430/2011.

Tabela 4. *Parâmetros obtidos durante monitoramento dos efluentes gerados no abatedouro*

Parâm	**SET**	**NOV**	**JAN**	**MAR**	**430/11 ***
T	25	26	26,4	28,6	<40
pH	7,5	6,9	6,8	6,4	5 a 9
OG	5	5,8	8	12	Até 50
SST	92	32	400	420	--
MSD	0,2	0,2	**8**	**8**	1
NAT	12,4	**137,7**	**43,5**	**50,4**	20
FT	11	13	17	21,6	--
DQO	205,2	510,6	1396	1810	--
DBO_5	136	460	310	460	60%**
CT	640	2000	950	730	--
E. coli	230	1450	480	530	--

Parâm.= Parâmetro; LQ= Limite de quantificação
Parâm= Parâmetro; SET=setembro; NOV=novembro; JAN=janeiro; MAR=março.
* Resolução Conama nº 430/2011.
** 60% de remoção mínima.

As médias obtidas para temperatura apresentaram padrão esperado, pois, de acordo

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

com Massé & Masse (2001) a temperatura das águas residuárias de abatedouros varia, geralmente, entre 20 e 35°C. Johns (1995) afirma que a temperatura dos efluentes dos sistemas de tratamento dos abatedouros varia significativamente por todo o mundo. Na Europa é frequentemente baixa, em contraste com os efluentes da Austrália, por exemplo, cujos valores variam entre 30 e 35°C. Em áreas subtropicais estas temperaturas podem subir, o que a princípio, pode ser vantajoso, pois, os sistemas biológicos típicos de tratamento de resíduos são mais eficientes em temperaturas em torno de 37°C. Observa-se na Figura 4 que as temperaturas do efluente líquido obtidas na presente pesquisa estão abaixo dos limites estipulados pela legislação brasileira (Brasil, 2011).

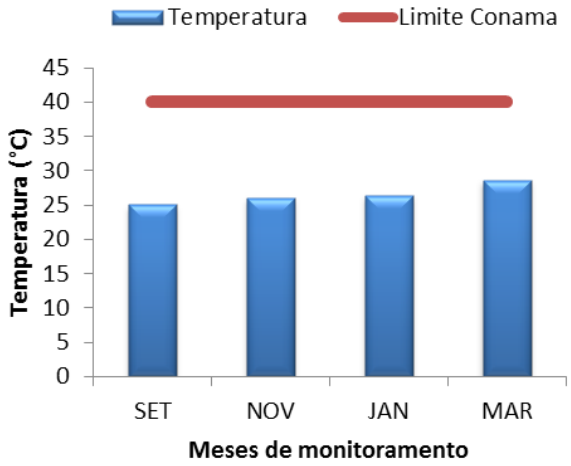


Figura 4. Valores médios de temperatura no efluente líquido do abatedouro de bovinos.

Gil (2010), caracterizando o efluente de ETE de abatedouro em Passo Fundo, RS, encontrou situação semelhante para o parâmetro temperatura. O mesmo observou Barros (2005), ao analisar águas residuárias de abatedouros no Estado de São Paulo, já que as temperaturas médias dos efluentes encontraram-se abaixo dos valores máximos estipulados pela legislação. Torkian *et al*. (2003), estudando a eficiência de sistemas de tratamento para águas residuárias de abatedouros no Irã, também identificaram efluentes de sistemas de tratamento com temperaturas semelhantes às obtidas neste estudo.

A temperatura é uma das variáveis mais importantes em processos biológicos, porque dela dependem as taxas com que se desenvolvem as reações bioquímicas que determinam a velocidade de crescimento dos micro-organismos e de utilização de substratos (Gomes, 2010). De acordo com Maciel Jr. (2000), aumentos de temperatura resultam na redução de oxigênio dissolvido e no consumo de oxigênio. Além disso, a temperatura é fator determinante na velocidade de uma série de reações que afetam os processos químicos, físicos e biológicos do meio aquático (Gleber, 2002).

Em se tratando da legislação vigente, o pH obtido neste monitoramento apresentou conformidade com nossa legislação, que recomenda valores entre 5 a 9 (Figura 5). Os valores estiveram sempre próximos de 7, indicando neutralidade. Resultados para este parâmetro foram similares àqueles obtidos em estudos realizados por autores como Caixeta *et al*. 2002; Torkian *et al*., 2003 e Barros, 2005.

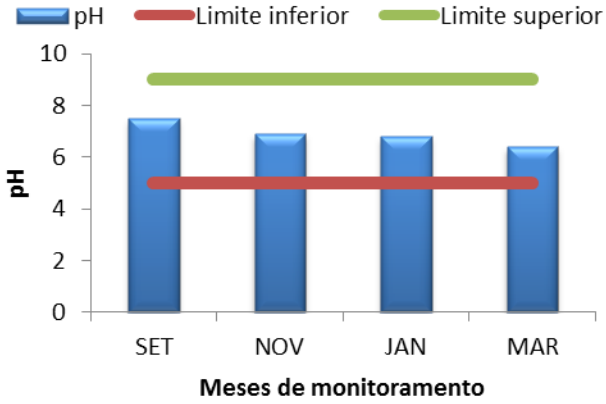


Figura 5. Valores médios de pH no efluente líquido do abatedouro de bovinos.

Segundo Libânio (2005), o pH influi no grau de solubilidade de várias substâncias, na distribuição das formas livre e ionizada de diversos compostos químicos, como também define o potencial de toxicidade de alguns elementos. Por exemplo, valores de pH muito básicos (acima de 8,0) tendem a solubilizar a amônia tóxica (NH3), metais pesados e outros sais na água, tornando-os mais biodisponíveis, e precipitar sais de carbonato. Valores de pH muito ácidos (abaixo de 6,0) tendem a aumentar a concentração de dióxido de carbono (CO2) e ácido carbônico (H2CO3) na água (Crepalli, 2007).

Quanto ao teor de óleos e graxas, apesar da variação observada, os resultados encontram-

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

se dentro de uma faixa aceitável, já que a atual legislação brasileira estabelece o limite de 50 mg/L para óleos vegetais e gorduras animais. Os resultados encontrados nesse trabalho foram bem inferiores aos encontrados por Dornelles (2009), ao avaliar o tratamento dos efluentes gerados em abatedouros do RS (média 72 mg/L). Fabbi *et al*. (2007) e Gil (2010) também obtiveram valores superiores, por ocasião do monitoramento de efluentes em abatedouros, com médias 14,4 mg/L e 13,5 mg/L, respectivamente; contudo, esses resultados não excederam o limite máximo permitido para este parâmetro. A ocorrência de óleos e gorduras em elevadas concentrações nesse tipo de efluente decorre da grande quantidade de gordura animal oriunda do processo produtivo.

Com relação aos sólidos em suspensão totais (SST), maiores variações foram observadas nos meses de janeiro e março, com nítido aumento entre o período seco e chuvoso. A literatura enumera fatores como temperatura, pressão, pluviosidade, compostos tóxicos, dentre outros, como agentes causadores dessa variabilidade nas características dos esgotos que chegam às estações para tratamento, interferindo grandemente no desempenho de uma ETE (Silva *et al*., 2005). Vale mencionar que o transporte do efluente aqui pesquisado não sofre influência da pluviosidade; portanto, não foi possível estabelecer uma relação entre este fator ambiental e as variações observadas. Acredita-se que a alta concentração seja em decorrência de sua constituição por material de origem orgânica proveniente do próprio processo produtivo e da natureza da matéria prima. Uma vez que não existe limite máximo recomendado pela atual legislação ambiental em relação ao parâmetro SST nesse tipo de efluente, não foi possível afirmar se este se encontra ou não alterado; entretanto, podem-se considerar outros limites de comparação. A Comunidade Europeia, por exemplo, considera para esta variável o limite de 150 mg/L em efluentes. A Resolução nº 128/2006 do Estado do Rio Grande do Sul preconiza o limite de 180 mg/L de SST em efluentes líquidos a serem lançados em corpos receptores. De acordo esses dois critérios, o efluente aqui analisado esteve em desacordo nos dois últimos meses de monitoramento.

A análise de materiais sedimentáveis em águas é uma das exigências da legislação ambiental para lançamento de efluentes em corpos d'água, de modo que constantes extrapolações do limite para este parâmetro podem ocasionar prejuízos ambientais, como a elevação do nível de sedimento nas águas dos rios, poluição estética (turvação das águas), perturbação à vida da fauna etc. Os valores médios encontrados no presente estudo mantiveram-se estáveis durante os meses de setembro e novembro; contudo, nos meses de janeiro e março o valor obtido foi de 8 mL/L, ultrapassando em muito o limite estabelecido pela legislação ambiental, que é 1 mL/L (Figura 6).

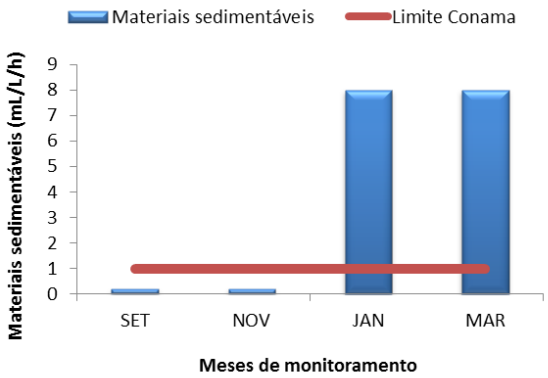


Figura 6. Valores médios de materiais sedimentáveis no efluente do abatedouro.

O processo produtivo de abate, no estabelecimento investigado, ocorre de forma sazonal, gerando quantidades diferentes de efluente a cada dia de trabalho. Isso teve influência direta na variação dos parâmetros, identificada no decorrer do monitoramento, resultando em uma certa dificuldade em se estabelecer um padrão na geração de material sedimentável. Há necessidade, portanto, de se identificar possíveis falhas operacionais, como por exemplo, a falta de uma rotina estabelecida na ETE.

Os resultados detectados no efluente do abatedouro para o nitrogênio amoniacal total mostraram-se em desacordo com a legislação nos três últimos meses de monitoramento (Figura 7). Já o fósforo total, para o qual não existem limites preconizados na legislação brasileira, apresentou valores médios com pouquíssima variação no período do monitoramento.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

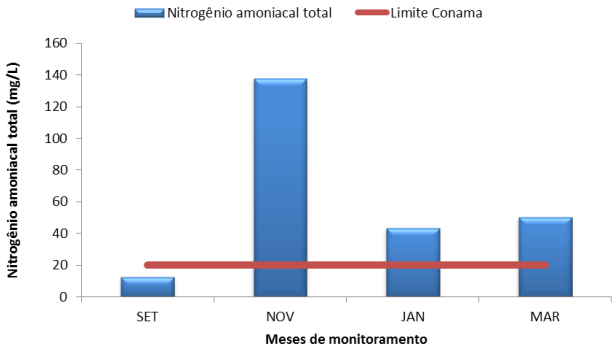


Figura 7. Valores médios de nitrogênio amoniacal total no efluente líquido do abatedouro.

Em alguns estados do país como, por exemplo, no RS, o limite máximo para P total é de 4mg/L. Com base nesta comparação, verifica-se que foram elevados os valores obtidos neste monitoramento, indicando a possibilidade de falhas no sistema de tratamento em reduzir este composto e a necessidade de melhorias na qualidade dos efluentes a serem lançados. Considerando as concentrações de nitrogênio e fósforo encontradas, é possível se depreender que os efluentes do estabelecimento em questão possuem forte potencial poluidor, o que vai ao encontro das assertivas de Salminen & Rintala (2002) e Manios *et al*. (2003), os quais afirmam que resíduos de abatedouros são geralmente definidos como um difícil substrato a ser tratado, principalmente por causa de seu típico e elevado conteúdo de proteínas e lipídios. Vale ressaltar que esses nutrientes são requeridos na maioria dos processos biológicos, têm grande contribuição para a eutrofização e floração de cianobactérias de ambientes aquáticos, sendo que em tais florações podem estar presentes espécies produtoras de toxinas fatais aos seres vivos (cianotoxinas), inclusive aos humanos (Figueiredo *et al.*, 2007).

Com relação ao parâmetro DBO, a condição de lançamento admitida pela atual legislação exige remoção mínima de 60% para lançamento de efluentes. Como o presente estudo não teve o objetivo de mensurar a eficiência do tratamento empregado na estação de tratamento, não foi possível avaliar o atendimento à legislação nesse aspecto. Contudo, considerando-se a faixa mínima estimada de DBO para efluentes brutos de abatedouros, que é de 800 mg/L (Braile; Cavalcanti, 1993), verifica-se que a ETE aqui estudada atendeu à legislação apenas nos meses de setembro e janeiro. O parâmetro DBO retrata, de uma forma indireta, o teor de matéria orgânica nos esgotos ou no corpo d'água, sendo, portanto, uma indicação do potencial do consumo de oxigênio dissolvido. A presença de um alto teor de matéria orgânica pode induzir ao completo esgotamento do oxigênio na água, provocando o desaparecimento de peixes e outras formas de vida aquática (Azzolini *et al*. 2011).

Para o parâmetro demanda química de oxigênio (DQO), cujas variações ocorreram de maneira gradativa, não existem valores máximos estabelecidos pela legislação, podendo-se adotar, para fins de comparação, algumas legislações estaduais. No caso de Minas Gerais, o valor máximo de DQO a ser lançado no efluente é de 180 mg/L, sendo as concentrações obtidas no efluente do abatedouro aqui pesquisado superiores a este parâmetro em todos os meses de monitoramento. Já no estado do Rio Grande do Sul a concentração máxima de DQO é de 400 mg/L. Considerando este limite, o efluente aqui pesquisado estaria em acordo apenas no mês de setembro. Pode-se então admitir, com base nessas comparações, que os valores para a DQO aqui encontrados foram elevados.

Tanto a DQO quanto a DBO mostraram-se elevadas no monitoramento realizado, revelando-se indicadores preocupantes já que os efluentes são despejados em corpo hídrico logo abaixo da última lagoa. Outro aspecto evidenciado foi o forte odor no entorno da ETE do abatedouro, que apesar de estar localizada na região do Distrito Industrial (fora da zona urbana), tem afetado sobremaneira quem convive nas proximidades.

Quanto aos resultados das análises microbiológicas, uma vez que não existem valores máximos de coliformes termotolerantes ou E. coli recomendados pela legislação federal, ao se traçar um comparativo com os limites de legislações estaduais, como a do Rio Grande do Sul, que estipula a concentração de 105 NMP/100 mL para coliformes termotolerantes e E. coli, verifica-se que as contagens de micro-organismos aqui verificadas foram bem inferiores. Resultados semelhantes foram encontrados por Silva *et al.* (2012) quanto aos coliformes termotolerantes, cujo número variou de 460 a 2400 NMP/100 mL em uma ETE de

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

abatedouro industrial de bovinos no Paraná e quanto à *E. coli*, que foi encontrada em todas as amostras de efluente analisadas pelos autores. Todavia, resultados bem inferiores foram obtidos por Fabbi *et al*. (2007) quanto aos Coliformes Termotolerantes em uma ETE de abatedouro industrial de suínos em Santa Catarina.

A natureza fecal e o conteúdo orgânico destes resíduos é fator que pode contribuir para acelerar o crescimento dos micro-organismos presentes nesse tipo de ETE, gerando ambiente propício aos coliformes e aumentando os picos do Número Mais Provável por mililitros nas amostras. As amplas flutuações identificadas em vários parâmetros analisados, como Coliformes Termotolerantes, *E. coli*, sólidos em suspensão totais, materiais sedimentáveis, DBO, DQO e nitrogênio amoniacal total evidenciaram a instabilidade do sistema de tratamento em manter um padrão nas concentrações de poluentes, que associadas ao forte odor percebido, evidenciam problemas operacionais na ETE.

Verificou-se ainda que não há um acompanhamento contínuo da estação, principalmente pelo fato da mesma não estar inserida na planta industrial do abatedouro. Os responsáveis pela operacionalização da estação possuem baixa capacitação profissional, inexistem medidores de vazão, controle do tempo de detenção das lagoas e monitoramento contínuo do efluente. Ressalta-se que, conforme a licença ambiental da empresa, o monitoramento deve ser feito mensalmente, porém, esta condicionante não é cumprida, pois as análises do efluente são realizadas apenas trimestralmente. Vale mencionar que o abatedouro em questão já sofreu punições por não cumprimento de exigências ambientais e sanitárias. Os resultados do presente estudo foram encaminhados ao Médico Veterinário, único responsável técnico do empreendimento, para adoção de medidas corretivas.

A caracterização do efluente tratado evidenciou seu alto potencial poluidor, não atendendo, portanto, aos padrões exigidos pela legislação federal vigente, não sendo, assim, recomendado para o reuso.

Recomenda-se que sejam adotadas algumas medidas preventivas no próprio processo produtivo, no sentido de minimizar a geração de efluentes, como a realização da coleta do máximo possível de sangue na sangria, aguardando o tempo necessário para a completa eliminação; e instalação de peneiras mais finas na entrada dos dutos que canalizam os efluentes, evitando o carreamento de sólidos com maiores diâmetros. Como medidas corretivas, sugere-se a inserção de medidores de vazão na ETE, instalação de dispositivos ou produtos para minimização de odores, capacitação dos profissionais envolvidos no manejo da estação e maior controle operacional da ETE, com fixação de cronogramas e prazos para realização das atividades operacionais (monitoramento do tempo de detenção das lagoas e retirada manual de sólidos suspensos). Sugere-se ainda que seja verificada a possibilidade de construção de uma lagoa de polimento (maturação) no final do processo, no sentido de inserir um tratamento aeróbio complementar, melhorando assim a qualidade microbiológica do efluente.

CONCLUSÕES

A qualidade dos efluentes gerados no abatedouro de bovinos avaliado pode ser considerada insatisfatória, uma vez que houve descumprimento da legislação vigente em relação a vários parâmetros analisados no presente monitoramento. Nesse sentido, o reuso do efluente tratado não é aconselhado, bem como o efluente não possui qualidade compatível com sua forma de descarte.

Este estudo representou uma contribuição ao setor de abatedouros, em especial da cidade de São Luís, MA. Em visitas a outros estabelecimentos, situações e falhas semelhantes do sistema produtivo, bem como ausências de controle operacional, de um adequado sistema de monitoramento da qualidade do efluente tratado e de medidas preventivas, também foram observadas. Isso vem evidenciar uma falha no sistema de fiscalização do Estado e a ausência de políticas públicas, em especial de legislações ambientais estaduais pertinentes a esse ramo agroindustrial.

REFERÊNCIAS

1. APHA. AWWA. WPCF. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*.21. ed. Washington, 2005.
2. AZZOLINI, J. C.; FRINHANI, E. M. D.; FABRO, L. F. Águas industriais: controle

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

físico-químico e biológico do efluente e medida da eficiência do tratamento na agroindústria. *Unoesc & Ciência – ACET*, Joaçaba, v. 2, n. 1, p. 7-18, jan./jun. 2011.
3. BARROS, L. S. S. *Estudo do potencial do impacto ambiental de águas residuárias de abatedouros avícolas e suinícolas*. 2005. 147 f. Tese (Doutorado em Medicina Veterinária) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. São Paulo, 2005.
4. BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. São Paulo: CETESB, 1993. 764 p.
5. BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. *Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011*. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama>. Acesso em 16 jan. 2011.
6. CAIXETA, C. E. T.; CAMMAROTA, M. C.; XAVIER, A. M. F. Slaughterhouse wastewater treatment: evaluation of a new three-phase separation system in a UASB recator. *Bioresource Technology*, v. 81, n. 1, p. 61-69, 2002.
7. CORDI, L.; ASSALIN, M. R.; DIEZ, M. C.; DURAN, N. Montagem, partida e operação de um sistema de lodos ativados para o tratamento de efluentes: parâmetro físico-químicos e biológicos. *Revista Engenharia Ambiental*, Espírito Santo do Pinhal, v.5, n.1, p.97-115, 2008.
8. CREPALLI, M. S. *Qualidade da água do Rio Cascavel*. 2007. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2007.
9. DEL POZO, R.; DIEZ, V.; BELTRÁN, S. Anaerobic pre-treatment of slaughterhouse wastewater using fixed-film reactors. *Bioresource Technology*, v. 71, n. 2, p. 143-149, 2000.
10. DIAS, M. C. O.; PEREIRA, M. C. B.; DIAS, P. L. F. *Manual de Impactos Ambientais*: orientações básicas sobre aspectos ambientais de atividades produtivas. Fortaleza: Banco do Nordeste, 1999. 297 p.
11. DORNELLES. F. *Análise da gestão dos tratamentos dos efluentes gerados nos abatedouros de bovinos de São Luiz Gonzaga*. 2009. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.
12. FABBI, L. M.; FRANÇA, R. G.; TOMAZELLI, I. B.;FILIPINI, T. A. Monitoramento de efluentes em agroindústrias de Chapecó, Santa Catarina. *Revista de Ciências Ambientais*, v. 1, n. 2, p. 67-82, 2007.
13. FERREIRA, I. V. L; WIECHETECK, G.; DELUQUI, K. K.; ADRIANI, M. S. Impactos ambientais de abatedouros e medidas mitigadoras. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 28., 2002, Cancun. *Anais*... Cancun: AIESA, 2002. CD-ROM.
14. FIGUEIREDO, M. C. B.; TEIXEIRA, A. S.; ARAÚJO, L. F. P.; ROSA, M. F.;PAULINO, W. D.; MOTA, S.; ARAÚJO, J. C. Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatório ambiental. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 4, p. 399–409,2007.
15. GIL, A. S. L. *Caracterização do efluente de ETE de abatedouro visando o reuso*. 2010. 77 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2010.
16. GIORDANO, Gandhi. *Tratamento e controle de efluentes industriais*. 2004. 81 p. Apostila (Efluentes Industriais). Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ.
17. GLEBER, L. *Redução de riscos de impacto ambiental na produção integrada das maçãs*. Circular técnica, n. 38, julho/2002.
18. GOMES, B. M. F. *Pré-Tratamento Físico-Químico de Efluentes Industriais de um Abatedouro de Bovinos*. 2010. 77 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2010.
19. HENZEL, M. H.; SILVEIRA, D. D. Análise de resíduos como mecanismo de auxílio à
20. redução de impactos ambientais: um estudo de caso em abatedouro. *Iberoamerican Journal of Industrial Engineering*, v.1, n. 2, p. 76-100, 2009.
21. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Anuário Agropecuário* - Brasil - 2014. Rio de Janeiro: IBGE, 2014.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

22. JOHNS, M. R. Developments in wastewater treatment in the meat processing industry: a review. *Bioresource technology*, v. 54, n. 3, p. 203-216, 1995.
23. LIBÂNIO, M. *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água*. Campinas/SP: Editora Átomo, 2005. 444 p.
24. MACIEL JR., P. *Zoneamento das águas: um instrumento de gestão dos recursos hídricos.* 1. ed. Belo Horizonte: IGAM, 2000.112 p.
25. MANIOS, T.; GAKI, E.; BANOU, S.; KLIMATHIANOU, A.; ABRAMAKIS, N.; SAKKAS, N. Closed wastewater cycle in a meat producing and processing industry. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 38, n. 4, p. 335-345, 2003.
26. MORAES, L. M.; PAULA JÚNIOR, D. R. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de resíduos da bovinocultura e da suinocultura. *Engenharia Agrícola*, v. 24, n. 2, p. 445-454, 2004.
27. MASSÉ, D. I.; MASSE, L. The effect of temperature on slaughterhouse wastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors. *Bioresource Technology*, v. 76, n.2, p. 91-98, 2001.
28. NAIME, R.; GARCIA, A. C. Utilização de enraizadas no tratamento de efluentes agroindustriais. *Estudos Tecnológicos*, v.1, p.9-20, 2005.
29. NIETO, R. Caracterização ecotoxicológica de efluentes líquidos industriais: ferramenta para ações de controle da poluição das águas. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. *Anais eletrônicos*... Porto Alegre: ABES, 2000. Disponível em: <http://www.abes-dn.org.br.htm >. Acesso em: 2 ago. 2013.
30. PIVELLI, R. P. *Tratamento de esgotos sanitários*. Maceió: Centro de Tecnologia, 2012. Disponível em: <http://www.ctec.ufal.br>. Acesso em: 26 fev 2015.
31. SALMINEN, E. A.; RINTALA, J. A. semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect of hydraulic retention time and loading. *Water Research*, v. 36, n. 13, p. 3175-3182, 2002.
32. SANTOS, H. R. *Coagulação/precipitação de efluentes de reator anaeróbio de leito expandido e de sistema de lodo ativado precedido de reator UASB, com remoção de partículas por sedimentação ou flotação*. 2006. 331 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
33. SILVA, S. V.; PEREIRA, R. A.; PIVELI, R. P.; CRISCUOLO, H. J. Monitoramento das
34. características dos esgotos como instrumento de otimização do processo de lodos ativados e suas implicações. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, n. 2, p. 46-59, 2005.
35. SILVA, E. L.; CORTEZ, D. A. G.; GONÇALVES, J. E. Estudo físico-químico e microbiológico do potencial impactante do efluente de abatedouros avícola e bovino. In: MOSTRA INTERNA DE TRABALHOS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2012, Maringá. *Anais Eletrônico*. Maringá: CESUMAR, 2012
36. SOUSA, J. T.; CEBALLOS, B. S. O.; HENRIQUE, I. N.; DANTAS, P. D.; LIMA, S. M. S. Reúso de água residuária na produção de pimentão (Capsicum annuum L.). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.10, p.89-96, 2006.
37. TORKIAN, A.; EQBALI, A.; HASHEMIAN, S. J. The effect of organic loading rate on the performance of UASB reactor treating slaughterhouse effluent. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 40, n. 1, p. 1-11, 2003.
38. VON SPERLING, M. *Princípios básicos de tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

NATURAL TREATMENT SYSTEMS FROM THE POINT OF DIDACTICS

SISTEMAS NATURAIS DE TRATAMENTO DO PONTO DA DIDÁTICA

KUPATADZE, Ketevan[1*]; KIZILÖZ, Burak[2];

[1] Faculty of Natural Science and Engineering, Ilia State University, Georgia, Tbilisi
(phone: +995 599 290905)

[3] Kocaeli Great Municipality, Water and Sewerage Administration, Turkey, Kocaeli
(phone: +9054656542)

** Corresponding author*
e-mail: ketevan_kupatadze@iliauni.edu.ge

Received 23 June 2016; received in revised form 04 July 2016; accepted 8 July 2016

RESUMO

Todas as questões relacionadas com a ecologia ambiental e, entre eles, os sistemas Naturais de tratamento, obtiveram especial importância no século 21. É muito importante começar a oferecer aulas sobre SNT, os processos químicos naturais e agentes de poluição, nas escolas e universidades. Como estudo de caso, o artigo discute a metodologia de ensino do SNT na universidade e os níveis de básicos de ensino. A metodologia é orientada na realização de alguns importantes princípios didáticos em processo de ensino, que é uma ferramenta muito eficaz para aumentar a motivação dos alunos para aprender. Para análise comparativa, será utilizada a experiência de dois países vizinhos - a Grécia e a Turquia, para entender melhor as aplicações dos SNT na realidade. No artigo, são descritos os cenários de palestras e trabalhos de laboratório que estão ocorrendo na Universidade Estadual de Ilia, nos âmbitos dos cursos: Química Ecológica e Eco-turismo. Para aumentar o nível da popularidade do SNT, será uma boa experiência organizar palestras nos locais onde os STN estão funcionando. O resultado do experimento pedagógico deixou claro que tal método de ensino da SNT afeta positivamente a motivação dos alunos e muda suas atitudes em relação a poluição ambiental.

Palavras-chave: Purificação de água; Didática do ensino NTS; Terras alagadas; História da química; Eco-turismo;

ABSTRACT

All the issues related with environmental ecology, and, among them, Natural Treatment systems, obtain particular importance now, in the 21st century. It is very important to start delivering classes on NTS, the natural chemical processes and pollution agents, at schools and universities. As a case study, the article discusses the methodology of teaching NTS at University and school levels. 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. For comparative analysis, there will be used the experience of two neighbor countries - Greece and Turkey, to better understand the NTS applications in reality. In the article, is described the scenario of lectures and laboratory work which is taking place at Ilia State University, within the scopes of the courses: Ecological Chemistry and Eco-tourism. To increase the level of the popularity of NTS, it will be good experience to organize on-site lectures at the places where NTS are functioning. The outcome of the pedagogical experiment has made it clear, that such a method of teaching of NTS affects positively on students motivation and changes their attitude towards the environmental pollution.

Keywords: Water purification; Didactics of NTS teaching; Constructed wetlands; History of chemistry; Eco-Tourism;

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUCTION

Environmental education is vital in the 21st century. It should be underlined, that future ecologists and biologists need such education, as well as those students and school-pupils who are not going to choose this profession.

Before asking the question, why for those who are not going to choose different profession, needed this kind of education, we can remember the three main goals of education that can be summarized in general terms as follows:

-The goal of personal growth, directed at stimulating students to shape their individual identity through growing experiences in the cognitive, affective and psychomotor domains.

-The goal of socialization, focused on preparing students to became responsible citizens through learning of social rules, accepting social roles and acquiring skills that are required for fruitful interactions with other people in society.

-The goal of qualification, directed at preparing students for employment in field that best suit their interests, ambition and abilities (Jong,O., Talanquer, V,. 2014).

After this, the answer is simple. We all live in a common environment and each of us should be aware of the chemical and ecological characteristics of the environment, because of our personal growth, because of future qualification, because of being responsible citizens. In other words, if we won't take care of environment at least we shouldn't damage it. When speaking about the environment we particularly single out the water, because water-soluble agents (As known, there are not absolutely insoluble substance) are forming a stable soluble form, which spread through ground (or waste) water and pollute the soil, as well as surface waters. From here they will draw in aerosol composition and then spread in the atmosphere. From there, they return back to the earth, even in the composition of the acid rain and practically a peculiar circle is formed (Sutton R., Rockett B. 2008; Vanloon G,. Duffy S. 2011). Therefore, we focus especially on the water and no less time is spent for the study of the contaminated water Natural Treatment Systems (NTS).

This article will discuss the different levels of teaching methods of NTS.

MATERIALS AND METHODS

2.1. *Finding*

Issues can be taught on three levels.

With school- pupils we are talking about those issues on scientific-popular level. They, as well as students are the part of future society and it is important to make them aware now. We are giving information to them at scientific-popular lecture format. Such lectures are held at Ilia State University in two types of projects - "The New Enlightenment" and "The Science Café". During these lectures, the most important didactic principles are such as: 1. Dosed material supply; 2. Realization the principle of comprehensibility; 3. Inter-subject links.

We shall briefly review the mentioned didactic principles.

In dosed material supply is considered the brief overview of the NTS, their types and functions review and noting what advantage has each of them in treatment process. For what kind of pollution is used the NTS types and what are their advantages compared to conventional treatment systems. In the form of scientific-popular lecture we won't discuss the current process of NTS chemical or biological mechanisms. We are not discussing the processes in the NTS of chemical or biological mechanisms in the format of popular science lecture. We are not talking about the alleged hybrid forms. Realization the principle of comprehensibility means to show presentation about NTS. It is possible to show the video inserts (or lectures) and obviously, we will prominently use slides about countries with experience. At the Ilia State University professor K.Kupatadze guide popular lectures, where she used the information of experience of the two countries - Greece and Turkey. In Georgia we don't have the experience of using NTS. On the process of popular lectures (Especially school auditorium) in order to maintain the audience's attention inter-subject links are needed. In this case, it would be better if these links will be more unexpected. Naturally we will link the lecture about water and about its treatment to the biology and we will discuss the types of water in the human body, also we will connect it to chemistry and will list those pollutants that are

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

most often found in the water. In addition, we can compare different countries by the spread of pollutants from here (again, for example, Turkey and Greece). That is, what type of pollution is prevailing in which country.

As for the so-called unexpected inter-subject links (The leading chemistry didactics recommend using such links in the process of learning and they have a special sessions dedicated to international scientific conferences) (ICCECRICE 2012,ICHSTM 2013,), the topics of the lecture can be connected with the history of chemistry or to mythology (Kupatadze K. Gverdtsiteli M. 2014). From the history of chemistry we can mention Lavoisier, who has done the analysis of water. We can also recall here Henry Cavendish, who discovered hydrogen, as well as Joseph Priestley and Carl Wilhelm Scheele, who discovered oxygen. However, very interesting fact is about the so-called monarch chemists, king Philip II of Spain and King of Georgia Vakhtang VI. Both of them were interested in chemistry. Philip II-'s had even gathered alchemical society at the royal court, which he financed very well and one area of his interest was water distillation and treatment with natural methods. In particular, he sought to purify water with rose petals (by plant) (Eamon C. 2010).

It is known that alchemists used to look for “philosophical stone” for speeding up gold transmutation process. The King Phillip II believed that “philosophical stone” was distilled, purified water. He also believed that purified water (purified with plants) was very useful for medicine as well. Paracelsus believed that “philosophical stone” was salt (NaCl), Glauber thought about another salt (Na2SO4) and only the king Philip judged in favour of the purified water. The king Phillip II used in water purification process methodology from Raymond Lully. One century before he served as alchemist in the royal court yard in England. This means that water purification methodology was known from the middle years.

Vakhtang VI reigned in Georgia in the eighteenth century, in the period when alchemy already was condemned by Robert Boyle and chemistry was announced as true science. Vakhtang wrote a book " The Book of mixing oils and making chemistry". This book is compiled by Vakhtang VI (Gathered by the King Vakhtang) and includes records of various compounds producing (methods) (Vakhtang VI, 1991). Among the methods is mentioned treatment of water by plants from different admixtures. Practically, we can assume, that the king may have meant the wetland’s plants.

Here, because we already talked about the example of Turkey, we can talk about Sultan Mehmet II (1453), who was interested in the metal alloys and he ordered to make cannon with a new method. Although we don’t have information about his interest in the water, but it is still a good example in order to catch the audience's attention.

From mythology also can be given good examples. With water and hydrolyse is connected Hydra the daughter of Echidna and Tyfony, which was killed by Heracles. Limned were a type of Naiad. They lived in natural wetlands and caring about it. Their parents were river or lake gods.

It will be more effective to give information with a similar method on the popular level by field excursions on the place of natural treatment systems. It’s very good opportunity in countries with experience. For example Kocaeli water and Sewerage administration (Turkey) has a good opportunity to arrange a similar educational excursions. In addition, on this kind of excursions it’s possible to compare two types of treatment systems. For example, comparison of the natural treatment system in the village Balchik to modular system in the village Validekopru or to other different modular systems. Balchik village is to north of Gebze, it is surrounded by organized industrial zones and factories. This means that water purification process for the places like this is very important as well as spreading information about this among school students. Plant information is: plant is established over an area of 7,500m2. It serves a population of 3000people. Its average flow is 400m3/day. Treatment process in the plant is carried out with natural plants taken from straws. Horizontal subsurface runoff system at the 1st stage: 3 filled pond beds 15X45X0,8(m). Vertical subsurface runoff system at the 2st stage: 4 filled pond beds 25X30X0,8(m).

It is also possible arrange a separate study trip in Gebze waste water treatment centre. Gebze Wastewater Treatment Plant was built in order to eliminate carbon, nitrogen and

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

phosphorus from the Biological Oxygen Demand (BOD5). Plant treatment process is formed by Extended Aeration Biological Wastewater Treatment which is based on disruption of organic materials in wastewater by microorganisms, as defined physical treatment, the removal of phosphorus and activated sludge system (Assessment study (Turkish part), 2015).

We use different methodology for introductory course students. In Ilia State University these types of courses are undergone by first year students, who haven't chosen the specialty yet. The course is also taught on popular level but using more scientific principles.

The name of the course is: „Water – The basis of life" and the following topics are discussed: Water in the history of chemistry; Chemical composition, structure and fanctions of water; Types of water in human body; Water as a solvent; Water pollution with heavy metals; Water pollution with organic pollutants; Acid rains; Treatment polluted water with constructed wetlands; Water circulation; Ocean water chemical composition;

Also there exists the second course "From alchemistry to 21st century", where three lectures are dedicated to water poluttion and natural treatment systems.

In the introductory course we discuss pollutant agent as well as types of natural treatment systems (in the case focus is made on constructed wetlands) and treatment process mechanisms (Sylaios G. 2014, Kiziloz B., Kupatadze K. 2015).

To the students of biology and ecology specialization noted issues are tought using slightly different angle and different methods. The course is tought with the methodology based on inquiry-based learning and methods which use strategy of "Big ideas" (Jong,O., Talanquer, V,. 2014). Two main categories of big ideas are distinguished-contextual big idea (general, specific) and conceptual big idea (of chemistry; about chemistry). As specific contextual big idea to the students are offered water. As conceptual big idea and as one of the research areas are offered water pollutions and treated process by constructed wetlands.

Exactly in this context we can discuss natural processes (Table 1) running in the constructed wetlands (wetland vegetation, soil, microbial activity) within a more controlled environment in order to remove pollutants. The main removal mechanisms can be divided in abiotic (physical and chemical) and biotic (biological) processes. The abiotic processes that are responsible for removing pollutants in a constructed wetland are:

- Settling and sedimentation, which contribute to particulate matter and suspended solids removal
- Adsorption and absorption, which take place on the surfaces of plants, substrate, sediments, and litter and result in short-term retention or long-term immobilization of contaminants;
- Chemical xidation/reduction/precipitation, where influent metals convert to an insoluble solid form and are immobilized when water comes in contact with the substrate and litter;
- Photodegradation, oxidation and degradation of compounds in the presence of sunlight
- Volatilization - which occurs when volatile compounds partition to the gaseous state

Respectively, the biotic processes are:

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

During the same courses students bring water from different regions of Georgia (mainly from where they are from) and analyze in the laboratory. Following analysis are conducted: 1.Determination of general hardness; 2.Determination of general acidity;

3.Determination of general alkalinity;
4.Determination of aluminum and heavy metals;
5. Determination of nitrates and nitrites content.

With the ranking method occurs detection of the most polluted regions water, as a result students in groups discuss which type of constructed wetlands (or it's hybrid form, with other natural treatment system) will remove more effectively above mentioned pollutants. From known three levels of water treatment on which level can we use any of the types of constructed wetlands. If the underground waters are polluted, then why free water surface wetlands are more effective and etc. and what is the meaning of sludge and how is it treated afterwards and used. Where or how can be used treated water.

Also one elective course exists "The field hydrobiology and ecological chemistry", where water pollution and its treatment with natural treatment systems means has dedicated a little more time and directly mechanisms of action are discussed with details. E.g. during the course, on the example of Greece, composition of two types of constructed wetlands and their comparison are being discussed - One is a free water surface (FWS) wetland system located in Pompia, Crete, south Greece, and the other one is a vertical subsurface flow (VSF) wetland system located in Gomati, Chalkidiki, north Greece (Tsihrintzis V. A., Akratos C. S., 2007).

Also the students discuss what influence can have water temperature, plant cover, pH and etc. on the effectiveness of the constructed wetlands. (Kotti I., Gikas G. D. 2010).

In scope of this course students will be gathering information about present conditions of wastewater treatment levels in Georgia. Untreated municipal wastewater is responsible for 67% of all surface water pollution. Industrial sectors strongly affecting surface water quality are: mining, oil production and food production. Other sources are: unsanitary landfills, illegal dumpsites and agricultural activities. Georgian rivers are mainly polluted with nitrogen or sometimes with heavy metals (River Mashavera, Bolnisi Region; River Kvirila, near Chiatura and Zestafoni) and rivers of the Black Sea in Adjara Regions are polluted with oil products. The main sources of polluting surface waters in Georgia are water supply and sewerage system, heat power engineering and industry.

The main pollutant for surface waters is communal sector (sewerage of towns and populated areas).Untreated municipal wastewater discharges into the rivers, and diffuse pollution from agricultural lands are considered as the main sources of ammonia and nitrite pollution in Georgia's rivers. In addition, legal and illegal landfills which are often located at river banks are significant polluters of rivers. The liquid substance which arises from the degradation of wastes, leachate, is highly toxic to aquatic life. It contains high levels of nutrients and heavy metals, and, depending on the type of wastes disposed of at the landfill may contain significant quantities of other hazardous compounds (Assessment study- Georgian part. 2015).

In scope of this course students also will gather information about natural wetlands in Georgia. They try to discuss the types of natural wetland and to find the ones similar to the constructed wetlands. In other words, according to water analyses, which are already made by them in the laboratory, they will try to discuss which type of wetlands is more effective for the removal of existing pollutant agents.

Among natural wetlands in Georgia there are considered the wetlands from Kolkheti Valley: Anaklia, Churia, Nabada, Malthakva, Pichora, Imnati, Grigoleti. From Javakheti Highlands there are considered the wetlands characterized with the following plants: Caricetum diandrae purum, Caricetum inflatae calliergonelosum, Scolochloetum festucaceae equisetosum heleocharis, Scolochloetum festucaciae purum.

It is nessesary take in notice that wetlands (natural and constructed as well) are including in the world Tourist Route. Students of tourism management specialty undergo mandatory course "Eco-tourism". The main aim of the course is to introduce to students main directions in Eco-tourism (Laarman, J. G. Perdue, R. R. 1989).

Types of Eco-tourism include scientific tourism, nature history tourism, adventure tourism, travel on protected areas. In the listed types of Eco-tourism it is possible to consider local natural treatment system routs and giving tourists very interesting information. That's why, in one lecture of this course is discussed natural treatment system varieties, among this focus is on constructed wetlands and its types. Here, naturally, students (future employees of tourism sphere) are given only general information and

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

they should only know what type of area is needed for treatment system and with what design is it made.

Including zoos in tourist route will also be very good, as the world experience shows, that constructed wetlands are effectively used in zoos.

Here is another priority, it is also a habitat for wetlands birds. Also, in tourist routs can be included those protected areas, where constructed wetlands exists and on its example introduce visitors habitual plants of wetland, talk about treatment works conducted by them.

Inclusion of constructed wetlands places will be important for ecology, environment, as more people will get to know about them and will see themselves these types of places, will learn also how economically profitable are these types of treatment systems. Development of tourism will in turn benefit economy.

We don't have the experience of using constructed wetlands in Georgia and spreading information about them gains double significance. Consequently, in Ilia State University students are given information on three methodological levels discussed above.

RESULTS AND DISCUSSION:

At the end of the term we had offered an anonymous questionnaire to the students. Students from two introductory courses and from "Eco-Tourism" had participated in this opinion research (about 600 students). The questionnaire contained following questions (the test is anonymous and student names are unknown, they are requested to be as honest as possible): see Table 2.

The answers of students are following: (See in the Table 3 and 4)

According the student's survey, most of them are familiar with water pollution problem but information about Natural Treatment System is totally new. This information was received from lectures. The majority of students think that the gained knowledge will be useful for them as a non-chemist. As a non-chemists they will be able partly prevent water pollution. All 600 students agree that natural treatment systems are much more effective and cheap for small settlements. They do not damage environment, but needs large area of land. After lectures students can recognize the most widespread pollutant agent and the possibility of their removal with natural methods. Most students would be visiting area with natural treatment system.

Tourism management students answered additionally two questions and according answers is clear, they would like to see natural treatment systems among the touristic routes because in that way people get additional information about environmental pollutions and maybe in the future will care about it. Also this will be useful for economy of country.

CONCLUSIONS:

The data of deductive experiment revealed, that most of the students didn't know about natural treatment systems. After completion of the course, they received information and formed certain idea about priority of these types of systems. The aim of the works conducted by us was exactly this: spreading information in tomorrow country society.

Apart from that, the methodology used in teaching gives effective results.

Here, must be noted, that survey was made with the students of two introductory course and eco-tourism. We have not conducted survey with students of biology and ecology, as they are taught the subject more deeply, in the regime of researches and discussions and the results are present with the presentations and works conducted by them.

ACKNOWLEDGMENTS:

An initial version of this paper has been presented (By K. Kupatadze and B. Kizilöz) in the WASTEnet Program Conference, "Sustainable Solutions to Wastewater Management: Maximizing the Impact of Territorial Co-operation", Kavala, Greece, June 19-21, 2015.

REFERENCES:

1. Jong,O. ,Talanquer,V,. ECRICE https://www.jyu.fi/kemia/en/research/ecrice; **2014**

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

2. Sutton R., Rockett B. “Chemistry for the Life Sciences”. Taylor&Francis Group. **2008.** Pp.78-82.
3. Vanloong, G,. Duffy,S. “Environmetal Chemistry: A global perspective”. Oxford University Press. **2011.** Pp. 9-11.
4. ICCECRICE**2012** http://www.yesmeet.com/congressi/iccecrice2012.org/www.iccecrice2012.org/en/privacy.php.html
5. ICHSTM **2013** http://www.ichstm2013.com/
6. Kupatadze K., Gverdtsiteli M. “ History of chemistry and scientific tourism as a means to increase students motivation to learn chemistry”. Tchê-Quimica, Vol. 11, No. 22, **2014**. pp. 24-33.
7. Eamon C., “Masters of Fire: Italian Alchemists in the Court of Philip II”. Chymia:Science and Nature in Medieval and Early Modern Europe. Cambridge Scholars Publishing. **2010**. pp. 138-156.
8. Vakhtang VI. “The Book of mixing oils and making chemistry”. Printing house of Tbilisi University. **1991**. pp.110-112.
9. Assessment study on NTS for wastewater management of rural communities (Turkish part) Press of Ilia State University (translation in Georgian). **2015**. pp.103-110. **http://media.wix.com/ugd/d77469_9159300032564d39a773af01c1243acd.pdf**
10. Sylaios G., “Educational Material”. Press of Ilia State University (translation in Georgian). **2014**. Pp.6-10. http://media.wix.com/ugd/d77469_c799a8cc7e9e48e7aef82adb96d49c9a.pdf
11. Kizilöz B., Kupatadze K. “The Impact of "Wastenet project" on the ecology of Turkey and Georgia”. Tchê-Quimica, Vol. 12, No. 23, **2015**. pp. 39-47.
12. Tsihrintzis V. A., Akratos C. S., Gikas G. D., Karamouzis D. and Angelakis A. N. “Performance and Cost Comparison of a FWS and a VSF Constructed Wetland System” Environmental Technology, Vol.28, No.6, **2007**. pp. 621-628.
13. Kotti I., Gikas G. D. and Tsihrintzis V. A. “Effect of operational and design parameters on removal efficiency of pilot-scale FWS constructed wetlands and comparison with HSF systems”. Journal Ecological Engineering. No. 36. **2010**. pp.862–875.
14. Assessment study on NTS for wastewater management of rural communities (Georgian part), Press of Ilia State University (translation in Georgian). 2015.Pp.43-51. http://media.wix.com/ugd/d77469_9159300032564d39a773af01c1243acd.pdf
15. Laarman, J. G. and Perdue, R. R. “Tropical science and tourism”, Annals of Tourism Research Vol.16, No.2, 1989. pp.205.

Table 1. *Removal mechanisms of certain contaminants*

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

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Table 2. *The questionnaire*

Questions
Have you heard new information about water pollution?
Have you heard before about natural treatment systems?
Do you think, the knowledge gained will be useful for you, as a non-chemist?
What is your opinion about natural and traditional water treatment systems? Which one is more effective in action and adopted to the environment? Why?
Have you formed an idea about water pollutants and the possibility of their removal with natural methods?
If you had a possibility, would you visit constructed wetland of other types of natural treatment system?
To tourism management students also question was asked:
Do you consider as useful inclosure of natural treatment systems in touristic routs?

Table 3. *Answers of students*

Questions	**Answers**			
	Yes	No	Partially	Other:
Have you heard new information about water pollution?	400	20	150	30; Most respondent wrote, that they knew about the issue, though learned more deeply
Have you heard before about natural treatment systems?	0	572	28	0
Do you think, the knowledge gained will be useful for you, as a non-chemist?	470	30	100	0
What is your opinion about natural and traditional water treatment systems? Which one is more effective in action and adopted to the environment? Why?	600			All 600 answers were that natural treatment systems are much more effective and cheap for small settlements Doesn't damage environment, but needs large area of land;
Have you formed an idea about water pollutants and the possibility of their removal with natural methods?	575	0	25	0
If you had a possibility, would you visit constructed wetland of other types of natural treatment system?	501	80	19	0

Table 4. *Answers of students*

To tourism management students also question was asked:	**Answers**
For what will be useful inclosure of natural treatment systems in touristic routs?	For environm. 400
	For economy 100
	For informing tourists 100
	Other: 0
Do you consider as useful inclosure of natural treatment systems in touristic routes?	Yes-580
	No-9
	Partially-11
	Other: 0

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA PARA DETERMINAÇÃO DE AMOXICILINA EM CÁPSULAS

DEVELOPMENT AND VALIDATION OF A HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC) ANALYTICAL METHOD FOR DETERMINATION OF AMOXICILLIN IN CAPSULES

IGLIN, Tiago Hickman[1], FACHEL, Flávia Nathiely Silveira[1]; GUWZINSKI, Amanda Gonçalves[1], SILVEIRA, Airton Monza da[1], ALBANO, Filipe* de Medeiros[2], FUNCK, José Aparício Brittes[1]

[1] Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Laboratório Analítico de Insumos Farmacêuticos - LAIF, Av Ipiranga, 6681, prédio 93A sala 104, cep 90619-900, Porto Alegre – RS, Brasil (fone: +55 51 3320-3551, fax 51 3320-3883)

[2] Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Engenharia de Produção Av Ipiranga, 6681, prédio 30, cep 90619-900, Porto Alegre – RS, Brasil (fone: +55 51 3320-3551)

** Autor correspondente*
e-mail: filipe.albano@pucrs.br

Received 26 April 2016; received in revised form 27 June 2016; accepted 27 June 2016

RESUMO

A amoxicilina, substância relacionada com a penicilina semissintética, tem sido amplamente utilizada pela população para tratar infecções causadas por diferentes microrganismos, entretanto os relatos de métodos apropriados para a determinação quantitativa e indicativa de estabilidade de formulações contento esta substância são raros. Devido à falta de estudos sobre a degradação forçada desta substância e diante da necessidade de monitoramento da qualidade desse tipo de formulação, foi proposto e validado um método indicativo de estabilidade para a determinação do conteúdo de amoxicilina em cápsulas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE, para o controle de qualidade de cápsulas de amoxicilina, possibilitando a disponibilização de informações úteis quanto às características desse tipo de formulação e de estabilidade da mesma. O método foi validado para os parâmetros linearidade, especificidade, exatidão, precisão e robustez. Além disso, foi observado que o método apresenta uma adequada estabilidade necessária à utilização do método.

Palavras-chave: amoxicilina, CLAE, validação de método.

ABSTRACT

Amoxicillin, substance related to semisynthetic penicillin, has been widely used to treat infections caused by various microorganisms, however reports of suitable methods for the quantitative determination and indicative of stability of formulations containing this substance are rare. Due to lack of studies on the forced degradation of the substance and on the need to monitor the quality of this type of formulation, was proposed and validated a method for the determination of amoxicillin content in capsules by high-performance liquid chromatography - HPLC for the quality control of amoxicillin capsules, allowing the provision of useful information about the characteristics of this type of formulation and its stability. The method was validated for parameters of linearity, specificity, accuracy, precision and robustness.

Keywords: amoxicillin capsules; HPLC; validation method.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUÇÃO

Os agentes antimicrobianos podem ser referidos como um dos mais evidentes exemplos de evolução da medicina moderna. Diversas doenças infecciosas que até então eram consideradas incuráveis ou até mesmo letais, atualmente, são passíveis de tratamento e até mesmo cura devido à existência dos mesmos (Katzung, 2010).

Antibióticos são compostos naturais ou sintéticos bacteriostáticos, que atuam inibindo o crescimento, ou bactericidas, que causam a morte das bactérias. Dentre as classes de antibióticos existentes destaca-se a dos beta-lactâmicos, assim denominada em função da presença de um anel lactâmico (Katzung, 2010). Estes antibióticos atuam através da inibição da síntese de peptideoglicano, um importante componente para a inte¬gridade da estrutura da parede celular das bactérias (Guimarães *et al.*, 2010).

As penicilinas são antibióticos betalactâmicos cuja estrutura química é constituída por um anel tiazolidílico fixado a um anel betalactâmico, responsável por transportar um grupo amino secundário, podendo haver neste a ligação de substituintes. Essa ligação e o tipo de substituinte são responsáveis por distribuir as penicilinas em três grupos (as penicilinas, as penicilinas antiestafilocócicas e as penicilinas de espectro ampliado) (Katzung, 2010; Guimarães *et al.*, 2010; Miguel *et al.*, 2013; Brunton *et al.*, 2012).

A amoxicilina (Figura1) pertence ao grupo das penicilinas de espectro ampliado e trata-se de uma ampicilina semissintética susceptível à penicilase. Por apresentar concentrações plasmáticas 2 a 2,5 vezes maiores que a da ampicilina e não ter sua absorção interferida na presença de alimentos, a amoxicilina foi projetada para o uso oral. O mecanismo de ação da amoxicilina é através da inibição da produção de proteínas da parede celular bacteriana, afetando, de modo geral, a síntese de componentes dos peptídeoglicanos da parede celular e com isso causando a lise osmótica (Brunton *et al.*, 2013).

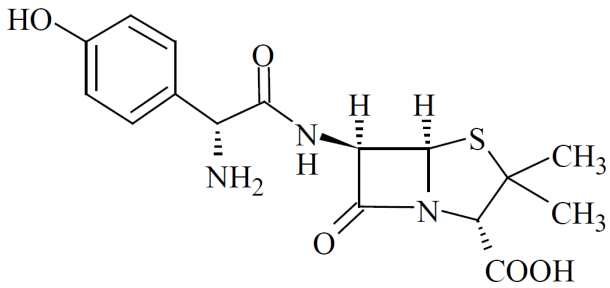


Figura 1. *Estrutura química da amoxicilina*

Apesar de a amoxicilina fazer parte de diversas monografias farmacopeicas e possuir métodos analíticos distintos para sua determinação (FB, 2010; USP, 2012; BP, 2013; EP, 2011; JP, 2013), a realização de testes de degradação forçada é pouco abordada.

Para o desenvolvimento de um método analítico a garantia da qualidade dos resultados obtidos é de fundamental importância. Segundo a RE nº 899 de 29 de maio de 2003 da ANVISA, a validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método desenvolvido cumpra as exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Para tanto, a metodologia deve atender a critérios pré-definidos de especificidade, robustez, linearidade, precisão e exatidão, adequadas à análise (ANVISA, 2003; INMETRO, 2003; HUBER, 2007; ALBANO & RAYA-RODRIGUEZ, 2015).

Neste contexto, e considerando que a amoxicilina é um fármaco amplamente utilizado pela população, este trabalho objetiva desenvolver e validar método indicativo de estabilidade, por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), para o controle de qualidade de cápsulas de amoxicilina e disponibilizar informações úteis quanto às características de estabilidade da mesma.

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

2.1.1 Amostras, Padrão e Reagentes

Foram utilizadas como amostra cápsulas de amoxicilina 500 mg e como padrão amoxicilina USP com 86,4% de pureza. Utilizou-se água ultrapura Milli-Q® da Millipore

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Corporation®. Foram utilizados acetonitrila grau CLAE, adquirida da Sigma-Aldrich; hidróxido de potássio e hidróxido de sódio adquiridos da J.T Baker; fosfato de potássio monobásico, ácido clorídrico 30 % e peróxido de hidrogênio 30 % adquiridos da Merck.

Foi realizado o peso médio de uma amostragem de 20 cápsulas da amostra. Para o preparo da amostra foi pesado o equivalente a um peso médio, sendo diluído em tampão fosfato de potássio 50 mM pH 5,0 até a concentração estimada de 500 µg/mL. Soluções estoque de amoxicilina padrão foram preparadas, individualmente, de quantidade apropriada em tampão fosfato de potássio 50 mM pH 5,0 de forma a obter solução contendo 1,0 mg/mL.

2.2. Equipamentos e Condições Cromatográficas

As análises foram realizadas utilizando cromatógrafo em fase líquida Shimadzu Corporation da série LC-20AT, com bomba quaternária, forno para controle de temperatura, detector de arranjo de fotodiodos (DAD) e autoamostrador. Utilizou-se coluna C18 Zorbax Eclipse Plus Agilent Technologies® (250 x 4,6 mm d.i., 5 µm) mantida a temperatura ambiente.

A aquisição e a análise dos dados foram efetuadas pelo programa LC solution Version 1.25. A eluição do método foi realizada por gradiente, a fase móvel foi constituída de tampão fosfato de potássio 50 mM pH 5,0:acetonitrila (98:2; v/v) durante 6 minutos, após, gradiente linear por 29 minutos ate a proporção tampão fosfato de potássio 50mM pH 5,0:acetonitrila (75:25; v/v). O fluxo foi de 1,5 mL/min e o detector de DAD foi ajustado em 230 nm. Para os estudos de fotólise, foi utilizada câmara de fotoestabilidade da ATLAS (modelo Suntest CPS +), equipada com lâmpada de xenônio, filtro special window glass (310 nm cut-on) e filtro solar ID65 (320 nm cut-on). Para avaliação da estabilidade frente a diferentes temperaturas foi utilizado estufa ODONTOBRAS 1.5.

2.3. Validação do Método

O método desenvolvido foi validado nos parâmetros de especificidade, linearidade, precisão, exatidão e robustez de acordo com as normas vigentes (BRASIL, 2003; ICH, 2005; F.BRAS., 2010).

2.3.1 Especificidade

A especificidade do método foi estabelecida pela determinação da pureza dos picos cromatográficos utilizando detector de arranjo de fotodiodos em testes de degradação forçada.

Os estudos de degradação forçada da amoxicilina foram realizados a partir da solução da amostra 1,0 mg/mL ou 0,5 mg/mL, dependendo do ensaio. Para os ensaios de hidrólise catalisada por ácido ou base e para avaliação do efeito da temperatura em água, foram preparadas na concentração 1,0 mg/mL de amoxicilina. Após o período de estresse as soluções foram neutralizadas, quando necessário, e diluídas em tampão fosfato, utilizado na fase móvel, até a concentração de 500 µg/mL e analisadas pelo método proposto. Para o ensaio de oxidação a amostra foi preparada na concentração de 500 µg/mL em água:metanol (90:10; v/v). No ensaio de fotólise a amostra foi preparada na concentração final de 500 µg/mL sendo utilizada água como diluente. Para cada condição foram preparados uma amostra e um branco, este último, consistiu de todos os reagentes menos a amostra. Amostras não degradadas também foram preparadas na concentração de 500 µg/mL e analisadas no tempo zero. Todas as soluções foram mantidas ao abrigo da luz e à temperatura ambiente (20-25°C), exceto as expostas à luz e à temperatura, respectivamente.

As condições de estresse utilizadas estão descritas a seguir.

Estudos hidrolíticos: Soluções de amoxicilina foram expostas ao HCl 0,1 M à temperatura ambiente durante duas horas. Os estudos em condições alcalinas foram realizados à temperatura ambiente em NaOH 0,005 M durante vinte horas.

Estudos de temperatura: Para avaliar os efeitos da temperatura, soluções da substância ativa em água foram expostas à temperatura de 80 °C durante duas horas.

Estudos oxidativos: Soluções de amoxicilina em H_2O_2 0,01% foram mantidas à temperatura ambiente durante 15 minutos.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Estudos fotolíticos: Esses estudos foram realizados em câmara de fotólise equipada com lâmpada de xenônio, filtro special window glass e filtro solar ID65, equivalente ao padrão de luz indireta de interiores, com exposição entre 320 e 780 nm. Soluções de amoxicilina 0,5 mg/mL, acondicionadas em frascos de 10 mL, foram colocados na câmara de fotoestabilidade mantida a 25 °C e irradiadas com 250 W/m² durante 72 horas. Amostras protegidas da luz também foram colocadas na câmara no intuito de avaliar possíveis efeitos desta sobre a mesma.

2.3.2 Linearidade

A linearidade do método foi avaliada no intervalo de 404,29 a 605,22 µg/mL, através de três curvas padrão, com cinco diferentes concentrações. A curva padrão foi realizada em três dias diferentes. Com as áreas médias dos cromatogramas obtidos nos diferentes dias, foi construído um gráfico, plotando-se os resultados das áreas versus concentração. Foi calculado o coeficiente de correlação e a equação da reta. A linearidade do método foi verificada pela análise de variância (ANOVA), com 95% de confiança (alpha 0,05).

2.3.3 Precisão

A repetibilidade foi avaliada utilizando seis amostras na concentração de supostamente 500 µg/mL. Para analisar a precisão intermediária foram executados dois testes, utilizando seis amostras cada, com operadores diferentes (n=12). Os resultados dos estudos de precisão foram expressos em termos de desvio padrão relativo (DPR).

2.3.4 Exatidão

Utilizou-se o teste de recuperação para avaliar a exatidão do método. Assim, soluções contendo 410 µg/mL de amoxicilina foram adicionadas de quantidades conhecidas da solução padrão, em três diferentes concentrações, no intervalo entre 92 a 112% da concentração trabalho. Foram preparadas quatro amostras de amoxicilina cápsulas e a estas soluções, com exceção de uma denominada amostra não adicionada, foram adicionadas diferentes quantidades da solução padrão, conforme especificado na Tabela 1. A exatidão do método foi avaliada em triplicata e o resultado foi expresso em percentagem de recuperação.

Tabela 1. *Concentração das soluções para o estudo de exatidão do método*

2.3.5 Robustez

A robustez do método foi avaliada em triplicata através da variação da proporção dos constituintes da fase móvel (1 e 3 % de acetonitrila) e alteração do fluxo da mesma (1,4 e 1,6 mL/min). Cada parâmetro foi analisado separadamente. Utilizou-se a pureza do pico para avaliar se ocorreria alguma alteração na especificidade do método.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O uso da fase móvel constituída de tampão fosfato 50 mM pH 5,0 e acetonitrila (98:2; v/v) apresentou pureza dos picos cromatográficos maior que o limiar (*threshold*), permitindo assim assegurar-se que a substância amoxicilina elui sem a presença de impurezas ou excipientes. A coluna C18 utilizada garantiu adequada resolução entre a amoxicilina e a impureza mais próxima com tempo de retenção relativo de 0,85 em relação à amoxicilina, cujo valor médio obtido foi superior a 3,0. Os cromatogramas do padrão de amoxicilina na concentração de 500 µg/mL e da amostra, supostamente na concentração de 500 µg/mL, obtidos nestas condições, estão representados nas Figuras 2 e 3.

Nestes cromatogramas, o pico cromatográfico com tempo de retenção de 5,97 minutos refere-se à amoxicilina, tanto para a amostra como para o padrão.

Figura 2. *Cromatograma do componente ativo do padrão de amoxicilina 500 µg/mL e da pureza do pico cromatográfico obtidos por CLAE e pelo detector de arranjo de fotodiodos.*

Figura 3. *Cromatograma do componente ativo da amostra de amoxicilina, supostamente na*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

concentração de 500 µg/mL, e da pureza do pico cromatográfico obtidos por CLAE e pelo detector de arranjo de fotodiodos.

Segundo a Farmacopeia Brasileira (FB, 2010), a quantidade de amoxicilina deve estar entre 90,0 e 120,0%. O teor encontrado para a amostra analisada de amoxicilina em cápsulas, dispostos na Tabela 2, encontrara-se dentro dos valores preconizados.

Tabela 2. *Teor de amoxicilina encontrado na amostra e seus limites aceitáveis.*

3.1. Estudos de especificidade do método

A amoxicilina degradou 14,38 ± 3,50 % em condições ácidas (HCl 0,1 M, 2 h) com dois potenciais produtos de degradação. Em condições alcalinas (NaOH 0,005 M, 20 h) degradou 25,10 ± 2,54 %, com dois potenciais produtos de degradação. A amoxicilina degradou 27,33 ± 5,31 % sob aquecimento (H2O, 80 °C, 2 h) apresentando diversos produtos de degradação sendo quatro principais e 21,53 ± 6,79 % quando submetida à oxidação (H_2O_2 0,01 %, 0,25 h). O pico cromatográfico observado no tempo de retenção de 1,8 min refere-se provavelmente à fenacetina, conservante do peróxido de hidrogênio, pois o mesmo também foi observado no branco da amostra. Quando exposta à luz (250 W/m², 72 h) a amostra degradou 9,62 ± 2,13 %, sendo observado o aparecimento de diversos produtos de degradação.

Ao avaliar a pureza do pico cromatográfico dos testes de degradação forçada observou-se que não ocorreu nenhuma coeluição de produtos de degradação, demonstrando que este é um método específico.

3.2. Linearidade

A curva padrão representada na Figura 9 demonstrou que os valores do pico cromatográfico da amoxicilina no intervalo entre 404,29 a 605,22 µg/mL são diretamente proporcionais à concentração da amoxicilina na amostra.

Figura 4. *Representação gráfica da curva padrão da amoxicilina*

O coeficiente de correlação foi superior a 0,99. A análise de variância dos resultados demonstrou que a correlação foi significativa ($p<0,05$) e o desvio de linearidade não foi significativo ($p>0,05$), conforme indica a Tabela 3.

Tabela 3. *ANOVA das áreas absolutas da curva padrão da amoxicilina, intervalo de 404,29 a 605,22 µg/mL*

3.3. Precisão

A repetibilidade ou precisão intradia foi avaliada através do DPR obtido na determinação de seis amostras, contendo 100% da concentração de trabalho. A precisão intermediária ou interdia foi obtida pela repetição do ensaio com dois operadores diferentes. O valor de DPR não foi maior que 1,5% para repetibilidade. Na precisão intermediária não houve diferença significativa ($p>0,05$) demonstrando que não houve diferença entre os operadores na preparação das amostras, confirmando que o método desenvolvido é preciso, conforme exposto na Tabela 4 e 5.

Tabela 4. *ANOVA das áreas absolutas da curva padrão da amoxicilina, intervalo de 404,29 a 605,22 µg/mL*

Tabela 5. *ANOVA das áreas absolutas da curva padrão da amoxicilina, intervalo de 404,29 a 605,22 µg/mL*

3.5. Exatidão

A exatidão avalia a proximidade de uma série de resultados obtidos experimentalmente com o valor verdadeiro (BRASIL, 2003; ICH, 2005). Os valores recuperados para as diferentes quantidades de padrão adicionados à amostra, na Tabela 6, demonstram que o método desenvolvido foi exato, entre 95 e 105 % de recuperação.

Tabela 6*. Avaliação da exatidão do método para*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

a amoxicilina.

3.5. Robustez

O método mostrou-se robusto em relação ao parâmetro composição da fase orgânica (1–3% de acetonitrila). Os resultados mostraram-se adequados, não foi observada diferença significativa (p > 0,05) em relação às áreas da amoxicilina. Em relação aos parâmetros de eficiência da coluna e separação do método os resultados mostraram-se adequados, conforme pode ser observado na Tabela 7.

Na avaliação do parâmetro fluxo (1,4–1,6 mL/min), para os parâmetros de eficiência da coluna e separação do método os resultados mostraram-se adequados. Os resultados podem ser observados na Tabela 8.

Em todas as analises de robustez o pico da amoxicilina se manteve puro garantindo assim a especificidade do método.

Tabela 7. *Avaliação da robustez do método alterando a proporção de orgânico na fase móvel (n=3)*

Tabela 8*. Avaliação da robustez do método alterando o fluxo (n=3)*

CONCLUSÕES:

O método proposto para determinação de amoxicilina cápsulas por CLAE foi validado de acordo com os parâmetros de validação exigidos pela legislação vigente. Mostrou-se linear na faixa de 404,29 a 605,22 µg/mL, preciso, exato e robusto frente a variações de composição e fluxo de fase móvel.

Ao avaliar a pureza do pico cromatográfico obtido nos testes de degradação forçada observou-se que não ocorreu nenhuma coeluição de produtos de degradação. O método desenvolvido, portanto, é um método indicativo de estabilidade, tendo em vista que o mesmo possui a capacidade de quantificar a amoxicilina na forma farmacêutica cápsulas na presença de produtos de degradação e impurezas.

REFERÊNCIAS:

1. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA; RE nº 899, de 29/5/2003: Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, Ministério da Saúde: Brasil, 2003.
2. ALBANO, F, M. RAYA-RODRIGUEZ, M, T. Validação e Garantia da Qualidade de Ensaios Laboratoriais. Ed. 2. Rede Metrológica RS. 2015.
3. British Pharmacopoeia 2013, The Stationery Office: London, 2012.
4. BRUNTON, L. L.; CHABNER, B. A.; KNOLLMAN, B. C.; Goodman e Gilman: as bases farmacológicas da terapêutica, 12a ed., McGraw Hill: Rio de Janeiro, 2012.
5. European Pharmacopoeia, 7th ed., Council of Europe: Strasbourg, 2011.
6. Farmacopeia Brasileira, 5ª ed., Atheneu: São Paulo, 2010.
7. GOMES, M.LP.C.; SOUZA, S.V.C.; Quím. Nova. 2010, 33, 972.
8. GUIMARAES, D.O; MOMESSO, L.S.; PUPO, M.T.; Quím. Nova. 2010, 33, 667.
9. HUBER, L.; Validation and Qualification in Analytical Laboratories. 2th ed. Informa Healthcare: New York, 2007.
10. ICH; International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Q2B (R1): Guideline on Validation of Analytical Procedure-Methodology, 2005.
11. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.
12. KATZUNG, B. G.; Farmacologia básica e clínica, 10a ed., McGraw Hill: São Paulo, 2010.
13. MIGUEL, G.C.; ORLANDO, E.A.; SIMIONATO, A.V.C. Quím. Nova. 2013, XY, 1.RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F; MELO, L.F.C.; Quím. Nova. 2004, 27, 771.
14. The Japanese Pharmacopoeia, 16th ed., http://jpdb.nihs.go.jp/jp15e/, acessada em Julho 2013.
15. The United States Pharmacopeia, 38th ed., United States Pharmacopoeial Convention: Rockville, 2015.

• ISSN 1806-0374 (impresso) • ISSN 1806-9827 (CD-ROM) • ISSN 2179-0302 (meio eletrônico)

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Tabela 1. *Concentração das soluções para o estudo de exatidão do método*

Fármaco	Concentração da amostra (µg/mL)	Concentração do padrão adicionado (µg/mL)	Concentração final obtida (µg/mL)	Concentração da amostra* (%)
Amoxicilina	410	50	460	92
	410	100	510	102
	410	150	560	112

*em relação à concentração trabalho

Tabela 2. *Teor de amoxicilina encontrado na amostra e seus limites aceitáveis.*

	Quantidade declarada (mg)	Quantidade encontrada (n=6)	Limites aceitáveis (F.BRAS., 2010; USP 35, 2012)
Amoxicilina	500	91,89% (DP ± 1,18)	90,0 a 120,0%

Tabela 3. *ANOVA das áreas absolutas da curva padrão da amoxicilina, intervalo de 404,29 a 605,22 µg/mL*

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	Variância	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
ENTRE	4	7643629925636	1910907481409	258,68*	3,48
Regressão linear	1	7632195082764	7632195082764	1033,16*	4,96
Desvio de linearidade	3	11434842871	3811614290	0,52**	3,71
DENTRO	10	73872040926	7387204093		
Total	14	15358361			

*significativo para IC 95%; **não significativo para IC 95%.

Tabela 4. *ANOVA das áreas absolutas da curva padrão da amoxicilina, intervalo de 404,29 a 605,22 µg/mL*

Parâmetro	Dosagem declarada (mg)	Dosagem encontrada (mg)	(%)*± DP; (DPR%)
Repetibilidade (n = 6)	500	459,47	91,89 ± 1,18; (1,28)

DP, desvio padrão; DPR, desvio padrão relativo.
*em relação ao teor declarado

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Tabela 5. *ANOVA das áreas absolutas da curva padrão da amoxicilina, intervalo de 404,29 a 605,22 µg/mL*

Parâmetro	valor-p (IC = 95%)
Precisão intermediária (n = 2)	0,0737

Tabela 6*. Avaliação da exatidão do método para a amoxicilina.*

Nível de concentração da amostra (%)*	Padrão adicionado à amostra (µg/mL)	Concentração média (µg/mL) (n=3)	Recuperação (%); (DPR%)
92	50	51,12	102,18 ; (2,85)
102	100	100,47	100,45 ; (1,50)
112	150	153,83	102,49 ; (1,33)

DP, desvio padrão; DPR, desvio padrão relativo.
*em relação à concentração trabalho

Tabela 7. *Avaliação da robustez do método alterando a proporção de orgânico na fase móvel (n=3)*

	Amoxicilina					
Variação	Tr	k	N	T	R	Área
Tampão:ACN (97:3; v/v)	4,51	1,53	6253	1,12	2,66	4771898
Tampão:ACN (98:2; v/v)	5,93	2,28	6942	1,06	3,30	4789233
Tampão:ACN (99:1; v/v)	7,82	3,28	7567	1,01	3,90	4777323
				valor-p; IC = 95 %		
				0,9618		

Tampão, tampão fosfato de amônio 25mM; ACN, acetonitrila; Tr, tempo de retenção; k, fator de capacidade; N, pratos; T, fator de cauda; R, resolução entre a amoxicilina e a impureza com tempo de retenção relativo de 0,85; IC, intervalo de confiança

Tabela 8*. Avaliação da robustez do método alterando o fluxo (n=3)*

	Amoxicilina			
Variação	k	N	T	R
Fluxo 1,4 mL/min	2,39	6399	1,11	3,43
Fluxo 1,5 mL/min	2,45	6305	1,11	3,34
Fluxo 1,6 mL/min	2,43	5892	1,11	3,30

k, fator de capacidade; N, pratos teóricos; T, fator de cauda; R, resolução entre a amoxicilina e a impureza com tempo de retenção relativo de 0,85; IC, intervalo de confiança.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

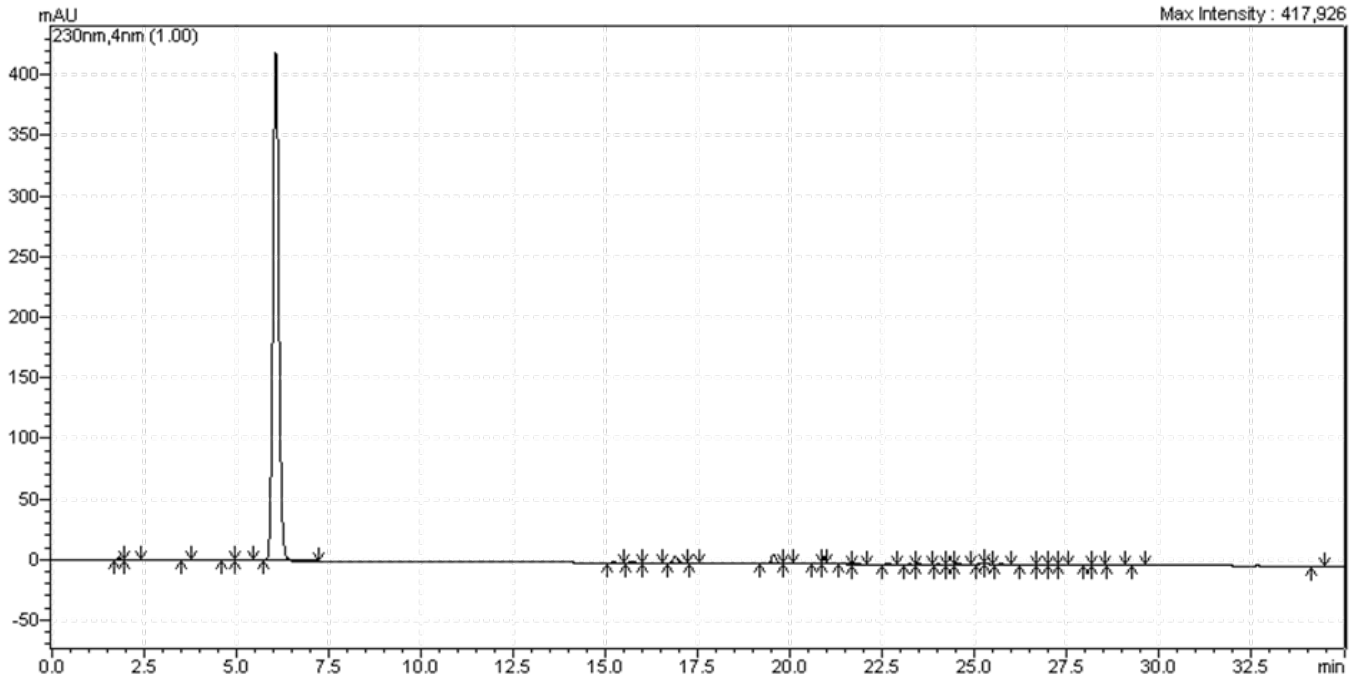


Figura 2. *Cromatograma do componente ativo do padrão de amoxicilina 500 µg/mL e da pureza do pico*

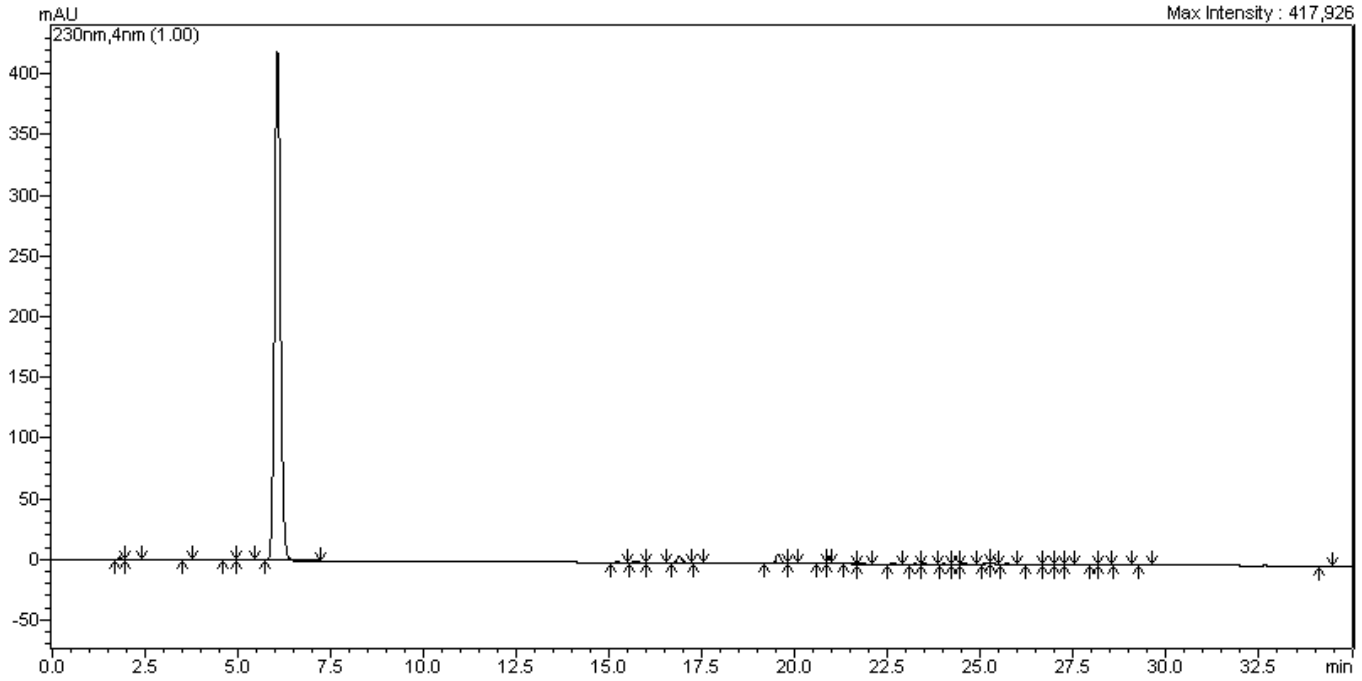


Figura 3. *Cromatograma do componente ativo da amostra de amoxicilina, supostamente na concentração de 500 µg/mL, e da pureza do pico cromatográfico obtidos por CLAE e pelo detector de arranjo de fotodiodos.*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

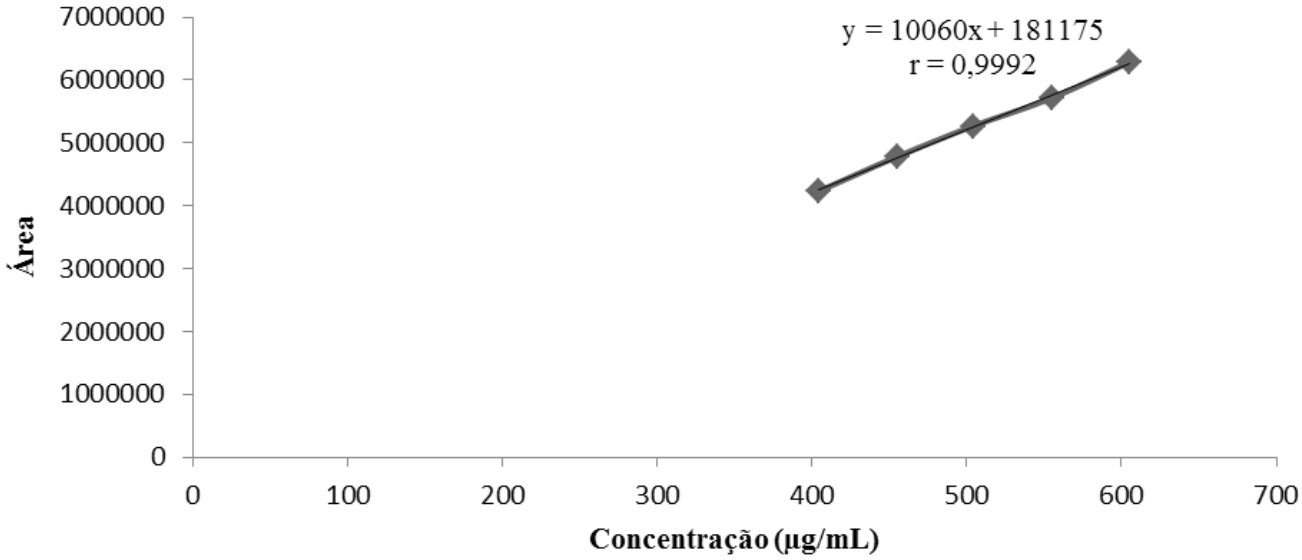


Figura 4. *Representação gráfica da curva padrão da amoxicilina*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

PARÂMETROS DE REATIVIDADE MOLECULAR E A CORRELAÇÃO COM A CONDUTIVIDADE MOLAR DA QUINOLINA-N-ÓXIDO, NICOTINAMIDA-N-ÓXIDO E A 2,2-DITHIOBISPIRIDINA-N-ÓXIDO

PARAMETERS OF MOLECULAR REACTIVITY AND THE CORRELATION WITH MOLAR CONDUCTIVITY OF THE QUINOLINE-N-OXIDE, NICOTINAMIDE-N-OXIDE AND 2,2-DITHIOBISPIRIDINE-N-OXIDE

LIMA, F. J. S. [1*], COSTA, L. H. M[1]., AZEVEDO, D. M. [1],
SILVA, A. O. [1], e PEREIRA, F. C. [1]

[1]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

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

Received 30 June 2016; accepted 03 July 2016

Resumo

Parâmetros de reatividade molecular (PRM´s) tem sido usados pelo grupo para prever a reatividade de moléculas que possam ser interessantes na formação de sistemas complexos que apresentem capacidade potencialmente doadoras de elétrons. Também tem sido utilizado pelo grupo, correlações de PRM´s com outras propriedades físico-químicas experimentais tais como, entalpias de reação, energia livre de Gibbs e de formação. Neste trabalho foi realizado o estudo dos parâmetros de reatividade molecular(PRM's) para as moléculas: Quinolina-N-Óxido(C_9H_7NO), Nicotinamida-N-Óxido($C_6H_6N_2O_2$) e a 2,2-Dithiobispiridina-N-Óxido($C_{10}H_8N_2O_2S_2$) e comparou-se com medidas de condutância molar. O propósito foi observar, em qual grandeza, a condutância de um ligante neutro pode influenciar na condutância de um sistema complexo. A partir dos dados obtidos observou-se que todos os ligantes, estudados neste trabalho, se comportam como não eletrólitos em solução aquosa, como esperado, segundo proposta baseada nos estudos de sais iônicos e pseudo-covalentes, e, portanto espera-se que não devam influenciar significativamente no comportamento eletrolítico de sistemas complexos formados com os mesmos. Tais expectativas serão passíveis de confronto prático através de procedimentos experimentais oportunos.
Palavras-Chave: *Parâmetros de reatividade, condutância molar, ligantes neutros*

Abstract

Parameters of molecular reactivity (PRM´s) it has been used by group to foresee the reactivity of molecules that can be interesting in the formation complex systems and introduce capacity potentially electron donors. It has also been used by group, correlations of PRM´s with other physical-chemistries properties as reaction enthalpy, energy free from Gibbs and of formation enthalpy. In this work we made the study of the parameters of molecular reactivity (PRM's) for the molecules: Quinoline-N-Oxide (C_9H_7NO), Nicotinamide-N-Oxide ($C_6H_6N_2O_2$) and 2,2-Dithiobispiridine-N-Oxide ($C_{10}H_8N_2O_2S_2$) and compared with measures of molar conductance. Our purpose was to observe in which greatness the conductance of a neutral ligand can influence in the conductance of a complex system. Starting from the obtained data we observed that all the ligands studied in this work they behave as nonelectrolyte in aqueous solution, as expected, second proposal based on the studies of ionic salts and pseudo-covalent, and, therefore we waited that should not influence significantly in the behavior electrolyte of complex systems formed with the same ones. Such expectations will be susceptible to practical confrontation through opportune experimental procedures.
Keywords: *Reactivity parameters, molar conductance, neutral ligands*.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUÇÃO

A associação de parâmetros de reatividade com a geometria das moléculas tem-se verificado útil, na avaliação da reatividade das substâncias e na interpretação de suas propriedades. Isso possibilita compreender melhor, quais metais irão formar um composto de coordenação com tendências a maior estabilidade, e o local com maior possibilidade de formação da ligação metal-ligante, que podem ser confirmada por técnicas de espectroscopia vibracional, molecular e de raios-x.

O uso de medidas de condutância eletrolítica é de grande aplicação para a elucidação da provável estequiometria e simetria de um dado complexo, a partir de seus valores de condutância molar. A determinação da condutância, em solventes específicos, permite avaliar a possibilidade de coordenação dos ligantes e estimar, em alguns casos, a possível estequiometria dos compostos; fundamentando-se em escalas de condutâncias molares comparativas para tipos de eletrólitos bem conhecidos (Geary, 1971), e tendo como suporte base, o poder de doação ou aceitação de pares de elétrons, avaliado pelo "donor number", DN (Guttman, 1976). Ao medir a condutividade de uma solução, as dimensões da célula (comprimento e área entre os eletrodos) podem ser determinadas. A célula é normalmente calibrada com uma solução de condutividade conhecida (k) e a razão com a medida da condutância (L), a ser observada da solução conhecida, fornece diretamente a relação entre o comprimento (l) e a área (A) da seção transversal da célula. Esta razão é também conhecida como a constante da célula K_c = l/A, e pode ser determinada usando soluções de KCl padronizadas de condutividades conhecidas. A condutividade não é apropriada para comparar eletrólitos devido a sua forte dependência em relação à concentração dos mesmos. Para este propósito é mais adequado determinar a condutividade molar. Esta é determinada a partir da constante de célula, e da concentração molar M da substância em solução. Os resultados da condutância molar, em solução aquosa, revelam o comportamento eletrolítico dos compostos analisados, se eletrólitos ou não-eletrólitos. Sendo eletrólitos podem ser dos tipos mais conhecidos cátion:ânion x:y (x e y =1-4), podem ser avaliados experimentalmente e comparados com a literatura pesquisada. Nosso propósito é observar alguma correlação entre as condutividades dos ligantes neutros e a condutância destes na formação de sistemas complexos.

Os ligantes selecionados neste trabalho, tem sido alvo de pesquisas e citados na literatura, por formarem compostos de coordenação com metais, usados como base de Lewis, à luz do conceito de ácidos e bases duros e moles de Pearson, na formação de estruturas moleculares estáveis (Cutshall, *et al*, 2001; Marinho et al, 2000; Sutherland *et al*, 1994).

DESENVOLVIMENTO

O método utilizado na pesquisa, para se calcular os parâmetros de reatividade, foi a química computacional, que, através do programa WebLab ViewerPro (Weblab Viewerpro, Copyright © 1998), foi obtido a modelagem, os ângulos de ligações, as distâncias de ligações e as cargas parciais, mostradas nas Figuras 01-03. Com os resultados das cargas parciais foi utilizada a seguinte expressão para calcular os PRM's, segundo método descrito na literatura (Lima et al, 2007)

$$\Re = \frac{\int q_i \, d\tau}{\sum_{i=1}^{n} \left| \int q_i \, d\tau \right|}$$

A integral ($\int q_i d\tau$) é a carga parcial de cada átomo da molécula, que está sendo estudado, e o somatório no denominador ($\sum|\int q_i d\tau|$) é a soma das cargas parciais dos átomos que possuem o mesmo sinal de carga do átomo estudado, para o cálculo dos parâmetros de reatividade de átomos de mesma natureza (negativo ou positivo) ou de todos os átomos da molécula, para o cálculo do parâmetro de reatividade total. Os resultados dos PRM´s calculados estão dispostos nas Tabelas 01-03.

Para as medidas de condutividade, foi utilizada a técnica de caracterização: por condutância molar, através de um condutivímetro digital QUIMIS, modelo Q405, para avaliar a condutividade em solução aquosa $1{,}00 \times 10^{-3}$ mol/L dos compostos e do solvente (água deionizada), realizadas a uma temperatura de 25 °C, segundo método descrito por Geary (1971), que foi repetida em triplicata.

O cálculo da condutância molar (Λ_M) é obtido a partir da constante de célula K_c e da

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

concentração molar M da substancia em solução, conforme a literatura (Brown, 1982; Crockford and Knight, 1977; Heslop and Jones, 1976; Moore, 1976).

$$\Lambda_M = (L_{solu} - L_{solv}).K_c.10^3/M$$

onde:
Λ_M - Condutância Molar (S cm^2 mol^{-1})
L_{solu} – Condutância Molar da solução (Siemens S)
L_{solv} – Condutância Molar do solvente (Siemens S)
K_c – Constante de célula l/A (cm^{-1})
M – Concentração Molar da solução ($mol.L^{-1}$)

O propósito das medidas de condutância molar é para observar alguma correlação entre os PRMs e os valores obtidos. Os resultados de condutância molar estão disponibilizados na Tabela 04

Parâmetro de Reatividade Molecular Inercial, ρ_M

Neste trabalho foi desenvolvido um parâmetro que está associado com a força da basicidade do ligante, definido como o coeficiente (ρ_M), que relaciona o parâmetro de reatividade ($\Re$) e a massa molar ($\overline{M}$) do ligante. Este parâmetro está relacionado diretamente com os valores de condutância molar dos ligantes (Λ_M), calculado a partir da condutância experimental (L) das espécies moleculares, onde estas espécies são ligantes considerados bases de Lewis, e suas condutividades em solução estão associadas a um mecanismo de protonação em solução aquosa.

(a) Mecanismo de protonação proposto para ligantes que funcionam como base de Lewis em sistemas aquosos:

$H_2O_{(l)} + :B_{(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + :B_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow HB^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ (pH básico)

(b) Mecanismo de protonação proposto para ligantes que funcionam como ácido de Lewis em sistemas aquosos:

$H_2O_{(l)} + A_{(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + A_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + AOH^-_{(aq)}$ (pH ácido)

Sendo assim, foi definido este coeficiente como:

$$\rho_M = \frac{\Re}{\overline{M}}$$

Como observado neste trabalho, este coeficiente mostrou-se ser diretamente proporcional aos valores da condutância molar calculados experimentalmente, e a esta mesma condutância molar (Λ_M), foi associado ao afeito doador e, por isso, a força da base (:B), em formar a espécie HB^+. Assim, um gráfico de ρ_M versus condutância molar, revelaram-se ser diretamente proporcionais e, por isso, relacionou-se tratar de uma medida confiável destes sistemas, para avaliar a força da base destes ligantes, considerando também o aspecto estereoquímico dos mesmos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através do programa WebLab ViewerPro, foi possível obter as modelagens moleculares mostradas nas Figuras 01-03, e o cálculo dos PRM´s, através das cargas parciais obtidas, conforme listados nas Tabelas 01-03

Os ligantes revelaram um comportamento típico de não-eletrólitos comportamento que está de acordo com os relatados pela literatura pesquisada. As medidas de condutância L e cálculos da condutância molar Λ_M, estão expressas na Tabela 04.

A Figura 04 ilustra comparativamente os valores de condutâncias molares obtidas para os ligantes estudados.

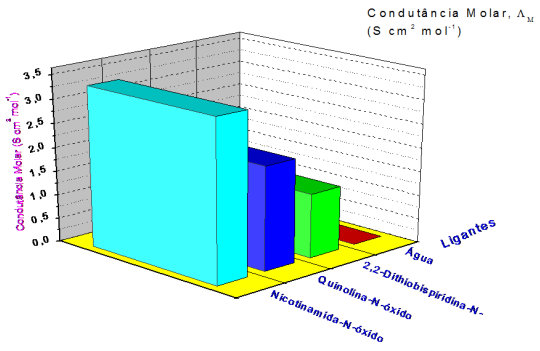
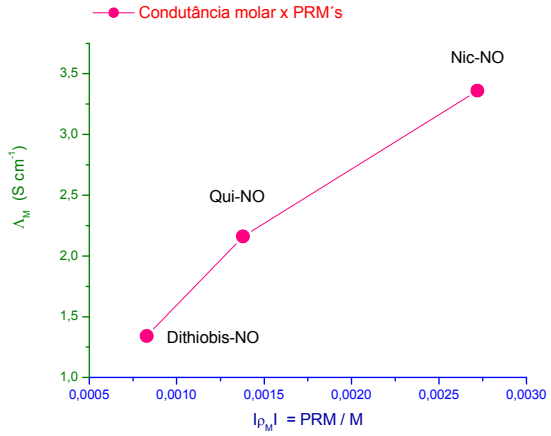


Figura 04 – Condutância molar dos ligantes estudados.

Uma correlação interessante foi obtida a partir da comparação entre a condutância molar das soluções aquosas dos ligantes, com o parâmetro ρ_M, que relaciona o PRM do principal átomo doador com a massa molar do ligante, e

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil



mostra uma correlação proporcional e crescente.

Figura 05 – Condutância molar em função do parâmetro ρ_M, que é o quociente entre o PRM $\Re$ do principal átomo doador da base de Lewis e a massa molar $\overline{M}$ do ligante.

A partir dos dados obtidos na Tabela 04, observou-se que todos se comportam como não eletrólitos em solução aquosa, como esperado segundo proposta baseada nos estudos de saís iônicos e pseudo-covalentes (Brown, 1982; Costa, *et al.*, 2013; Crockford and Knight, 1971; Heslop and Jones, 1976; Lee, 2000; Moore, 1976). O ligante que apresentou maior capacidade de condutância molar foi a Nicotinamida-N-Óxido, provavelmente por oferecer maior mobilidade iônica, devido a sua menor massa molar e possuir o maior átomo doador O1 com maior parâmetro PRM (O1= -0,3755; O2 = -0,0881). Apesar do 2,2-Dithiobispiridina-N-óxido também possuir dois potenciais centros de coordenação, através dos oxigênios O1 e O2, PRM (O1 = O2 = -0,2091), esse comportamento foi subjugado, para o ligante livre, quando comparado com seu valor de condutância mais baixo que a Quinolina-N-óxido, que apresentou maior condutância que este e apresenta menor PRM (O1 = 0,2003). Acredita-se que nesses ligantes, considerados bases de Lewis, em solução aquosa, o efeito de protonação seja o principal argumento de suas condutâncias e, assim, uma escala baseada no pH, também em parceria com os PRM´s, possa vir a ser uma metodologia interessante, para contribuir na classificação da força de ligação dos ligantes em química de coordenação e na avaliação destes ligantes, para a formação de sistemas complexos.

Pelos resultados mostrados na Figura 05, percebe-se claramente uma proporcionalidade entre o parâmetro ρ_M e a condutância molar Λ_M, ao que revela uma capacidade de interação da base de Lewis, com o mecanismo de protonação, levando em consideração o parâmetro de carga do elemento de maior densidade eletrônica e sua relação inversa com a massa molar, que tem como propósito, considerar a resistência causada pela inércia à mobilidade das espécies. Pelo que se observa, a mobilidade é diretamente proporcional a densidade de carga das espécies e inversamente proporcional a massa molar, a área superficial e ao volume. Este comportamento é perfeitamente observado nestes sistemas.

Destes resultados, espera-se que a condutância do ligante livre, eleve valores de condutância em sistemas complexos, por alguma magnitude, sem, no entanto, comprometer a classificação do tipo de eletrólito do sistema, desde que pré-avaliados. A importância deste parâmetro é que possibilita uma explicação para sistemas condutores de carga e eletricidade, em sistemas complexos em solução, podendo ser extensivo ao estado sólido.

CONCLUSÕES

Observou-se nestes ligantes que, quanto maior o PRM do átomo doador do ligante, no caso a Nicotinamida-N-óxido (O1= -0,3755; O2 = -0,0881), tende a apresentar uma condutância molar mais elevada (Λ_M = 3,36 S cm^2 mol^{-1}), exceto no caso do 2,2-Dithiobispiridina-N-óxido (O1 = O2 = -0,2091, Λ_M = 1,34 S cm^2 mol^{-1}) deu uma menor condutância, comparada com a Quinolina-N-óxido (O1 = -0,2003, Λ_M = 2,16 S cm^2 mol^{-1}). Certamente este comportamento se deve ao fato da 2,2-Dithiobispiridina-N-óxido, possuir uma massa molecular quase 2 vezes maior que seus parceiros comparativos e, por isso, apresentar uma mobilidade iônica prejudicada pela maior resistência a fluidez de arraste.

Esta consideração foi constatada experimentalmente a partir do parâmetro definido neste trabalho, que relacionou a condutividade molar com o parâmetro teórico de reatividade molecular inercial, ρ_M e, este se mostrou ser proporcional aos valores de condutância molar das espécies investigadas neste trabalho e apresentadas nos resultados gráficos da Figura

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

05, evidenciando empiricamente, a dependência da condutância com a densidade eletrônica do principal elemento doador de elétrons do ligante e a relação inversa com sua inércia.

AGRADECIMENTOS

Os autores são muito gratos ao PIBIC/PIBIT/PROPESQ/UFRN/CNPq, pelo incentivo à pesquisa em iniciação científica e inovação tecnológica, especialmente à área de química fundamental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1) Barrow, G. M., 1982 – Físico-Química – Editora Reverté Ltda, Rio de Janeiro.
2) Costa, L. H. M., Lima, F. J. S. e Silva, A. O., 2013 - Síntese, Complexometria, Análise Térmica e Condutância Molar dos Cloretos de Lantânio, Neodímio e Érbio Hidratados - Periódico TchêQuímica, 10(19), 38-45.
3) Crockford, H. D. and Knight, S. B., 1977 – Fundamentos de Físico-Química. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, Brasil.
4) Cutshall, N. S.; Ursino, R.; Kucera, K. A.; Latham, J.; Ihle, N. C., 2001 - Nicotinamide N-Oxides as CXCR2 Antagonists - Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters,11, 1951–1954.
5) Geary W. J., 1971. - The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds – Coord. Chem. Rev., 81-122.03
6) Guttman, V. , 1976 - Empirical Parameters for Donor and Accept or Properties of Solvents . Eletrochim. Acta 21, 661-70.
7) Heslop, R. B. and Jones, K., 1976 – Química Inorgânica 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
8) Lee, J. D. 2000 – Química Inorgânica 5ª Ed., Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo.
9) Lima, F. J. S., Melo, R. M., Silva, A. O. e Braga, C. C. M., 2007 – Parâmetros de Reatividade Molecular – Periódico TcheQuímica Vol. 4 (7), 7-15.
10) Moore, W. J., 1976 - Fisico-Quimica, Ed. Edgard Blucher, SP, Vol. 2 , pg. 394-399.
11) Marinho, E. P., Sousa, W. S. C.; Melo, D. M. A.; Zinner, L. B; Zinner, K.; Mercuri, L. P. and Vicentini, G., 2000 - Synthesis, characterization and thermal behavior of some addition compounds between rare earth picrates (pic) and 2,20-dithiobis(pyridine-N-oxide) - Thermochimica Acta,344, 67–72.
12) Sutherland, J. B.; Freeman, J.P.; Williams, A.J.; Cerniglia, C. E., 1994 – N-Oxidation of Quinoline and Isoquinoline *Cunninghamella Elegans* – Experimental Mycology,18, 271–274.
13) Weblab Viewerpro, Copyright © 1998, Molecular Simulations, Inc., Web Lab and ViewerPro are trademarks of Molecular Simulation Inc.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

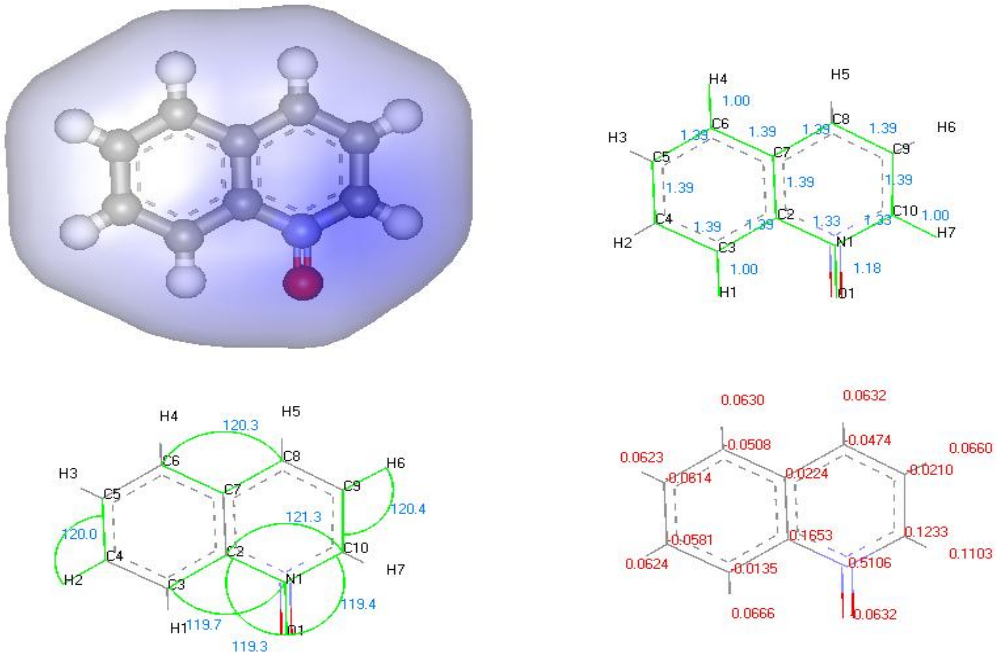


Figura 01 – Modelagem da Quinolina-N-óxido

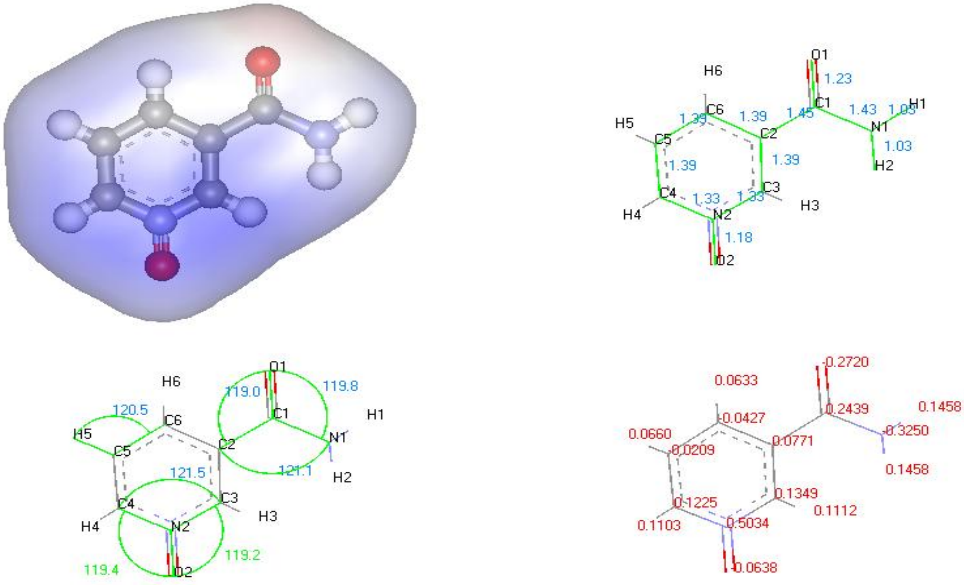


Figura 02 – Modelagem da Nicotinamida-N-Óxido

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

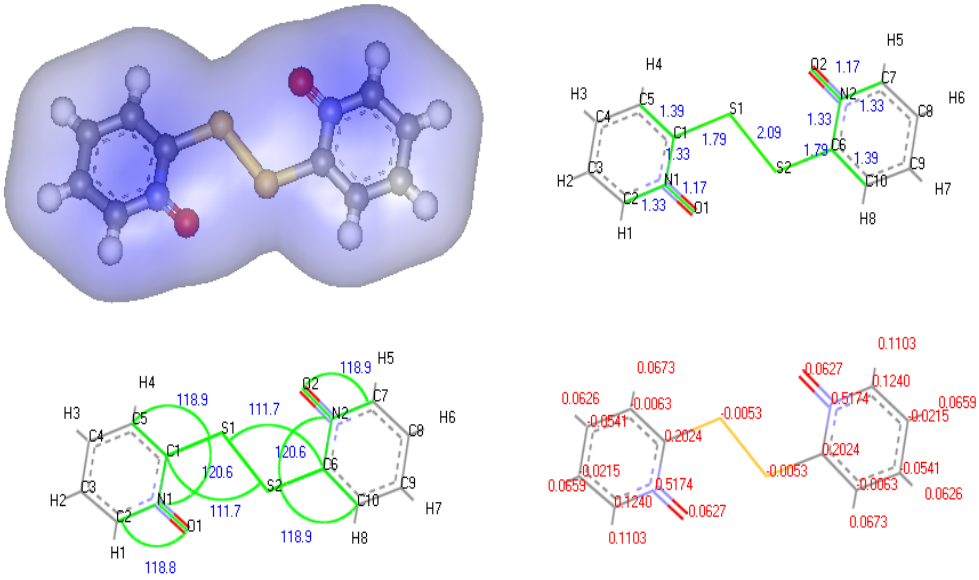


Figura 03 – Modelagem da 2,2 – Dithiobispiridina-N-óxido

Tabela 01 - Cargas parciais e Parâmetros de Reatividades Moleculares da Quinolina-N-Óxido

O1	-0,0632	0
N1	0	0,5106
C2	0	0,1653
C3	-0,0135	0
H1	0	0,0666
C4	-0,0581	0
H2	0	0,0624
C5	-0,0614	0
H3	0	0,0623
C6	-0,0508	0
H4	0	0,0630
C7	0	0,0224
C8	-0,0474	0
H5	0	0,0632
C9	-0,0210	0
H6	0	0,0660
C10	0	0,1233
H7	0	0,1103
Σ	-0,3154	1,3154

O1	-0,2003	0
N1	0	0,3882
C2	0	0,1257
C3	-0,0428	0
H1	0	0,0506
C4	-0,1842	0
H2	0	0,0474
C5	-0,1947	0
H3	0	0,0474
C6	-0,1611	0
H4	0	0,0479
C7	0	0,0170
C8	-0,1503	0
H5	0	0,0480
C9	-0,0666	0
H6	0	0,0502
C10	0	0,0937
H7	0	0,0838
Σ	-1	0,9999

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Tabela 02 - Cargas parciais e Parâmetros de Reatividades Moleculares da Nicotinamida-N-Óxido

O1	-0,3755	0
C1	0	0,1415
N1	-0,4486	0
H1	0	0,0846
H2	0	0,0846
C2	0	0,0447
C3	0	0,0782
H3	0	0,0645
N2	0	0,2920
O2	-0,0881	0
C4	0	0,0711
H4	0	0,0640
C5	-0,0288	0
H5	0	0,0383
C6	-0,0589	0
H6	0	0,0367
Σ	-0,9999	1,0002

O1	-0,2720	0
C1	0	0,2439
N1	-0,3250	0
H1	0	0,1458
H2	0	0,1458
C2	0	0,0771
C3	0	0,1349
H3	0	0,1112
N2	0	0,5034
O2	-0,0638	0
C4	0	0,1225
H4	0	0,1103
C5	-0,0209	0
H5	0	0,0660
C6	-0,0427	0
H6	0	0,0633
Σ	-0,7244	1,7242

Tabela 03 - Cargas parciais e Parâmetros de Reatividade Molecular do 2,2 Dithiobispiridina-N-Óxido

	-0,2091	0
O2	-0,2091	0
N1	0	0,2250
N2	0	0,2250
C2	0	0,0539
C7	0	0,0539
H1	0	0,0480
H5	0	0,0480
C3	-0,0717	0
C8	-0,0717	0
H2	0	0,0286
H6	0	0,0286
C4	-0,1804	0
C9	-0,1804	0
H3	0	0,0272
H7	0	0,0272
C5	-0,0210	0
C10	-0,0210	0
H4	0	0,0293
H8	0	0,0293
C1	0	0,0880
C6	0	0,0880
S1	-0,0177	0
S2	-0,0177	0
Σ	-0,9998	1

O1	-0,0627	0
O2	-0,0627	0
N1	0	0,5174
N2	0	0,5174
C2	0	0,1240
C7	0	0,1240
H1	0	0,1103
H5	0	0,1103
C3	-0,0215	0
C8	-0,0215	0
H2	0	0,0659
H6	0	0,0659
C4	-0,0541	0
C9	-0,0541	0
H3	0	0,0626
H7	0	0,0626
C5	-0,0063	0
C10	-0,0063	0
H4	0	0,0673
H8	0	0,0673
C1	0	0,2024
C6	0	0,2024
S1	-0,0053	0
S2	-0,0053	0
Σ	-0,2998	2,2998

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Tabela 04 – Dados das medidas de condutância para os ligantes estudados neste trabalho.

Composto	Conc. Molar (M) ($mol.L^{-1}$)	Condutividade (k) ($S\ cm^{-1}$) $x10^{-6}$	Condutância (L) (S) $x10^{-6}$	ΔL $L_{solu} - L_{solv}$ (S) $x10^{-6}$	Condutância Molar (Λ_M) ($S\ cm^2\ mol^{-1}$)	Massa molar ($\overline{M}$) ($g\ mol^{-1}$)
H_2O	55,33	2,40	2,43	-	$4,34x10^{-5}$	18,02
A	$1,00\ x10^{-3}$	3,74	3,78	1,35	1,34	252,32
B	$1,00\ x10^{-3}$	4,57	4,62	2,19	2,16	145,16
C	$1,00\ x10^{-3}$	5,76	5,83	3,40	3,36	138,12

K_c = 0,9887 cm^{-1} (constante da cela)

A – 2,2 – Dithiobispiridina-N-óxido
B – Quinolina-N-óxido
C – Nicotinamida-N-óxido

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE AÇOS FERRAMENTA SINTERIZADOS TRATADOS TERMICAMENTE A VÁCUO

TOOL STEEL WEAR RESISTANCE EVALUATION PRODUCED BY POWDER METALLURGY, HEAT TREATED VACCUM.

PAZ, Vinicius de Freitas*; TREVISAN, Lisiane[2]; REGULY, Afonso[3]

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

[2] Instituto Federal do Rio Grande do Sul, Campus Farroupilha, Av. São Vicente, 785, CEP 95180-000 - Farroupilha, RS - Brasil
(fone: +55 54 3035 1432)

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

Received 16 January 2016; received in revised form 16 April 2016; accepted 18 April 2016

RESUMO

A determinação da taxa de desgaste é fundamental para estimativa de vida útil de ferramentas tratadas termicamente, utilizadas em processos de conformação mecânica pela indústria metalmecânica. Sendo assim, o objetivo principal deste artigo é determinar a taxa de desgaste de cinco tipos de aço ferramentas, produzidos por metalurgia do pó e um por lingotamento convencional, tratados termicamente pelo processo de têmpera a vácuo e revenidos triplamente. Para tanto, utilizou-se método de ensaio “Pino e disco”, para o ensaio foram usados três corpos de prova para dois acabamentos superficiais distintos (retificado e polido) e carga de ensaio de 10N. Os resultados mostraram que a taxa de desgaste sofre alteração para os diferentes acabamentos superficiais estudados. Sugere-se que para trabalhos futuros, possam ser mensurados o efeito de diferentes cargas de ensaio em aços ferramenta, bem como ensaiar revestimentos de engenharia sobre a superfície desses materiais.

Palavras-chave: Desgaste, aços ferramenta, metalurgia do pó, tratamento térmico a vácuo.

ABSTRACT

Determination of wear rate is fundamental to life estimation tools heat treated, used in metal forming processes for the metalworking industry. Thus, the main purpose of this article is to determine the five types wear rate of tool steel produced by powder metallurgy and one by conventional casting, heat-treated by vacuum hardening process and triple tempered. To this end, we used test method "pin and drive", were used for testing three specimens for two different surface finishes (ground and polished) and 10N test load. The results showed that the wear rate will change for different surface finishes studied. It is suggested for further work can be measured the effect of different loads test tool steels, as well as engineering tested coatings on the surface of these materials.

Keywords: Wear, tool steel, powder metallurgy, Vaccum heat treatment.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUÇÃO

Tribologia é definido como a ciência que estuda a interação entre superfícies em movimento relativo e os fenômenos que decorrem desta interação. Segundo Budinski (1998) esse conceito foi definido cientificamente pelo comitê de cooperação econômica e desenvolvimento no reino unido em 1967. A palavra tribologia é derivada do grego "*tribos*" que significa fricção ou desgaste (STACHOWIAK, 2005). Outra definição de tribologia, é a ciência que estuda os fenômenos do desgaste, atrito e lubrificação e, os relacionam com os aspectos físicos, químicos, mecânicos e metalúrgicos do movimento relativo entre superfícies (HUCTCHINGS, 1992).

Desgaste pode ser definido como remoção de material de uma superfície sólida, ocasionada em uma reação entre superfícies, podendo ocasionar falha mecânica ou operacional de um componente (BOTH, 2011). Os mecanismos e taxa de desgaste dependem extensivamente da composição química, microestrutura, das cargas de carregamento e das propriedades de superfície do material em análise (BAHRAMI, 2004). Por outro lado, no processo de desgaste, geralmente ocorrem reações entre as asperezas das superfícies, devido à influência do carregamento termomecânico aplicado em situações com movimento relativo. Isso, pode modificar a topografia da superfície e a interação entre os materiais envolvidos (YOUSIF, 2013)

Pode-se classificar o desgaste em diferentes modos de falha como o abrasivo, adesivo, fadiga na superfície e reações triboquímicas. Os modos de desgaste podem ser divididos em maiores e diferentes, dependo dos mecanismos de falha envolvidos no sistema tribológico (SANNA-ALA, 2007).

KARLSSON cita que operações conformação a frio em aços inoxidáveis frequentemente sofrem com desgaste e, geralmente são caracterizados pela transferência do material metálico que fora conformado, na superfície do aço ferramenta da matriz. Assim, um dos principais mecanismos de transferência de material para a matriz em aço ferramenta é o desgaste adesivo, podendo ser acompanhado por desgaste abrasivo (KARLSSON, 2011).

Sendo assim, o objetivo principal deste trabalho fora determinar a taxa de desgaste de 5 qualidades diferentes de aços ferramenta, sinterizados e convencional, tratados termicamente sob tempera a vácuo e triplo revenido. Para podermos avaliar a influência do acabamento superficial, foram determinadas inicialmente carga de 10N, nas condições de acabamento superficial retificado e polido. Sendo que para cada condição foram ensaiados 3 corpos de prova.

O estudo destas ligas de aços ferramenta sinterizados, justifica-se no sentido de que são materiais produzidos por uma rota metalúrgica moderna (Metalurgia do pó) e, estão cada vez mais sendo utilizadas industrialmente em matrizes de processos de conformação mecânica, como estampagem, cunhagem, corte e dobra de aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos, ligas de alumínio e titânio.

Kennedy cita propriedades metalúrgicas que influenciam no modo de desgaste, como dureza, estrutura cristalina, resistência à nucleação de trincas, reatividade química e física, capacidade de deformação, resistência à propagação de trincas e módulo de Young, como fatores que também influenciam na resistência ao desgaste (KENNEDY,1998).

A Figura 1 evidencia as principais variáveis que estão relacionadas à análise do processo de desgaste.

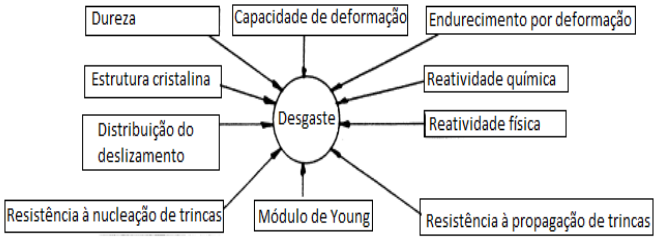


Figura 1. *Propriedades metalúrgicas que afetam o desgaste entre superfícies. (KENNEDY,1998)*

Em termos microestruturais, os carbonetos desempenham um papel importante na resposta mecânica de um aço ferramenta, uma vez que atuam como partículas duras na matriz do aço e colaboram na resistência ao desgaste. O controle da morfologia e tamanho dos carbonetos influencia diretamente no desempenho frente ao desgaste e fadiga dos aços ferramenta (CASELLAS, 2007).

Carbonetos primários e secundários

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

possuem fundamental importância no controle microestrutural e consequentemente na resposta tribológica desses materiais. Nesse caso, mecanismos de desgaste, podem ser reduzidos pela melhor distribuição de carbonetos na matriz dos aços, evitando bandas de carbonetos e, minimizando assim a formação de partículas aderidas na interface matriz de aço/metal de trabalho por essas regiões (FONTALVO, 2005).

Pode-se afirmar que, os aços ferramenta produzidos pelo processo da metalurgia do pó produzem uma microestrutura com espaçamento uniforme e regular entre os carbonetos nas diversas direções da microestrutura no aço, propiciando maior resistência ao desgaste destes materiais (ARSLAN, 2011).

Já em relação a carga utilizado no ensaio de desgaste, quanto maior a força normal sobre a superfície, maiores serão os pontos de contato e consequentemente a tendência ao desgaste adesivo entre as partes. Para materiais dúcteis que possuem o alongamento pronunciado, normalmente ocorre maior área de contato, favorecendo ao início de mecanismos de desgaste (MATTA, 2001; HATAMI, 2010).

MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados na etapa experimental foram cinco tipos de aços ferramenta, quatro fabricados pelo processo da metalurgia do pó e um pela rota convencional.

O processo de fabricação por metalurgia do pó, produz aços ferramenta de maior resistência ao desgaste, tenacidade e homogeneidade microestrutural, em função de seu processo de fabricação siderúrgico suprimir a segregação na solidificação, pois a taxa de resfriamento do aço é muito elevada em relação ao processo convencional, proporcionando uma microestrutura com carbonetos finament dispersos e distribuídos na microestrutura do aço ferramenta.

As ligas metálicas utilizadas para a etapa experimental são: os aços DIN 1.2767 do fabricante *Schmolz-Bickemback*, os aços Vanadis 10, Vanadis 4, aço S390V, Vancron 40 do fabricante *Bohler-Uddeholm*. A composição química está descrita na Tabela 1. O aço DIN 1.2767 é produzido por lingotamento convencional, enquanto os outros materiais são fabricados por metalurgia do pó.

Tabela 1. *Composição química dos aços estudados.*

	S390 V	**Vanadis 4**	**Vanadis 10**	**Vancron 40**	**DIN 1.2767**
%C	1,40	1,40	2,90	1,15	0,50
%Si	0,60	0,40	1,00	0,40	0,25
%Mn	0,30	0,40	0,50	0,40	0,35
%Cr	4,8	4,7	8,00	4,80	1,30-1,50
%Mo	2,00	3,50	1,50	3,20	0,20
%W	10,40	-	-	3,70	-
%V	4,80	3,70	9,80	8,50	-
%Co	8,00	-	-	-	-
%N	-	-	-	1,80	-
%Ni	-	-	-	-	4,00

O processo de tratamento térmico de escolhido foi têmpera em forno a Vácuo, com resfriamento forçado por Nitrogênio sob alta pressão. Na etapa de tratamento térmico de têmpera e revenimento, foi utilizado um forno a Vácuo TAV- H5, com capacidade de 500 kg de carga. Os ciclos de austenitização e resfriamento foram realizados sob vácuo, no interior do forno. Após o tempo adequado para austenitização de cada aço, realizou-se a etapa de resfriamento com Nitrogênio gasoso, sob pressão de 5 Bar absolutos.

Foram confeccionados e tratados termicamente, corpos de prova com diâmetro de 30 mm e altura de 6 mm para realização dos ensaios de desgaste com tolerâncias dimensionais conforme especificadas pela norma NBR ISO 2768-1, através da usinagem mecânica em torno universal e fresadora horizontal.

Para o acabamento retificado, o processo foi realizado em máquina retificadora plana, para o desbaste da superfície dos corpos de prova. Já para o acabamento polido, utilizou-se o procedimento metalográfico de preparo da superfície, com lixamento plano superficial nas lixas de granulometria #120, #220, #320, #400, #600, # 1200 e polimento em duas etapas, primeiramente com pasta de diamante 1µm e sílica coloidal na etapa final.

Para quantificar a rugosidade superficial de cada acabamento, utilizou-se um rugosímetro *Taylor Hobson* modelo *Precision*, segundo a norma JIS B0601 (2001).

Os ensaios de dureza foram realizados com auxílio de um durômetro universal Keckert,

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

na escala HRC - 150Kgf, segundo norma ABNT NBR ISO 6508-1 (2008).

Para os ensaios de desgaste utilizou-se as especificações conforme norma ASTM G99-05 (2010), para o ensaio de desgaste com uso do "Pino e disco", esquemático é demonstrado na Figura 2.

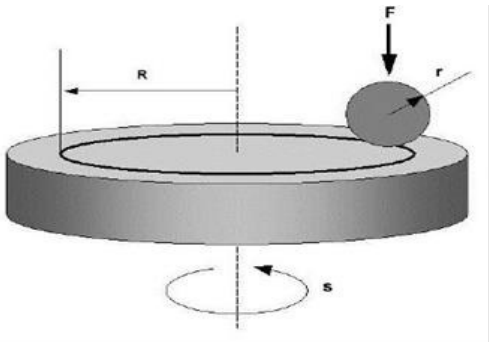


Figura 2. *Descrição do sistema de ensaio "Pino e disco", conforme a norma ASTM G99-05 (2010).*

Os ensaios de desgaste foram realizados em um tribômetro padrão marca *CSM tribometer*, do Laboratório de Cerâmicos (LACER) da UFRGS, mostrados na Figura 3. Os parâmetros para ensaio utilizados foram: frequência de 100 Hz, velocidade de ensaio 100 rpm e tempo de 1(uma) hora de ensaio.

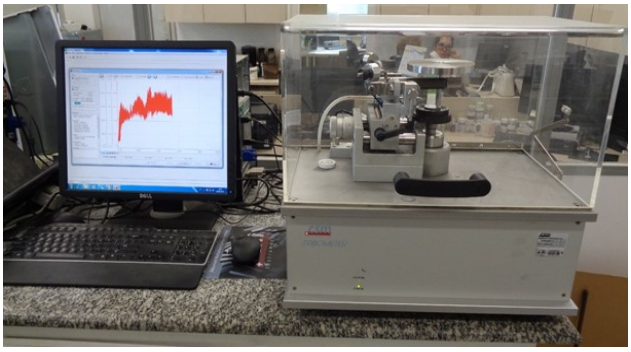


Figura 3. *Tribômetro CSM tribometer.*

Para realização do ensaio, deve se observar a temperatura local, a carga utilizada em Newtons (N), a velocidade de ensaio em rotações por minutos (rpm), a distância percorrida no ensaio em milímetros/metros e a atmosfera em que os ensaios foram realizados. Além disso, é importante considerar o uso de lubrificação ou não durante o ensaio. No caso específico do trabalho, os ensaios foram realizados sem lubrificação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de rugosidade superficial, podem ser observados, conforme a Tabela 2, qual apresenta os valores de Ra para os dois tipos de acabamento ensaiados: polido e retificado.

Tabela 2. *Resultados de rugosidade superficial (Ra), valor médio para os três corpos de prova.*

Tipo de Aço	Polido	Retificado
S390V	0,099 µm	0,202 µm
Vanadis 4	0,098 µm	0,299 µm
Vancron 40	0,101 µm	0,347 µm
Vanadis 10	0,102 µm	0,288 µm
DIN 1.2767	0,103 µm	0,584 µm

É possível identificar, a partir dos resultados apresentados na Tabela 2, que os valores de Ra para a condição polido encontram-se próximos quando comparados entre si. Já para a condição retificado, os valores possuem diferenças razoáveis entre si, destacando-se DIN 1.2767 com maior Ra entre os materiais. Possivelmente isto está relacionado ao seu processo de fabricação e consequentemente sua microestrutura final.

Os valores de dureza obtidos é de 60 HRC para os aços sinterizados e 58 HRC no aços convencional com tolerância de + 2 HRC, visando atingir faixas de trabalho próximo às condições de projeto de ferramentas para conformação a frio.

A taxa de desgaste será calculada com base na Equação de Rabinovicz (HUCTCHINGS, 1992), descrita na Equação 1.

$$\frac{\mathrm{dW}}{\mathrm{dt}} = \frac{(K.\mathrm{PV})}{H} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Sendo $\frac{dW}{dt}$ a taxa de desgaste medida em $\frac{mm^3}{N.m}$, K é o coeficiente de desgaste, V é a velocidade de ensaio (m/s), t é tempo em segundos, P é a força normal exercida sobre o disco no ensaio (N) e H é a dureza do material

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

ensaiado (HRC). O coeficiente de desgaste (K), a velocidade de ensaio e o tempo foram controlados com auxílio do *software* Instrum X-versão 4.4 do tribômetro.

Os resultados mostrados nas Tabelas 3 e 4 mostram os valores da taxa de desgaste calculados para os três corpos de prova ensaiados sob as mesmas condições para cada material metálico.

Os valores apresentados na Tabela 3 mostram valores próximos entre si, independente da diferença existe entre composição química e microestrutura.

Em ordem decrescente, o DIN 1.2767 apresentou maior taxa de desgaste quando comparados aos outros tipos de aço. A diferença entre o aço com maior taxa de desgaste e o aço Vanadis 4 (menor taxa de desgaste) é 0,098, valor representa 18% da maior taxa de desgaste. Esta diferença nos valores da taxa de desgaste possivelmente, tem origem em função das diferentes microestruturas de cada material ensaiado.

Para os valores de desvio-padrão encontrados, os valores apresentaram um valor médio de 15% do valor médio encontrado da taxa de desgaste. Esse valor poderia ser reduzido se fossem ensaiados maior número de corpos de prova para cada material metálico.

A Tabela 4 mostra os valores da taxa de desgaste para os corpos de prova com acabamento superficial retificado ensaiados sob a mesma carga de 10N.

Conforme demonstrado na Tabela 4, o DIN 1.2767 apresentou maior taxa de desgaste também com o acabamento retificado quando comparado ao acabamento polido.

O S390V apresentou a menor taxa de desgaste para a condição retificada e força de 10N, o mesmo que aconteceu com a condição superficial polida.

Além disso, a condição retificada apresentou maior diferença entre os materiais com maior e menor taxa de desgaste, 0,237, o que representa aproximadamente 39% do maior valor.

Com isso é possível concluir que para a força de 10N, a condição retificada influência de maneira mais significativa o desgaste do material frente aos esforços aos quais foi submetido.

Para todos os tipos de aço com carga de 10N a taxa de desgaste foi menor para condição retificada do que o acabamento polido.

CONCLUSÕES

Conforme observado experimentalmente, os ensaios realizados com a carga de 10N apresentaram variação dos valores de taxa de desgaste para as diferentes acabamento superficiais: retificado e polido.

Observou-se que a influência do tipo de acabamento superficial no valor da taxa de desgaste é mais significativa para o acabamento superficial retificado. Provavelmente essa influência ocorre devido aos diferentes valores de Ra medidos na superfície dos corpos de prova retificados.

Os materiais sinterizados apresentaram melhor resistência ao desgaste, no dois acabamentos ensaiados, em relação ao aço ferramenta convencional DIN 1.2767. Esse melhor desempenho ocorre, muito provavelmente em função da microestrutura dos materiais metálicos comparados neste trabalho.

Para trabalhos futuros, sugere-se investigar a resistência ao desgaste dos aços ferramenta obtidos por metalurgia do pó e, revestidos com camadas de engenharia, para estudar e compreender os mecanismos de desgaste predominante neste sistema tribológico.

Além disso, mostrou-se interessante correlacionar a rugosidade superficial do material, anterior e posterior a realização dos ensaios, para que assim seja possível relacionar matematicamente a rugosidade superficial (acabamento superficial) com a taxa de desgaste obtida experimentalmente.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Cerâmicos LACER, pelo suporte técnico na execução experimental; Ao Laboratório de Metalurgia Física LAMEF/ UFRGS.

REFERÊNCIAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G99-05: Standard Test

Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, Pennsylvania, 2010.

2. ARSLAN, F.K., *et. al,* Characterization of criogenic heat treated Vanadis 4 PM cold work steel. Vaccum Nº86. P. 370-373. 2011.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 2768-1 – Tolerâncias Gerais - Parte 1: Tolerâncias para dimensões lineares e angulares sem indicação de tolerância individual. Rio de Janeiro, 2001.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 6508-1 – Materiais metálicos - Ensaio de dureza Rockwell Parte 1: Método de ensaio (escalas A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T). Rio de Janeiro, 2008.
5. BAHRAMIA, A. *et.al.* Effects of conventional heat treatment on wear resistance of AISI H13 tool steel. Wear. N° 258. p. 846–851. 2005.
6. BOTH, G.B., Caracterização e avaliação tribológica de superfícies resistentes ao degaste, para aplicação em ferramentas de conformação à frio. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais PPG3M-Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, 2011.
7. BUDINSKI, K.G. Surface engineering for wear resistance. Prentice Hall 1°ed. 1988. 384 p.
8. CASELLAS, Daniel. *et.al.* Fracture toughness of carbides in tool steels evaluated by nanoindentation. Acta Materialia. N° 55. P. 4277–4286. 2007.

   experiments under dry/wet condition. Materials and design Nº48. P. 2-13 2013.
9. FONTALVO, G.A. *et.al.* Microstructural aspects determining the adhesive wear of tool steels. Wear Nº 260. P.1028-1034 2005.
10. STACHOWIAK, G. W. Enginnering Tribology. Elsevier Inc. 3°ed. 2005.
11. HATAMI, Spehr. *et.al.* Galling related surface properties of powder mettalurgical tool steels alloyed with and without nitrogen. Wear Nº 269. P. 229-240 2010.
12. HUCTCHINGS, I.M. Tribology-Friction and wear of engineering material. 1ºEdition, London 1992.
13. JAPANESE STANDARDS ASSOCIATION. JIS B0601. Surface Roughness. Tokyo : Japanese Standards Association, 2001.
14. KARLSSON, Patrik. *et.al*. Galling resistance and wear mechanisms for cold-work tool steels in lubricated sliding against high strength stainless steel sheets. Wear. P.92-97. 2012.
15. KENNEDY, David. *et. al.* Methods of wear testing for advanced surface coatings and bulk Materials. Journal of Materials Processing Technology Nº 77. P.246-253 1998.
16. MATTAR, Taha. *et.al.* Improving the wear resistence of M41 steel by nitrogen alloying and ESR. Materials Characterization. p. 407-415. 2007.
17. SANNA ALA-Kleme, *et.al.* Abrasive wear properties of tool steel matrix composites in rubber wheel abrasion test and laboratory cone crusher experiments. Wear. N° 263. P. 180–187. 2007
18. SUCHÁNEK, J. KUKLÍK, V. Influence of heat and thermochemical treatment on abrasion resistance of structural and tool steels. Wear. N° 267. P. 2100-20108. 2009.
19. YOUSIF, B.F. Design of newly fabricated tribological machine for wear and frictional

    Experiments under dry/wet condition. Materials and design Nº48. P. 2-13. 2013.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Tabela 3. *Taxa de desgaste calculados para os corpos de prova ensaiados com carga de 10N e acabamento superficial polido.*

Tipo de Aço	CP	Taxa de Desgaste ($\frac{mm^3}{N.m}$)
S390V	CP 1	0,35
	CP 2	0,47
	CP 3	0,39
	Média	0,40
	Desvio-Padrão	0,06
Vanadis 4	CP 1	0,42
	CP 2	0,44
	CP 3	0,40
	Média	0,42
	Desvio-Padrão	0,02
Vancron 40	CP 1	0,54
	CP 2	0,46
	CP 3	0,46
	Média	0,49
	Desvio-Padrão	0,05
Vanadis 10	CP 1	0,44
	CP 2	0,44
	CP 3	0,52
	Média	0,47
	Desvio-Padrão	0,05
DIN 1.2767	CP 1	0,52
	CP 2	0,49
	CP 3	0,54
	Média	0,52
	Desvio-Padrão	0,03

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Tabela 4. *Taxa de desgaste calculados para os corpos de prova ensaiados com acabamento superficial retificado.*

Tipo de Aço	CP	Taxa de Desgaste ($\frac{mm^3}{N.m}$)
S390V	CP 1	0,34
	CP 2	0,35
	CP 3	0,43
	Média	0,37
	Desvio-Padrão	0,05
Vanadis 4	CP 1	0,34
	CP 2	0,39
	CP 3	0,43
	Média	0,39
	Desvio-Padrão	0,05
Vancron 40	CP 1	0,43
	CP 2	0,45
	CP 3	0,47
	Média	0,45
	Desvio-Padrão	0,02
Vanadis 10	CP 1	0,41
	CP 2	0,41
	CP 3	0,39
	Média	0,40
	Desvio-Padrão	0,01
DIN 1.2767	CP 1	0,62
	CP 2	0,63
	CP 3	0,58
	Média	0,61
	Desvio-Padrão	0,03

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

ABORDAGEM CONTEXTUALIZADA DO TEMA AGROTÓXICOS: UMA PROPOSTA PARA O ENSINO DE QUÍMICA

CONTEXTUALIZED APPROACH OF PESTICIDES SUBJECT: A PROPOSAL FOR TEACHING CHEMISTRY

MEDEIROS, Maraína Souza[1]; GOULART, Simone Machado[2*]; SANTOS, João Paulo Victorino[2]

[1] Universidade Federal de Uberlândia, Mestranda em Qualidade Ambiental, Avenida Amazonas, S/N, Câmpus Umuarama, CEP: 38.400-902, Uberlândia – MG, Brasil
(fone: +55 34 3225 - 8444)

[2] Instituto Federal de Goiás – Câmpus Itumbiara, Professor(a) efetivo(a) do curso de Licenciatura em Química, Avenida Furnas, n° 55, Village Imperial, CEP: 75.524-010, Itumbiara – GO, Brasil
(fone: +55 64 2103 - 5600)

** Autor correspondente*
e-mail: simone.goulart@ifg.edu.br

Received 29 January 2016; received in revised form 28 March 2016; accepted 23 June 2016

RESUMO

Os agrotóxicos são substâncias químicas que tem por finalidade o controle de pragas na agricultura, pecuária e para fins domissanitários. A utilização da temática como eixo norteador para se trabalhar conceitos químicos é de grande interesse na área de Ensino de Química, principalmente quando aplicada nas disciplinas de Química Ambiental, Analítica e Orgânica, visto que uma das maiores preocupações na Ciência Química é o modo como os educadores contextualizam suas disciplinas específicas com seus discentes. Nesse sentido, o trabalho objetivou investigar o tema "agrotóxicos" na literatura, bem como por meio de entrevistas com docentes da área da Química e contextualizá-lo em três áreas específicas: Ambiental, Analítica e Orgânica. Adicionalmente, foi produzido um caderno didático a partir dessas contextualizações. O tema ainda é pouco explorado em sala de aula pelos professores, entretanto esse trabalho trouxe um novo olhar ao tema e destacou sua importância regional e, principalmente, seu grande potencial para contextualização nas diversas áreas da Química. Os dados obtidos contribuíram para a construção do caderno didático, inclusive, no que diz respeito às sugestões de atividades pelos docentes. Assim sendo, o material didático produzido torna-se um mecanismo relevante para agregar conhecimentos quanto aos agrotóxicos no contexto da educação em Química.

Palavras-chave: *Pesticidas; Química; Contextualização.*

ABSTRACT

Pesticides are chemicals that aim to control pests in agriculture, livestock and household cleaning purposes. The use of the theme as a guideline for working chemical concepts is of great interest in the field of Chemistry Teaching, especially when applied in the area of Environmental Chemistry, Analytical Chemistry and Organic Chemistry, as a major concern in Chemical Science is the way how educators contextualize their specific subjects with their students. After conducting interviews with six chemistry teachers who teach in Chemistry Course, the theme "pesticides" was contextualized in the specific disciplines of the Course, using data supplied by teachers and by gathering information in scientific articles and books. By this all, an educational copybook was produced.

Keywords: *Pesticides; Chemistry; Contextualization.*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUÇÃO

Conforme pesquisas apontadas por Chassot (2004), buscar alternativas para melhor difusão da Ciência Química e da sua importância social no mundo atual é de responsabilidade dos educadores dessa área. Além disso, é preciso não somente destacar o papel dos educadores na divulgação dos benefícios dessa Ciência para sociedade, mas também e, principalmente, analisar criticamente as interferências da Química que, por vezes, são muito nocivas para o meio ambiente. Professores enfrentam muitos desafios ao ter que aprender a ensinar a Ciência de uma forma eficaz, envolvendo o aluno, para alcançar uma aprendizagem produtiva (Schwarz, 2009).

Os agrotóxicos são substâncias químicas que tem por finalidade o controle de pragas (animais, vegetais, bactérias ou fungos) e doenças que as plantas podem vir a adquirir. Além disso, são substâncias que representam riscos potenciais à saúde pública (WHO, 1990). Essas substâncias também são conhecidas como defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas, remédio de planta e veneno. A sua aplicabilidade, em termos de larga escala, é verificada tanto na agricultura quanto nas pastagens para pecuária, além de florestas nativas e plantadas, ambientes hídricos, urbanos e industriais (Peres *et al*., 2003). O termo agrotóxicos, portanto, inclui uma diversidade de compostos tais como inseticida, fungicida, herbicida, moluscida, nematicida e outros, dependendo da sua finalidade de uso (Aktar *et al*., 2009).

A utilização de temas contextualizadores para se ensinar conteúdos de Química é uma das melhores maneiras encontradas pelos docentes para chamar a atenção dos discentes, como meio de incitar o interesse pelo conteúdo proposto em sala de aula. Dentre os diversos temas contextualizadores, destacam-se os agrotóxicos. Além de ser um eixo temático social que motiva os alunos, o tema também é rico conceitualmente, o que permite ao professor desenvolver com seus alunos conteúdos químicos, biológicos, ambientais e entre outros. Essa abordagem permite aos alunos compreender a importância dos agrotóxicos na agricultura e em outros setores, além de conscientizá-los sobre o manuseio correto dessas substâncias. Como consequência, a proposta de contextualização favorece o desenvolvimento intelectual por despertar o espírito crítico do aluno para que possa intervir em diversas situações cotidianas (Cavalcanti *et al*., 2010).

Trabalhos relacionados ao tema agrotóxicos apontam para objetivos como conscientizar os alunos sobre as implicações do uso dos mesmos e a sua relação com conceitos químicos, principalmente para aqueles estudantes que vivenciam a agricultura local, no manuseio desses produtos, proporcionando, assim, uma aproximação do conhecimento químico com a realidade que os cercam (Braibante e Zappe, 2012).

Nesse sentido, o trabalho de pesquisa teve como objetivo investigar o tema de forma a promover a contextualização em três áreas específicas da Química: Química Ambiental, Analítica e Orgânica. Os dados da investigação referem-se, principalmente, às pesquisas que relacionam os agrotóxicos com o ensino de Química; informações governamentais sobre o uso de agrotóxicos no Brasil e em Goiás; principais cultivos do Estado e; conteúdos químicos que podem ser trabalhados a partir do tema. Grande parte dos dados obtidos foram alcançados mediante entrevista semi-estruturada com docentes que trabalham nas áreas citadas.

A realização da pesquisa se justificou por sua relevância científica na contextualização do tema com as disciplinas da Química, já que o aperfeiçoamento desse tipo de conhecimento pôde agregar grande valor ao corpo de investigações nas áreas específicas da Química. Além do mais, a pesquisa apresentou grande caráter social, uma vez que os resultados obtidos poderão ser disponibilizados e reproduzidos por docentes e discentes a fim de subsidiar o trabalho do educador em sala de aula, tornando o ensino contextualizado e interdisciplinar, principalmente no estado de Goiás onde os agrotóxicos são muito utilizados, indo de encontro à realidade dos docentes e discentes.

Ensino de Química e a necessidade de uma abordagem contextualizada

O Ensino de Ciências não pode ser encarado como um modo de preparar os alunos para um mundo que é estático e fixo, mas sim de

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

prepará-los para lidar com as mudanças e desafios em suas vidas (Shamsudin *et al*., 2013).

É comum professores trabalharem conceitos químicos de forma abstrata e tradicionalista fazendo com que os alunos se distanciem cada vez mais pelo interesse em estudar a Química. Nessa perspectiva, Carraro (1997) diz que o ensino dessa forma não se torna atrativo para o aluno e nem ao menos produtivo de tal forma que possa melhorar a vivência no meio em que o mesmo está inserido. Ademais, deixa de contribuir para a formação do indivíduo como membro atuante de uma sociedade. Por isso, Al-Sabbagh (2009) enfatiza que a aprendizagem do aluno tem que ser baseada na investigação, de forma a desenvolver a curiosidade e envolvimento dos mesmos.

Por tradição, a maioria das metodologias educativas na Química se pautam em perspectivas de ensino nas quais os conhecimentos são trabalhados de forma fragmentada, o que desfavorece a inter-relação entre esses conhecimentos. Além do mais, essa incapacidade de articulação entre os conteúdos gera uma padronização curricular dos mesmos, pois é imperceptível a valorização da relação destes conteúdos com questões tecnológicas, sociais e ambientais (Marques e Silva, 2013).

Nesse sentido, Chassot (2003) diz que entender a Ciência contribui para controlar e prever as transformações que ocorrem na natureza. Dessa forma, dedicar-se à educação ambiental, como muitos trabalhos desenvolvidos nessa área, têm-se mostrado bastante significativo no que diz respeito à busca por resoluções acerca das transformações decorrentes de situações cotidianas. A exemplo disso, Preusch (2009) revela que a realização de viagens de campo, como atividade educativa diferenciada, estende a aprendizagem dos alunos e aumenta o interesse dos mesmos pela ciência, bem como de cuidar do meio ambiente. Ademais, faz com que os alunos criem conexões com o mundo real e também os expõem a diferentes possibilidades de carreira na ciência.

Assim, o Ensino de Química tem que decorrer tanto por aspectos da interdisciplinaridade como também por aspectos da contextualização. Essa abordagem conceitual, segundo Carraro (1997, p. 15) facilita as relações vividas pelos educandos, pois "a aprendizagem acontece de maneira participativa e integrada à vida, proporcionando ao aluno, um estudo da Química mais agradável".

Como estratégia de facilitar o ensino de Química em sala de aula, Udo (2011) propôs em simular a Ciência através de pacotes de software com alunos do secundário na Nigéria. Dois grupos de alunos foram analisados: o primeiro recebeu uma aula através do simulador e o outro uma aula tradicionalista (exposição oral tradicional). O autor observou um efeito facilitador no desempenho dos alunos quanto à aprendizagem de conceitos de Química no primeiro grupo, independentemente do gênero dos alunos. Além disso, o envolvimento dos mesmos na aula foi bem mais evidente do que na aula tradicionalista.

Química Ambiental, Analítica e Orgânica: uma proposta para o ensino de agrotóxicos

A Química Ambiental é responsável por estudar fenômenos químicos e bioquímicos que acontecem na natureza, sejam eles naturais ou causados pela ação do homem e que podem comprometer não somente a saúde do ser humano, como também de todo planeta (Baird e Cann, 2011). A Química Analítica segundo Higson (2009), em contrapartida, estuda aspectos qualitativos (análises e estudos da composição de amostras) e quantitativos (quantificação de um determinado elemento em uma amostra – gravimetria). Já a Química Orgânica é responsável por estudar substâncias compostas por carbono que são comumente conhecidas como compostos orgânicos (Solomons e Fryhle, 2012). Tendo em vista essas definições, o uso do tema agrotóxicos aplicado às três áreas viabiliza uma investigação rica em conceitos químicos como também promove a aproximação da vivência do investigador com a Química.

A temática citada tem sido muito investigada pelas universidades em geral, uma vez que existe uma grande preocupação pelos pesquisadores em elaborar trabalhos que auxiliem o professor no tratamento da Química em todos os níveis de educação. A abordagem interdisciplinar de conteúdos da área torna-se relevante a partir do momento que se leva em consideração a inter-relação de tais conteúdos com os do cotidiano, inclusive, quando se explora conceitos de Química mediante uma

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

temática social como os agrotóxicos. São possíveis de serem explorados conceitos de Química, tais como: átomos, moléculas e substâncias e suas relações com os princípios ativos dos agrotóxicos; funções orgânicas e agrotóxicos; análise de agrotóxicos em solo, água, alimentos e fluidos biológicos; historicidade desses agroquímicos e a valorização da educação ambiental no controle de acidentes com trabalhadores rurais e na preservação dos recursos naturais (Braibante e Zappe, 2012). Nessa perspectiva, é possível verificar que a utilização do tema como eixo norteador no tratamento de conceitos científicos no Ensino de Química favorece uma atuação mais estimulante dos alunos e, além disso, promove o objetivo da interdisciplinaridade de conteúdos.

A importância dos agrotóxicos na sociedade

Com o crescimento contínuo da população mundial e, principalmente, devido ao aumento da demanda por alimentos, tem favorecido o desenvolvimento de sistemas agrícolas cada vez mais sofisticados e eficientes. Nesse sentido, o uso de agrotóxicos como alternativa para o controle de pragas durante o cultivo e após a colheita tornou-se uma ferramenta essencial tanto para garantir o crescimento da produção agrícola quanto para aumentar a qualidade da mesma (Chiaradia, 2009). Nos Estados Unidos, por exemplo, boa parte das culturas de alimentos comercializadas utiliza algum tipo de agrotóxico, com exceção das fazendas de cultivo de produtos orgânicos, as quais utilizam pesticidas naturais (Baird e Cann, 2011). No entanto, para garantir máximos benefícios pelo uso de agrotóxicos, em um mínimo custo ambiental e econômico, é necessário que sejam manuseados por pessoas devidamente treinadas e equipadas, se possível em estreita ligação com tecnologias complementares (Cooper e Dobson, 2007).

Apesar de os agrotóxicos serem extremamente importantes para o aumento da produtividade e na eliminação de organismos vivos que atrapalham o crescimento dos cultivos, há vários problemas associados à sua aplicação, tais como: a contaminação do ambiente pelo descarte inadequado dessas substâncias em recursos hídricos e/ou solos; efeitos adversos à saúde dos seres vivos e problemas associados com presença de resíduos de agrotóxicos em alimentos. O seu uso cada vez crescente tem causado severos riscos à saúde pública, principalmente em trabalhadores rurais que manuseiam esses produtos químicos diariamente (Cassal *et al*., 2014). Por serem potencialmente tóxicos à saúde humana, os agrotóxicos podem induzir a efeitos deletérios, tais como: câncer, efeitos sobre a reprodução, imunidade ou sistema nervoso. Estes efeitos vão depender da quantidade de produto químico a qual a pessoa foi exposta e também da via de exposição (WHO, 2015). Nesse sentido, Saadi e Abdollahi (2012) enfatizam que estudos sobre a relação exposição a agrotóxicos e infertilidade humana devem ser realizados, principalmente, para elucidar os efeitos adversos aos agricultores expostos a essas substâncias em regiões menos desenvolvidas.

Devido aos riscos associados a grandes concentrações de agrotóxicos em alimentos, no Brasil existe um órgão responsável por monitorar estes resíduos em alimentos: Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). O PARA foi criado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) no intuito de fiscalizar a presença desses resíduos em alimentos, visto que o país apresenta um grande potencial agrícola e é considerado o maior consumidor de agrotóxicos no mundo (Jardim e Andrade, 2008; Cassal *et al*., 2014). Apesar de serem perigosos para a saúde humana, os agrotóxicos são essenciais para manter os cultivos livres de pragas e, consequentemente, garantir os alimentos para as refeições diárias da sociedade.

Conteúdos químicos aplicados ao tema agrotóxicos

Química Ambiental e agrotóxicos

Os agrotóxicos quando em contato com o meio ambiente podem sofrer processos de transferência (processo em que realoca a molécula sem alterar sua estrutura) ou de degradação (processo em que altera a estrutura química da molécula de agrotóxicos). Os processos de transferência podem ser do tipo erosivo, de lixiviação, absorção, adsorção, volatilização e deriva física, ocasionando diversas consequências como, por exemplo, o movimento da ação dos ventos. Já em processos de degradação eles podem ser classificados em

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

fotoquímica, microbiana, químicos e metabolismo. Dentre as consequências pertinentes a esse processo pode-se citar a degradação microbiana. Segundo Delcour *et al*. (2015), o processo de volatilização é um dos principais responsáveis pela presença de agrotóxicos na atmosfera, devido à transformação da substancia liquida ou sólida em uma fase gasosa. Já o processo de transporte de agrotóxicos é influenciado por fatores como sazonalidade de precipitação, intensidade e aumento de temperatura, e mudanças no uso do solo. Embora alguns agrotóxicos tenham um tempo de vida muito longo no ambiente, a maioria sofre reações químicas e bioquímicas em questão de dias ou meses, produzindo novas substâncias. Em função disso, baseado no tempo de meia-vida, os agrotóxicos são classificados em não persistente, moderadamente persistente e persistente (Baird e Cann, 2011).

Alguns fatores, como propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, bem como quantidade e frequência do uso, metodologias de aplicação, características bióticas e abióticas do meio e também condições climáticas, são pontos que podem influenciar no tempo de permanência dessas substâncias biocidas no meio ambiente. De acordo com Ribas e Matsumura (2009), estas são condições que variam de acordo com o produto e também com a forma de aplicação. Por esse motivo, não se pode determinar um modelo para explicar o comportamento desses biocidas e nem sua interação com o ambiente.

Os benefícios oriundos do uso de agrotóxicos, tanto na agricultora quanto em domicílios, são os mais variados possíveis. Entretanto, a utilização constante e excessiva de tais substâncias pode acarretar em uma resistência dos próprios organismos vivos ao princípio ativo do produto aplicado, como também pode ocasionar diversos problemas ambientais e à saúde dos seres vivos em geral. Segundo Botega (2011), a contaminação ambiental e humana pelo uso indiscriminado de agrotóxicos está longe de ser um problema simples, pois são situações que recaem sobre aspectos de ordem social, econômica e cultural.

Em estudos realizados por Feldman e Kepner (2010), observou-se uma estreita ligação dos agrotóxicos e os distúrbios de desenvolvimento e aprendizagem de crianças. Exposição das mães dessas crianças a essas substâncias causaram atrasos no desenvolvimento cognitivo, déficit de atenção, hiperatividade e autismo.

No cenário atual, uma saída para esses problemas é o uso otimizado de agrotóxicos para reduzir a contaminação ambiental, aumentar sua eficácia contra a praga-alvo e, principalmente, reduzir a resistência a essas substâncias, bem como o ressurgimento de pragas (Gill e Garg, 2014).

Portanto, o uso da Ciência Química tem sido reconhecido como um dos contribuintes capazes de favorecer o desenvolvimento sustentável mediante uma “Química sensível” (Iyere, 2008). A prática da Educação Ambiental nas escolas, segundo Obasoro *et al.* (2013), é importante para o desenvolvimento de uma sociedade sustentável e saudável, principalmente porque ela faz menção a várias facetas da vida humana, ecologia, transportes, recursos, alimentos, produção, entre outros.

Química Analítica e agrotóxicos

No ano de 2001, sob a coordenação da ANVISA, vários órgãos governamentais se uniram para criar um programa nacional de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos, principalmente em matrizes como verduras e frutas consumidas no país. O projeto denominado Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos (PARA) tem por finalidade “avaliar continuamente os níveis de agrotóxicos presentes em matrizes alimentares, colocando o governo a par da questão da segurança alimentar, evitando, assim, possíveis danos à saúde da população brasileira” (Peres *et al*., 2003).

Para isso, o PARA também buscou elaborar Procedimentos Experimentais Padronizados (POP’s), que relacionam aspectos gerenciais do programa e também sobre procedimentos a serem seguidos a respeito de coleta e remessa das amostras pelos laboratórios onde serão analisadas. É realizada primeiramente a amostragem (coleta das amostras de alimentos segundo os parâmetros de amostragem do POP’s). A segunda etapa consiste no preparo dessas amostras coletadas (a matriz passa por diversos tratamentos analíticos, tais como: extração de analito,

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

remoção dos interferentes e concentração). E a última etapa consiste na devida homogeneização das amostras sendo realizadas, posteriormente, análises de multirresíduo ou de determinação de ditiocarbamatos (Peres *et al*., 2003).

Como estratégia de ensino de alguns conceitos de Química Analítica associados aos agrotóxicos, Schlegel e Hemminger (2006) propuseram atividades que ressaltam os seguintes objetivos: cálculo da dose de um agrotóxico mediante os níveis de ingestão de alimentos; determinação de concentrações de resíduos de agrotóxicos; avaliação da segurança dos níveis de resíduos de agrotóxicos em alimentos e; avaliação dos custos e benefícios de alimentos orgânicos em comparação aos convencionais. Além de a proposta ressaltar aspectos da química analítica, também alerta os alunos quanto à segurança alimentar, pois, segundo Barret (2006), as crianças estão mais vulneráveis à exposição dessas substâncias do que os próprios adultos, devido a estas consumirem mais alimentos durante a fase de desenvolvimento. Esse exemplo demonstra claramente o objetivo da Química Analítica de abranger qualquer tipo de teste para fornecer informações pertinentes a uma matriz, no que tange a sua composição química (Higson, 2009), além de alertar as crianças sobre a problemática alimentos e agrotóxicos.

O método analítico "QuEChERS" tem sido amplamente utilizado pela comunidade científica internacional que analisa resíduos de agrotóxicos em alimentos, uma vez que diversos trabalhos na área tem utilizado o método em sua forma original ou com algumas adaptações. É uma técnica bastante eficaz, barata e simples quando se trata de análise de resíduos de agrotóxicos em matrizes complexas como os alimentos (Chiaradia, 2009). Em matrizes complexas como o solo, um método alternativo para extração de substâncias como os agrotóxicos, é a extração Sólido-Líquido com partição a baixa temperatura (método análogo ao de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura). A vantagem desta técnica é que reduz etapas adicionais de limpeza do analito antes da leitura em Cromatógrafo Gasoso (Soares *et al*., 2015). Além das técnicas de determinação de agrotóxicos em diversas matrizes, existe uma preocupação com a forma retirá-los do ambiente. Uma maneira de remediar ambientes contaminados por agrotóxicos tem sido a prática de biodegradação pelo uso de microrganismos. Atualmente, tem recebido cada vez mais atenção devido à sua eficiência, baixo custo e por ser ambientalmente correto (Hossain *et al*., 2015).

A utilização do tema para estudar conceitos de Química Analítica é uma maneira de mostrar aos graduandos como acontecem os procedimentos experimentais para identificação de resíduos de agrotóxicos em diversas matrizes. Ademais, segundo Higson (2009), a presente área fornece dados qualitativos e/ou quantitativos de qualquer amostra investigada que facilita a compreensão do analito detectado (por exemplo, algum tipo de agrotóxico). São conceitos como: amostragem, preparo de amostras, extração de analito, métodos analíticos, conservação de amostras, programa de análise de agrotóxicos no Brasil e outros assuntos.

Química Orgânica e agrotóxicos

Os primeiros inseticidas naturais orgânicos utilizados pelo ser humano foram a **nicotina** e a **rotenona**. A nicotina é extraída das folhas de fumo e foi utilizada a partir do século XVII para combater insetos em jardim. A rotenona, em contrapartida, é isolada somente a partir das raízes de *Derris elliptica* e sua aplicabilidade era no combate às lagartas desde o final do século XIX (Braibante e Zappe, 2012). A nicotina e a rotenona (Figura 1) são compostos orgânicos que apresentam em sua fórmula estrutural elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. A nicotina apresenta uma estrutura de cadeia cíclica enquanto que a rotenona é uma cadeia caracterizada como mista. Ademais, as estruturas mencionadas apresentam, respectivamente, os grupos funcionais amina e éter. Segundo Solomons e Fryhle (2012), os grupos funcionais são responsáveis por determinar a reatividade e propriedades previsíveis às moléculas.

<Figura 1>

Outros exemplos de compostos orgânicos dentre os agrotóxicos mais utilizados são os inseticidas: organofosforados, organoclorados e carbamatos. Os organofosforados são compostos orgânicos derivados do Ácido Fosfórico e apresentam como principal característica uma alta atividade biológica. O

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Malation é um exemplo de organofosforado comercializado e que apresenta fórmula molecular – $C_{10}H_{19}O_6PS_2$ – e nomenclatura oficial Fosforoditioato de 0,0-dimetil S-1,2 bis - (etoxicarbonil) – etila (Silva *et al*., 2013). Os organofosforados ganharam popularidade em todo o mundo em função dos organoclorados serem mais persistentes e altamente prejudiciais ao meio ambiente (McCauley *et al*., 2006). Os organoclorados, em contrapartida, são compostos orgânicos mais persistentes ao meio ambiente e que apresentam em sua fórmula radicais Cloro. O DDT é um exemplo de organoclorado proibido inclusive no Brasil. Sua fórmula molecular é – $C_{14}H_9Cl_5$ – e sua nomenclatura oficial é Dicloro – difeniltricloroetano (Silva *et al*., 2013). Devido a sua toxicidade e alta persistência nos ambientes aquático e terrestre, os organoclorados ganharam uma significativa atenção em termos globais (Ali *et al*., 2014). Por fim, os carbamatos são compostos orgânicos derivados do Ácido Carbâmico e apresentam baixa toxicidade em longo prazo. O Carbaril, por exemplo, é um carbamato que possui fórmula molecular – $C_{12}H_{11}NO_2$ – e nomenclatura oficial 1-naftil metilcarbamato (Silva *et al*., 2013). Entretanto, o seu uso intensivo na agricultura moderna tem causado preocupação pública em relação ao meio ambiente e a segurança alimentar (Morais *et al.*, 2011).

Além dos exemplos de compostos orgânicos presentes na composição dos agrotóxicos, é importante salientar as reações químicas que levam à sua degradação, como por exemplo, o DDT em DDD. Essas reações são de oxidação, redução, hidrólise e fotólise, e que são determinadas pelas propriedades físico-químicas dos agrotóxicos e o comportamento ambiental (água, ar, solo e biota) em que ele está inserido (Zacharia, 2011).

Partindo-se desses exemplos de agrotóxicos, tanto os naturais quanto os sintéticos, o professor de Química Orgânica pode explorar conceitos como: funções orgânicas, nomenclatura oficial e comum, fórmulas estrutural e molecular, ligações químicas e entre outros assuntos. Além de tais conceitos, segundo Solomons e Fryhle (2012), a Química Orgânica tem sua importância na composição de tecidos de plantas, nos neurônios de animais e também na composição dos alimentos que consumimos todos os dias.

Materiais didáticos e o Ensino de Química

Em virtude dos vários desafios enfrentados pelos professores no tratamento de conteúdos químicos em sala de aula, muitos pesquisadores estão desenvolvendo materiais didáticos no intuito de facilitar o trabalho do educador durante o processo ensino-aprendizagem. Nesse sentido, Santos (2007) diz que a utilização de unidades temáticas (UTs) na produção de materiais didáticos de Química tem gerado resultados interessantes porque promove uma melhor aprendizagem e também auxilia o trabalho do professor.

Em se tratando da temática “agrotóxicos e meio ambiente”, Adaime *et al.* (2014) propuseram e verificaram que a utilização de materiais didáticos como jogo, blog, folder e cartilha para capacitar e difundir o conhecimento sobre agrotóxicos é uma maneira de fazer com que os alunos reflitam sobre o assunto e se tornem jovens multiplicadores na comunidade em que vivem. Ainda segundo os autores, a produção da cartilha, em especial, com base nas histórias vividas pelos alunos, refletiu o quanto houve uma melhora no conhecimento dos envolvidos quanto aos agrotóxicos (informações científicas pertinentes ao tema). Isso denota que o uso de materiais didáticos aliados a unidades temáticas como os agrotóxicos na educação Química pode contribuir na evolução conceitual dos alunos em sala de aula, bem como na propagação do conhecimento para comunidade externa (ressaltando o papel social dos educandos).

Em contrapartida, Silva *et al.* (2014) abordaram em seu trabalho investigativo o desenvolvimento, avaliação e aplicação de um jogo didático de foco investigativo no intuito de abordar conceitos de química inorgânica no Ensino Médio (tabela periódica e funções inorgânicas). Segundo os autores, a estratégia de se utilizar jogos didáticos no ensino de Química favorece tanto o processo ensino-aprendizagem quanto proporciona o diálogo em sala de aula. Ainda sobre o uso de jogo educativo no ensino de Química, Silva *et al.* (2011) propuseram o jogo “Sudokímica” como ferramenta suplementar no processo ensino-aprendizagem de alunos do Ensino Médio através da resolução de problemas químicos. No entanto, os autores ressaltaram que uso de jogos

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

didáticos não devem ser encarados como substitutos de outros métodos de ensino, mas sim como recurso complementar e motivador durante o ensino dos educandos.

Para Lima e Mesquita (2008), o uso de programas de TV no contexto da sala de aula, como mecanismo facilitador do processo ensino e aprendizagem, favorece tanto o debate de assuntos químicos quanto permite a formação dos educandos para a cidadania (objetivo preconizado atualmente pela educação nacional). Segundo os resultados alcançados pelos autores, aliar os recursos audiovisuais com programas televisivos, durante o ensino de Química, favoreceu uma relação diferenciada entre os alunos, professor e conteúdo químico abordado.

Assim, conforme apontam Buffolo e Rodrigues (2015), conceitos químicos quando trabalhados de forma articulada com o contexto social do educando, estes acabam apresentando maior interesse pelos conteúdos e, naturalmente, conseguem assimilá-los melhor. Em contrapartida, Tenaw (2015) propõe estratégias ativas de ensino de química para a eficácia do processo de aprendizagem, tais como: uso de modelos durante o ensino; utilização das TIC (Tecnologia de Informação e Comunicação); uso da apreciação e avaliação; pontos para discussão; possuir preparações profissionais e professores altamente qualificados e outros.

PARTE EXPERIMENTAL

Ao longo da realização do presente trabalho pretendeu-se, inicialmente, investigar referenciais teóricos que faziam menção ao Ensino de Química associado a uma temática social e ambiental: os agrotóxicos. Tal investigação teve como principal propósito nortear os caminhos para a produção de uma intervenção didática como ferramenta de apoio para os educadores de disciplinas específicas do curso de Licenciatura em Química. Para contribuir na contextualização do tema e, consequentemente, na produção de um material didático, também foi executada uma entrevista semi-estruturada com seis professores da área da Química que lecionam as disciplinas de Química Ambiental, Analítica e Orgânica.

As entrevistas ocorreram no primeiro semestre de 2013, especificamente nos meses de março e abril. As questões abordadas no questionário buscaram identificar quais as concepções dos educadores a respeito da terminologia agrotóxicos, inclusive, da forma com a qual eles obtiveram essa concepção. Além disso, também buscaram verificar se esses professores já trabalharam suas disciplinas específicas a partir da temática em foco e como os conteúdos químicos das disciplinas de Química Ambiental, Analítica e Orgânica poderiam ser trabalhados por meio dessa temática sugestiva.

Com base nessas informações, a estruturação do caderno didático seguiu as sugestões apontadas pelos professores juntamente com informações de referenciais teóricos sobre o assunto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dados obtidos nas entrevistas com os docentes

Os seis docentes entrevistados foram questionados quanto à concepção que possuem sobre o tema agrotóxicos. Dessa totalidade, quatro admitiram que a concepção do termo estivesse relacionada a um produto utilizado na agricultura para fins de aumento de produtividade, além de combater pragas em lavouras. Em contrapartida, dois docentes acreditam que os agrotóxicos são substâncias químicas utilizadas não somente na agricultura, mas também na pecuária e para fins domissanitários, no intuito de reduzir pragas. Tendo em vista essas duas vertentes, observa-se que o conceito não é amplo pela maioria dos entrevistados. Um material didático para dar suporte aos professores será de fundamental importância para que a contextualização do tema seja uma ferramenta para o ensino de seus conteúdos e a aproximação da realidade do aluno na aprendizagem significativa da Química.

Daí a necessidade de se discutir temas relevantes como os agrotóxicos no contexto escolar, pois a maioria das abordagens em artigos científicos se relaciona a aspectos químicos e ambientais associados aos agricultores e aplicadores de tais produtos e aos riscos que essas pessoas estão expostas. Dificilmente são encontrados trabalhos que relacionam a temática a uma abordagem pedagógica para as aulas de Química. O ensino

de Ciências articulado a uma abordagem contextualizada, segundo Genovese e Pessoa (2013), é uma maneira de provocar mudanças na mentalidade educacional dos indivíduos envolvidos nesse contexto. No contexto das faculdades da Califórnia, Spring (2009) diz que nas competências básicas como requisito para um bom sucesso do aluno está o Ensino e Aprendizagem Contextualizada (EAC), pois é uma estratégia promissora que envolve ativamente os alunos, como também promove a melhoria de aprendizagem e desenvolvimento de competências.

Na segunda questão da entrevista investigou-se como os educadores obtiveram suas concepções acerca dos agrotóxicos. Foi possível observar que os professores entrevistados obtiveram a concepção de agrotóxicos das mais diversas formas possíveis, desde a leitura de artigos de periódicos sobre o assunto até pelos próprios familiares que trabalhavam e/ou moravam no campo. Pelos resultados obtidos, a maioria adquiriu a concepção do termo por meio de leitura de artigos científicos que tratam o assunto. Daí a importância de se trabalhar a temática no contexto da sala de aula, a fim de promover a melhor divulgação e visualização do assunto tanto pelos professores quanto pelos alunos. Carraro (1997), por exemplo, trabalhou o tema agrotóxicos com enfoque na Educação Ambiental sugerindo diversas atividades educativas (leitura de reportagens sobre agrotóxicos; pesquisa de campo; análise de rótulos e/ou embalagens vazias de agrotóxicos pelos alunos; atividade experimental e exercícios de fixação), tanto para o ensino fundamental quanto para o médio.

Ao verificar junto aos professores como eles trabalham suas disciplinas específicas com seus alunos, a maioria apontou que suas aulas tem característica expositiva dialogada e, sempre que possível, partem de uma abordagem contextualizada. É possível perceber que a maioria dos professores se preocupa em aproximar os conceitos científicos ao cotidiano do aluno como objetiva a terminologia **contextualização**, entretanto não souberam explicar de que forma trabalham a proposta. Cavalcanti *et al.* (2010) perceberam que a utilização do tema contextualizador aliado a algumas estratégias didáticas (leitura, experimentação, estudo de meio, grupos de discussão e dentre outros) promoveu uma participação mais ativa dos estudantes e, principalmente, favoreceu a socialização de ideias, participações e mudanças positivas nas ideias iniciais que os alunos tinham sobre os agrotóxicos.

Ainda sobre a questão das metodologias aplicadas pelos docentes nas aulas de Química, foi perguntado durante a entrevista se os mesmos utilizam ou já utilizaram em algum momento a temática no tratamento de conteúdos específicos da Química. Pôde-se constatar que a contextualização dos agrotóxicos às disciplinas específicas em foco é bem evidente, principalmente em Química Ambiental e Analítica. Isso ocorre possivelmente porque os professores dessas duas áreas já trabalharam com projetos de pesquisa voltados para o tema agrotóxicos.

Por fim, foram perguntados quais conteúdos da Química poderiam ser trabalhados a partir do estudo dos agrotóxicos. A Tabela 1 apresenta os conteúdos químicos apontados pelos docentes das áreas de Química Ambiental, Analítica e Orgânica que poderiam ser trabalhados em sala de aula a partir da contextualização do tema agrotóxicos. A última questão das entrevistas foi de fundamental importância para a produção do caderno didático, pois orientou os caminhos para se abordar conteúdos da Química associados aos agrotóxicos e também comprovou a riqueza do tema quando se trata da Ciência Química.

<Tabela 1>

Caderno didático – "Agrotóxicos: uma abordagem contextualizada em Química Ambiental, Analítica e Orgânica"

O caderno didático "Agrotóxicos: Uma abordagem contextualizada em Química Ambiental, Analítica e Orgânica", produzido ao longo dessa investigação, é uma ferramenta de apoio como resultado da pesquisa. O material apresenta trinta e uma páginas, sendo cada uma das áreas específicas da Química abordadas em capítulos separados. Essa produção didática foi construída com base em dados obtidos em entrevistas com docentes e também de referenciais teóricos da área de agrotóxicos. Sua capa está apresentada na Figura 2.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

<Figura 2>

Os assuntos abordados no material são: manejo de agrotóxicos no estado de Goiás e no Brasil; riscos de intoxicação causados pelo uso inadequado e exposição a essas substâncias; principais cultivos no estado de Goiás; técnicas de extração para amostras que contém agrotóxicos; nomenclatura de compostos orgânicos partindo-se de exemplos de agrotóxicos e; entre outros assuntos. A disposição dos conteúdos no caderno está estrategicamente organizada de forma a mostrar tanto para o aluno quanto para o professor que é possível trabalhar a contextualização e a interdisciplinaridade por meio do tema social "agrotóxicos", conforme sumário na Figura 3.

<Figura 3>

Além disso, o material conta com ilustrações coloridas a respeito do assunto no intuito de conquistar a leitura do aluno e também com atividades sugestivas ao final do caderno para que o professor possa utilizá-las durante a realização de suas aulas específicas. Aliar os conceitos científicos às ilustrações foi uma estratégia para facilitar o aprendizado do aluno, bem como tornar agradável a leitura sobre o assunto: Agrotóxicos e Química.

O caderno traz atividades sugestivas (Figura 4) elaboradas a partir do estudo dos agrotóxicos que podem ser trabalhados com os alunos em cada disciplina específica do curso de Licenciatura em Química (Química Ambiental, Analítica e Orgânica).

<Figura 4>

Também são apresentadas atividades sugestivas (Figura 5) que podem ser trabalhadas a interdisciplinaridade partindo-se do estudo dos agrotóxicos. Essa seção do caderno didático merece especial destaque porque mostra aos educadores que é possível tanto trabalhar a contextualização quanto a interdisciplinaridade no ensino de Química explorando-se um assunto que é tão importante no Brasil: uso dos agrotóxicos e seus riscos à saúde pública. Assim, a difusão do tema através do caderno didático é uma forma de alertar os alunos quanto aos riscos que essas substâncias oferecem à saúde humana, bem como torna os alunos e professores como multiplicadores dos saberes científicos abordados no caderno, conforme relatos de Buffolo e Rodrigues (2015).

<Figura 5>

De uma forma geral, o caderno didático abrange assuntos da Química com uma linguagem simples, porém valorizando o caráter científico da temática utilizada. Além disso, o material ressalta aspectos da agricultura goiana, bem como os cuidados que devem ser tomados pelas pessoas que mantém contato diário com essas substâncias nocivas. A maioria das produções de materiais educativos na área da Química está voltada para o público do ensino médio (cartilhas educativas e jogos lúdicos sobre agrotóxicos). Botega (2011), por exemplo, trabalhou o tema agrotóxicos aliado à educação ambiental com o intuito de produzir um material didático com alunos do ensino fundamental. A cartilha educativa produzida, segundo apontamentos do autor, contém histórias relatadas pelos próprios alunos no que diz respeito aos agrotóxicos e o meio ambiente. Além disso, a produção do material pelos próprios alunos foi uma estratégia que possibilitou uma aproximação dos mesmos com a realidade que os cercam.

Ainda sobre a educação ambiental, em contrapartida, Rezzadori e Cunha (2006) propuseram um trabalho de pesquisa em que o próprio educador produz seu material didático para utilizar em suas aulas de Química. O material produzido se assemelha a um livro didático, porém com uma abordagem coerente com as necessidades dos alunos partindo-se de temáticas ambientais (lixo, chuva ácida, poluição e outros). Além de facilitar o trabalho do educador, a proposta também cumpre com as exigências preconizadas pelas diretrizes curriculares.

Já Silva *et al.* (2014) apontam como proposta didática a elaboração e aplicação de um jogo lúdico sobre conceitos de Química Inorgânica para o ensino médio. O material produzido foi aplicado com alunos de uma escola pública e, segundo os autores, se mostrou eficaz, pois melhorou a interação em sala de aula, ampliou os conhecimentos dos alunos e promoveu um diálogo da pesquisadora

com os alunos durante a realização da atividade.

Na percepção de Fernandes e Stuani (2015), a temática agrotóxicos pode ser discutida em diferentes níveis de ensino e de conhecimento. Por exemplo, no Ensino de Ciências, podem ser trabalhados conteúdos conceituais e de cunho social, ambiental, político, ético, econômico e histórico, bem como pode ser dado ênfase a conceitos importantes para a formação de professores mais críticos e ativos na sociedade.

É notório que produções de materiais didáticos (cartilhas, apostilas, blogs e jogos lúdicos) para o público do Ensino Médio no que concerne o ensino de Química é bastante expressivo, tanto pelo uso do tema agrotóxicos quanto por outros temas ambientais. Assim, a criação de um caderno didático, conforme apresentado nos resultados dessa pesquisa, voltado para o Ensino Superior se tornou importante para engajar futuras produções educativas sobre agrotóxicos, inclusive, para esse público. Além do mais, a iniciativa favorece uma maior disseminação das informações sobre os agrotóxicos pelos acadêmicos, professores e comunidade em geral.

CONCLUSÕES

O ensino de Química, seja ele no nível médio ou no nível superior, é um grande desafio tanto para o professor quanto para o aluno, pois a maior dificuldade dos educandos está no caráter abstrato que a área do conhecimento é caracterizada. Já para os professores, o desafio está em como trabalhar conteúdos de Química de forma agradável, mas sem comprometer as concepções científicas que norteiam a disciplina. Além disso, as metodologias de ensino tradicionalistas (exposição teórica e maçante de conteúdos da Química), em muitas situações, não conseguem motivar o aluno e nem mostrar o quão interessante a Química pode se tornar.

O presente trabalho produzido (caderno didático) possibilitou vislumbrar o assunto "agrotóxicos aliado à Química" de forma agradável sem comprometer os conceitos científicos da área da Química. Ademais, a investigação se tornou pertinente ao passo que favoreceu um levantamento panorâmico da importância dada pelos docentes na utilização de eixos temáticos sociais e ambientais na área da Química. Ainda mostrou que diversos trabalhos científicos foram e estão sendo elaborados no sentido de tratar a periculosidade associada ao uso indiscriminado de agrotóxicos pelas pessoas, tanto na agricultura quanto em domicílios. Nesse sentido, a partir dos resultados apontados neste trabalho, o professor consegue fazer uma ponte entre o conteúdo programático previsto e o contexto social do aluno envolvido.

Com o trabalho foi possível observar que os agrotóxicos podem ser bem explorados extraindo-se diversos conteúdos químicos. O tema ainda é pouco explorado em sala de aula pelos professores, entretanto esse trabalho trouxe um novo olhar ao tema e destacou sua importância regional e, principalmente, o seu grande potencial para contextualização nas diversas áreas da Química. Os dados obtidos contribuíram muito para a construção do caderno didático, inclusive, no que diz respeito às sugestões de atividades pelos docentes.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal de Goiás – Câmpus Itumbiara, aos docentes que participaram dessa pesquisa, ao Programa de Educação Tutorial ("PET Química: Educação, Ambiente e Sociedade") e ao MEC/FNDE pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

1. Adaime, M. B.; Botega, M. P.; Prestes, O. D.; Zanella, R. Ciência e Natura, 2014, v. 36, n. 2, p. 250-257.
2. Aktar, M. W.; Sengupta, D.; Chowdhury, A. Interdisciplinary Toxicology, 2009, v. 02, n° 01, p. 1-12.
3. Al-Sabbagh, S. Senior Educational Research, 2009, p. 1-14.
4. Ali, U.; Syed, J. H.; Malik, R. N.; Katsoyiannis, A.; Li, J.; Zhang, G.; Jones, K. C. Science of The Total Environment, 2014, v. 476-477, p. 705-717.
5. Baird, C.; Cann, M. Pesticidas. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2011, cap. 10.
6. Barret, J. R. Environ Health Perspect, 2006, v. 114, n° 2, p. 1-3.
7. Botega, M. P. Dissertação de mestrado.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Santa Maria – Rio Grande do Sul, Brasil, 2011.
8. Braibante, M. E. F.; Zappe, J. A. Química Nova na Escola, 2012, v. 34, n.1, p. 10-15.
9. Buffolo, A. C. C.; Rodrigues, M. A. Investigações em Ensino de Ciências, 2015, v. 20, n° 01, p. 1-14.
10. Carraro, G. Área de Educação Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997, p. 95.
11. Cassal, V. B.; Azevedo, L. F. de; Ferreira, R. P.; Silva, D. G. da; Simão, R. S. Revista REGET, 2014, v. 18, n. 1, p. 437-445.
12. Cavalcanti, J. A.; Freitas, J. C. R. de; Melo, A. C. N. de; Freitas-Filho, J. R. de. Química Nova na Escola, 2010, v. 32, n.1, p. 31-36.
13. hassot, A. I. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Rio Grande do Sul. Revista Brasileira de Educação, 2003, n° 22, p. 89-100.
14. Chassot, A. Pra que(m) é útil o ensino? 2ª ed. Canoas: Editora ULBRA, 2004. 172 p.
15. Chiaradia, M. C. Tese de doutorado. Universidade de Campinas (Unicamp), Campinas, SP, Brasil, 2009.
16. Cooper, J.; Dobson, H. Crop Protection, 2007, v. 26, p. 1337-1348.
17. Delcour, I.; Spanoghe, P.; Uyttendaele, M. Food Research International, 2015, v. 68, p. 7-15.
18. Fernandes, C. dos S.; Stuani, G. M. Educação & Realidade, Porto Alegre, 2015, v. 40, n. 3, p. 745-762.
19. Genovese, C. L. de C.; Pessoa, J. de M. Revista Educação, Cultura e Sociedade. 2013, v. 3, n. 2, p. 323-336.
20. Gill, H. K.; Garg, H. Intech, 2014, p. 187-230.
21. Higson, S. Química Analítica. São Paulo: McGraw-Hill, 2009. p. 454.
22. Hossain, M. S.; Chowdhury, M. A. Z.; Pramanik, M. K.; Rahman, M. A.; Fakhruddin, A. N. M.; Alam, M. K. Appl Water Sci, 2015, v. 05, p. 171-179.
23. Iyere, P. A. Chemical Education Today, 2008, v. 85, n° 12, p. 1604-1606.
24. Jardim, I. C. S. F.; Andrade, J. de A. Química Nova, 2008, v. 32, n°04, p. 996-1012.
25. Lima, T. da C.; Mesquita, N. A. da S. Periódico Tchê Química, 2008, v. 05, n° 10, p. 14-20.
26. Marques, C. A.; Silva, R. M. G. da. Química Nova, 2013, v. 36, n°4, p. 600-606.
27. McCauley, L. A.; Anger, W. K.; Keifer, M.; Langley, R.; Robson, M. G.; Rohlman, D. Environ Health Perspect, 2006, v. 114, n. 6, p. 953-960.
28. Morais, S.; Dias, E.; Pereira, M. de L. The Impacto of Pesticides, 2011, p. 21-38.
29. Obasoro, C. B.; Oyinloye, O. A.; Ilesanmi, A. A. African Research Review, 2013, v. 7, n. 28, p. 298-306.
30. Owens, K.; Feldman, J.; Kepner, J. Pesticides and You, 2010, v. 30, n° 02, p. 13-21.
31. Peres, F.; Moreira, J. C.; Dubois, G. S. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. Fundação Oswaldo Cruz, 2003, cap. 01.
32. Preusch, P. L. Masters Dissertation, University of Maryland, 344 p., 2009.
33. Rezzadori, C. B. D. B.; Cunha, M. B. da. Revista Varia Scientia, 2006, v. 05, n. 09, p. 177-188.
34. Ribas, P. P.; Matsumura, A. T. S. Revista Liberato, 2009, v. 10, n. 14, p. 149-158.
35. Saadi, H. S.; Abdollahi, M. International Journal of Pharmacology, 2012, v. 8, p. 467-469.
36. Santos, F. M. T. dos. Experiências em Ensino de Ciências, 2007, v. 2, n. 1, p. 01-11.
37. Schwarz, C. Science Education, 2009, v. 93, n° 4, p. 720-744.
38. Schlegel, B.; Hemminger, L. National Institute of Environmental Health Sciences, 2006, p. 1-10.
39. Silva, M. R. da; Campos, A. C. E. de; Bohm, F. Z. Revista Saúde e Biologia (SaBios), 2013, v.8, n.2, p. 46-58.
40. Silva, B. da; Cordeiro, M. R.; Kiill, K. B. Química Nova na Escola, 2014, v. 00, n. 00, p. 01-08.
41. Silva, C. K. O.; Nogueira, J. P. A.; Souza, H. Y. S. Periódico Tchê Química, 2011, v. 09, n° 17, p. 42-47.
42. Shamsudin, N. M.; Abdullah, N.; Yamaat, N. Procedia – Social and Behavioral Sciences, 2013, v. 90, p. 583-592.
43. Soares, C. E. S.; Neves, A. A.; Queiroz, M. E. L. R.; Oliveira, A. F.; Costa, A. I. G.; Assis, R. C.; Andrade, C. E. O. J. Braz. Chem. Soc., 2015, v. 26, n° 09, p. 1990-1997.
44. Solomons, G.; Fryhle, C. B. Química Orgânica. v. 2, 10ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
45. Spring. Center for Student Success, 2009, 76 p.
46. Tenaw, Y. A. Int. J. Educ. Res. Rev., 2015, v. 03, n° 03, p. 77-84.
47. UDO, M. E. Modern Applied Science, 2011, v. 5, n° 6, p. 211-217.
48. World Health Organization – WHO. Online

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Q&A, Julho de 2015.
49. _____. World Health Organization, 1990, 123 p.
50. Zacharia, J. T. Pesticides in the Modern World – Trends in Pesticides Analysis, 2011, p. 01-19.

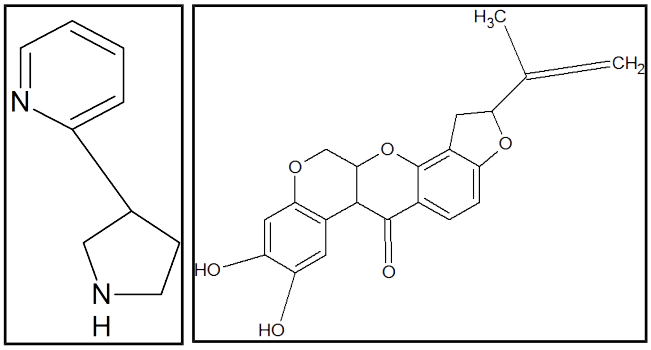


Figura 1. *Estrutura da nicotina (à esquerda) e estrutura da rotenona (à direita).*

Tabela 1. *Conteúdos das disciplinas específicas citados nas entrevistas.*

Química Ambiental	Química Analítica	Química Orgânica
-Água, solos e ar; -Dentro do tema água e solos podem-se abordar agrotóxicos em aulas expositivas, realização de seminários e resolução de exercícios. -Tabela periódica a partir da temática agrotóxicos (estrutura dos organoclorados e seus impactos negativos do seu uso indiscriminado).	-Análise de cátions e ânions; -Seminários desenvolvidos a partir de temas ambientais (por exemplo, agrotóxicos no curso de agronomia); -Soluções e concentrações; -Análise quantitativa de substâncias poluentes; - Amostragem e preparo de amostras; -Análise instrumental focada nos níveis de agrotóxicos em diversas matrizes.	- Esterioquímica -Configuração espacial de moléculas; -Sínteses orgânicas de compostos em processos industriais; -Identificação de grupos funcionais em compostos orgânicos; -Cultivo orgânico de alimentos; -Reações químicas; - Historicidade do uso de agrotóxicos; -Cálculos estequiométricos -Reatividade e solubilidade de compostos orgânicos.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Figura 2. *Capa do caderno didático produzido.*

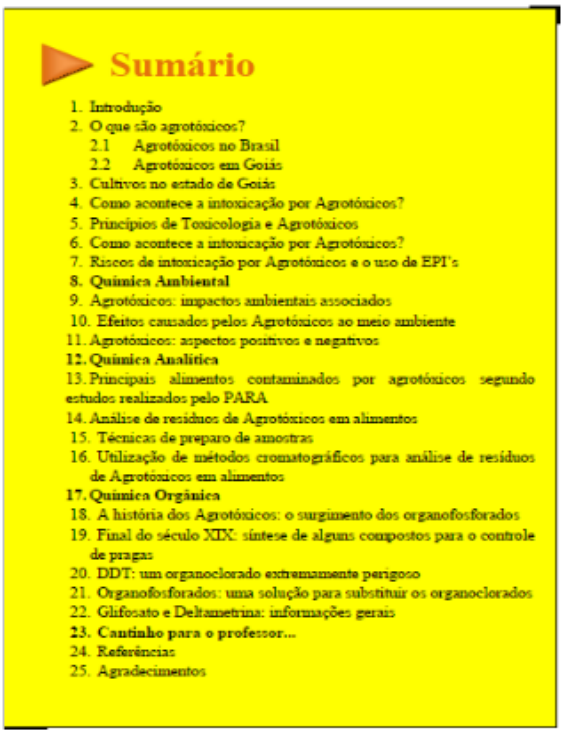


Figura 3. *Assuntos abordados no caderno didático.*

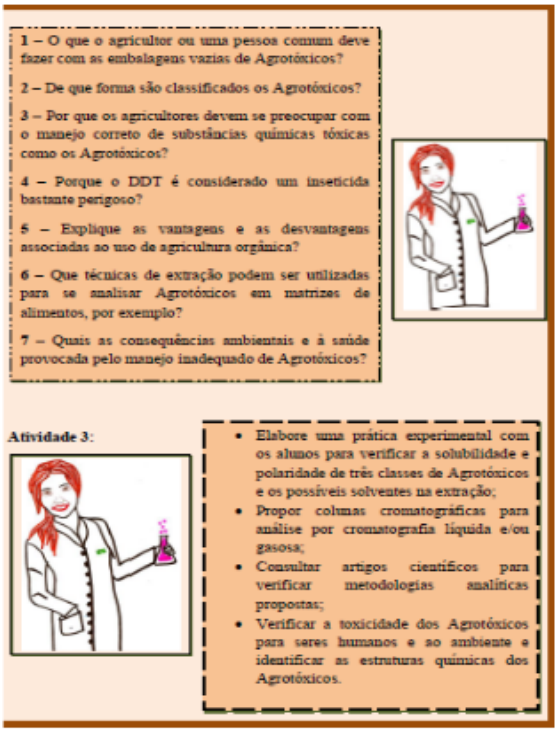


Figura 4. Seção do caderno didático com atividades sugestivas em cada área específica (Química Ambiental, Analítica e Orgânica).

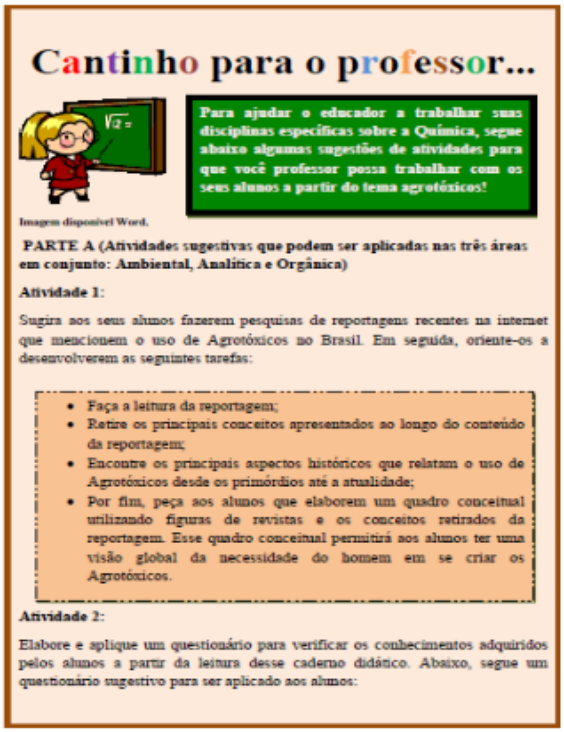


Figura 5. *Seção do caderno didático com atividades sugestivas a partir do tema "agrotóxicos" envolvendo a interdisciplinaridade.*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

OBTENÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS ULTRAFINOS E LUMINESCENTES COM Eu^{3+} A PARTIR DE PROTÓTIPO DE *SPIN COATER* DE BAIXO CUSTO

OBTAINING POLYMERIC LUMINESCENT AND ULTRATHIN Eu^{3+} FILMS FROM LOW COST SPIN COATER PROTOTYPE

GALVÃO, R.[a,*]; MENEZES, J. F.[b]; OLIVEIRA, V.[b]

[a] Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife – PE, Brasil.

[b] Centro de Formação de Professores, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 45300-000 Amargosa – BA, Brasil.

** Autor correspondente*

e-mail: galvao_rodrigo@outlook.com

Received 25 April 2016; received in revised form 29 March 2016; accepted 08 April 2016

RESUMO

Neste artigo, foi descrito o desenvolvimento de um *spin coater* de baixo custo a partir da plataforma Arduino. O protótipo foi testado na produção de filmes poliméricos com potencial para a formação de guias de onda. A perfilometria dos filmes mostrou resultados consistentes com modelos matemáticos conhecidos para *spin coaters*, confirmando o potencial do protótipo.

Palavras-chave: Arduino, guias de onda planares, lantanídeos.

ABSTRACT

In this article, we describe the development of an Arduino based low cost spin coater. The prototype was tested in the production of luminescent polymeric films with potential for the formation of waveguides. The films' profilometry showed consistent results with mathematical models known for professional spin coaters, confirming the potential of the prototype.

Keywords: Arduino, planar waveguides, lanthanides.

INTRODUÇÃO

Dentre as atividades realizadas nos laboratórios de Instituições de Ensino Superior e Médio, cabem destaque as práticas laboratoriais e pesquisas, nas quais um conjunto de equipamentos, instrumentos e reagentes faz-se imprescindível. Entretanto, dificuldades orçamentárias limitam o acesso de determinados recursos aos laboratórios de pequeno porte, sendo necessária a busca por soluções alternativas principalmente levando-se em conta a contenção mensal de cerca de R$ 500 milhões em gastos com a educação anunciada no início do ano de 2015 pelo governo Brasileiro. Nesse sentido, este trabalho descreve o desenvolvimento de um *spin coater* por meio da plataforma Arduino pelo Grupo de Materiais Fotônicos (GMF) em Amargosa/BA, durante pesquisa sobre propriedades espectroscópicas de filmes luminescentes à base do íon lantanídeo Eu^{3+}.

De todos os íons lantanídeos, o íon Eu^{3+} é o mais estudado em função de suas propriedades luminescentes, dai a escolha do mesmo para a produção dos filmes neste

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

trabalho. A principal transição responsável pela luminescência do íon európio ocorre entre os estados $^5D_0$ e os níveis ^7F_J, dos quais as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ são usualmente fracas. A principal vantagem do uso do íon Eu^{3+} é a não degenerescência dos níveis $^5D_0$ e $^7F_0$ resultando em uma forma totalmente simétrica. Como consequência, o número de transições referente a transição, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ subdividem-se no número correspondente as diferentes espécies presentes em determinado sistema. Além disso, o espectro de emissão do íon Eu^{3+} sempre apresenta-se relativamente simples, mesmo quando complexado por um ligante com baixa simetria. Em princípio, o estado $^5D_1$ também pode luminescer, mas até o presente momento tem-se observado tal fato somente a baixas temperaturas (<150 K) (Carnall *et al.*, 1977, Malta *et al.*, 1996, Mesquita *et al.*, 1997, Malta *et al.*, 1997). A Figura 1 apresenta os espectros de absorção/emissão do composto luminescente à base de Eu^{3+} empregado neste trabalho.

O uso de quelatos de Lantanídeos permite a dopagem na matriz polimérica orgânica em maiores concentrações (geralmente em torno de 2.5% wt), quando comparados aos respectivos sais (Sun *et al.*, 2004; Liang *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2004). Os processos de transferência de energia que ocorrem em complexos do tipo quelato (*i. e.*, efeito antena), contribui para o aumento do rendimento quântico e tempo de vida das matrizes ativas, desde que o estado tripleto do ligante esteja em uma posição superior aos níveis energéticos 4f em questão (Hasegawa *et al.*, 2003). Polímeros dopados com β-dicetonatos de Lantanídeos vêm sendo estudados como matrizes de lasers e fibras ópticas para redes de telecomunicação locais, dado seu baixo custo, alto desempenho, flexibilidade e estabilidade química.

A produção de filmes poliméricos luminescentes pode ser feita a partir da dissolução do polímero, polimerização térmica ou ainda cura por luz ultravioleta (UV) (Moynihan *et al.*, 2007). Na cura por UV, a reação de polimerização é desencadeada pela exposição da amostra a fontes controladas de luz UV de amplo espectro. No caso da polimerização térmica, o polímero é obtido a partir de uma reação de polimerização, partindo-se de reagentes específicos. Quanto à técnica de dissolução do polímero, que é empregada neste trabalho, a espessura dos filmes pode ser controlada por meio da concentração da solução polimérica. Quanto à deposição, o *spin coating*, *dip coating* e spray são mais indicados para soluções poliméricas (Zaharieva; Milanova; Todorovsky, 2011).

As técnicas de caracterização de filmes luminescentes são diversas. A estrutura de modos pode ser observada por meio de medidas de m-line ou acoplamento de prisma, no qual a amostra é colocada em contato com a base de um prisma e um feixe de laser é direcionado à base, refletindo totalmente. Os harmônicos de ondas eletromagnéticas propagados em guias de onda são estudados teoricamente de forma conjunta entre a mecânica quântica de as equações de Maxwell (Felderhof, 2015; Kawano; Kitoh, 2002; Boudrioua, 2010; Tong, 2014). Em determinados valores do ângulo de incidência, fótons sofrem tunelamento em direção ao filme, o que causa uma queda na intensidade da luz no detector. A partir da medida desses ângulos nos quais ocorre o tunelamento, são estimadas a espessura do filme e o índice de refração (Quinten, 2012).

Durante o processo de produção dos referidos filmes, surge a possibilidade de acoplar a plataforma Arduino, plataforma esta que é usada para prototipagem eletrônica e composta por uma placa única e *hardware* livre com o objetivo de criar projetos de eletrônica tais como automação residencial e robótica.

A plataforma Arduino também vem sendo utilizada em atividades didáticas para o Ensino de Física em uma abordagem denominada Física em Tempo Real (FTR), que consiste em apresentar dados coletados em experimentos por meio da conexão de sensores ao computador, permitindo ao aluno maior tempo para análise e interpretação dos resultados experimentais (Rocha *et al.*, 2014; Rocha, Guadagnini, 2014). A placa Arduino conecta-se ao computador por meio de uma porta serial e cabo USB, que pode servir para alimentação da placa e como entrada e saída de dados. Para projetos mais robustos, que envolvem componentes eletrônicos de grande consumo de corrente, é recomendado o uso de fontes de alimentação externas, escolhidas de acordo com as especificações dos componentes. Também é interessante o uso de fontes externas quando o projeto final deve ser independente de um computador e pilhas comuns não suportam o seu funcionamento por

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

um longo período de tempo. Os pinos ou conectores das placas Arduino podem ser programados de diversas formas. Na placa Arduino compatível Pro Mini utilizada neste trabalho, existem oito entradas analógicas e catorze pinos digitais dos quais seis podem ser configurados como saídas analógicas através de modulação por largura de pulso (PWM).

Embora o Arduino seja uma plataforma de código aberto, existe a marca comercial Arduino™, que produz suas próprias placas. No comércio de componentes eletrônicos, existem as chamadas placas compatíveis ou clones, que utilizam o ambiente de programação Arduino e linguagem C/C++, mas não compartilham a marca comercial. Este é o caso da placa usada neste trabalho. As saídas PWM são úteis no controle da velocidade de motores, como os utilizados na montagem do *spin coater* proposto. A interface com o usuário pode ser feita por botões, interruptores, sensores ou potenciômetros, similares aos *knobs* presentes em aparelhos de rádio para sintonizar uma estação ou em chapas aquecedoras para variar a temperatura ou agitação. Neste trabalho, apresentaremos os resultados da produção de filmes ultrafinos (espessura<200 nm) via técnica de *spin coating*.

O *spin coating* é um método comum de produção de filmes finos por meio da deposição da solução em um substrato que é rapidamente acelerado até a rotação desejada. A solução flui na direção radial do substrato pela ação de uma força de inércia que só existe no referencial em rotação, a força centrífuga, diretamente proporcional ao quadrado da velocidade angular de giro. O espalhamento da solução preenche o substrato e excede as bordas (desde que a quantidade adicionada seja suficiente), formando um filme até que a força de inércia seja equilibrada pela ação da resistência do filme ou que a evaporação do solvente eleve a viscosidade da solução (Hall *et al*., 1998; Aguilar, López, 2011).

Embora a técnica de *spin coating* seja relativamente simples do ponto de vista teórico, é necessário o uso de equipamentos específicos, os *spin coaters* para produzir os filmes com características específicas, como espessura controlada e elevada transparência e homogeneidade. Os motores utilizados nesses aparelhos devem ter elevadas velocidades de rotação, garantindo a ação da força centrífuga e reduzindo a espessura dos filmes. Aliado à velocidade de giro, os *spin coaters* profissionais possuem uma série de sequências programadas de aceleração e desaceleração, além de sistemas para o controle de exaustão de gases. Tais equipamentos possuem custo elevado, podendo chegar à R$30.000,00 (trinta mil reais) o que dificulta o acesso ao equipamento em laboratórios com baixo orçamento, por exemplo, em Instituições de Ensino Superior em fase de expansão/consolidação ou mesmo laboratórios didáticos de Ensino Médio. O sistema proposto neste trabalho não possui todas as funções de um aparelho profissional, no entanto é capaz de produzir filmes finos com elevada transparência e uniformidade, conforme será descrito adiante.

TIMELINE DO PROTÓTIPO DESENVOLVIDO

Na primeira tentativa de construção de um *spin coater* de baixo custo, o disco rígido (HD) de um computador foi conectado diretamente à fonte de alimentação de uma forma bastante simples (Figura 2-a). Foi possível desenvolver filmes luminescentes à base de európio com elevada transparência, porém o sistema não permitia o controle da velocidade e desligava automaticamente a cada ciclo de oito a dez segundos. Por esses motivos, buscamos outras possiblidades de controlar um motor de corrente contínua sem escovas (BLDC), usados, por exemplo, em aeromodelismo por sua elevada velocidade de rotação.

Tendo em vista a redução de custos, os motores BLDC utilizados são motores de HD de computadores devidamente desmontados, adquiridos gratuitamente em lojas de assistência técnica. A plataforma Arduino mostrou-se bastante eficiente ao controlar um motor de HD, permitindo alterar a velocidade e controlar o tempo de giro. O microcontrolador permite a inserção de bibliotecas prontas (*libraries*) que trazem a programação simplificada. Além disso, o *electronic speed control* (ESC) utilizado já traz o circuito que controla o HD montado, restando apenas conectar os pinos corretamente e inserir o código (Figura 2-b).

DESENVOLVIMENTO OU MATERIAL E MÉTODOS OU PARTE EXPERIMENTAL

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Pesou-se uma massa 0.10010 g de Poli(9-vinilcarbazola) (PVK/Aldrich), adicionou-se ao polímero uma massa de 0.00522 g do complexo luminescente [$Eu(TTA)_3(H_2O)_2$] (TTA= 2-Tenoiltrifluoroacetona). O polímero dopado com Eu^{3+} foi dissolvido em 30 ml de tetrahidrofurano (THF) à 50 °C sob agitação. A solução polimérica foi adicionada em alíquotas de 600 µl em substratos de vidro previamente cortados e com degrau de fita crepe de maneira que a espessura final do filme possa ser determinada através de perfilometria. Os substratos de vidro foram aderidos ao motor do *spin coater* por meio de uma fita adesiva 3M. Na primeira série de filmes produzidos, manteve-se fixa a rotação do *spin coater* em torno de 5000 rpm, medida através de um tacômetro calibrado e variou-se o tempo de rotação. Na segunda série de medidas, manteve-se fixo o tempo de rotação em 50 s e variou-se a velocidade de rotação. Após a formação dos filmes, estes foram levados à estufa com temperatura de 70 °C para evaporação completa do solvente. Em seguida, os filmes foram encaminhados para determinação da espessura via perfilometria (Taylor Hobson/Talystep), com medidas realizadas em triplicata. Os dados de alguns filmes são representados na Tabela 1. A Figura 3 mostra o aspecto dos filmes produzidos.

Tabela 1. *Parâmetros dos filmes produzidos*

Filme	Tempo de rotação (s)	Velocidade angular de rotação (rpm)	Espessura (µm)
1	10	5040	0,094
2	20	5040	0,065
3	30	5040	0,052
4	50	5040	0,037
5	50	1540	0,094
6	50	3440	0,074
7	50	4190	0,063
8	50	4540	0,031

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1 Análise da espessura dos filmes produzidos

Com base nas medidas de espessura h, são construídos gráficos que relacionam essa grandeza com as variáveis tempo e velocidade de rotação (Figura 4). Nota-se que a espessura dos filmes é inversamente proporcional ao tempo de giro e velocidade de rotação, conforme esperado, já que o aumento dessas grandezas intensifica a ação do fluxo da solução polimérica e evaporação do solvente.

A evolução temporal da espessura do filme sob a ação do *spin coater* pode ser aproximada na pela equação (1):

$$\frac{dh(t)}{dt} = -\propto h(t) - \beta \quad , \qquad (1)$$

onde h(t) é a espessura do filme, t o tempo, α é um parâmetro proporcional ao quadrado da velocidade angular de rotação e β é um parâmetro de evaporação (Kern, Schuegraf, 2001). Tais constantes dependem das características da solução polimérica, tais como densidade, viscosidade e coeficientes de transporte de massa. A solução numérica da equação (1) apresenta comportamento para h(t) compatível com os resultados experimentais. A correlação entre a espessura final do filme e a velocidade rotação geralmente é expressa por uma lei de potências do tipo:

$$h = \gamma \omega^{-b} \quad , \qquad (2)$$

onde γ e b são constantes positivas. O ajuste dos pontos do gráfico da espessura em função da velocidade angular fornece um valor de b=(0,58±0,28). Se a evaporação do solvente ocorre durante o giro do substrato (para solventes voláteis como o tetrahidrofurano), é esperado um valor de b próximo a 0,5, que está de acordo com o valor encontrado. O regime de evaporação rápida do solvente favorece a formação de filmes finos e ultrafinos, conforme os resultados da Tabela 1 (Kern, Schuegraf, 2001, Yimsiri, 2006).

4.2 Análise do desempenho do filme como um guia de onda

Dado o valor do índice de refração do PVK em torno de 1,696, o conjunto substrato de vidro/filme/ar pode formar um guia de onda planar. O guia de onda é formado por três meios dielétricos, tratados como homogêneos, lineares e

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

sem perdas. A permeabilidade magnética é constante e igual à μ_0. A luz se propaga na direção **k** e a estrutura é considerada invariante na direção **j**. O problema se resume à solução das equações de Maxwell para as condições de contorno e normalização de **E** e **H**. A solução de tais equações pode ser aproximada tomando o limite do modo transverso elétrico, ou seja: **E**=(0,E_y,0) e **H**=(H_x,0,H_z).

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_0 n^2 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$$

A Figura 5 mostra um modelo de guia de onda planar. Para o caso do sistema em estudo, o dispositivo converte luz ultravioleta em luz visível na medida em que confina a radiação eletromagnética no interior do filme.

Entretanto, mesmo os filmes de maior espessura (1 e 5, conforme a Tabela 1), possuem espessura inferior à espessura de corte do modo fundamental, em torno de 130 nm para o modo transverso elétrico com λ = 632.8 nm. Dessa forma, os filmes ultrafinos não são indicados para o confinamento de radiação eletromagnética (Figura 6-a). É possível simular o desempenho de filmes mais espessos, com h igual a 500 nm, por exemplo. Nas figuras 6-b a 6-d, observa-se o confinamento dos vetores **E**, **H** e **P**, com **P**=**ExH**, todos calculados em t=0. O módulo desses vetores cai exponencialmente na medida em que nos afastamos da camada polimérica. Conforme o esperado, o vetor de Poynting aponta na direção da densidade do fluxo de energia.

CONCLUSÕES:

Neste artigo, foi descrito o desenvolvimento de um *spin coater* utilizando-se a plataforma Arduino. O equipamento mostrou-se eficaz na produção de filmes ultrafinos de elevada transparência com espessuras variando entre 31 e 94 nm. Embora estes filmes não sejam capazes de confinar radiação eletromagnética em virtude de sua baixa espessura, podem ser produzidos filmes mais espessos por meio do controle da viscosidade da solução polimérica ou adição de múltiplas camadas. Outra perspectiva futura é o desenvolvimento de guias de onda simétricos com uma camada de índice de refração maior entre duas camadas de índice de refração menor, como as fibras ópticas, que possuem a espessura de corte do modo fundamental igual a zero.

REFERÊNCIAS:

1. Aguilar, R. G.; López, J. O. *Latin-American Journal of Physics Education*, **2011**, 5, 368.
2. Boudrioua, A. Photonic Waveguides. ISTE, **2010**.
3. Carnall, W.T., Crosswithe, H.; Crosswithe, H.M.; "Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanide in LaF_3", Argone National Lab. Argonne Illinos, 4493,**1977**.
4. Felderhof, B. Radiation from a semi-infinite unflanged planar dielectric waveguide. In: MAROWSKY, G. (Ed.). Planar Waveguides and other Confined Geometries. Springer New York, **2015**.
5. Hall, D. B.; Underhill, P.; Torkelson, J. M. *Polym. Eng. Sci.*, **1998**, 38, 2039.
6. Hasegawa, Y. *et al.* Applied Physics Letters, **2003**, 83, 3599.
7. Kawano, K.; Kitoh, T. Introduction to Optical Waveguide Analysis. John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
8. Kern, W.; Schuegraf, K. K. Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview. In: SESHAN, K. (Ed.). *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition).* Second edition. Norwich, NY: William Andrew Publishing, **2001**.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

9. Liang, H. *et al.* Materials Letters, **2005**, 59, 4030.
10. Liu, H.-G. *et al.* Journal of Luminescence, **2004**, 110, 11.
11. Malta, O.L *et al.* Journal of Luminescence, **1997,** 75, 255.
12. Malta, O.L; Santos, M.A.C.; Thompson, L.C.; Ito, N.K., Journal of Luminescence, **1996,** 69, 77.
13. Mesquita, M.E.; de Sá, G.F.; Malta, O.L; Journal Alloys and Compounds, **1997**, 250, 417.
14. Moynihan, S. *et al.* Optical Materials, **2007**, 29, 1821.
15. Quinten, M. *A Practical Guide to Optical Metrology for Thin Films*. Weinheim: Willwy–VCH, **2012**.
16. Rocha, F. S. da; Guadagnini, P. H. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, **2014**, 31, 124.
17. Rocha, F. S. da; Marranghello, G. F.; Lucchese, M. M. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, **2014**, 31, 98.
18. Sun, X. *et al.* Optics Communications, **2004**, 240, 75.
19. Tong, X. Fundamentals and design guides for optical waveguides. In: Advanced Materials for Integrated Optical Waveguides. Springer International Publishing, **2014**.
20. Yimsiri, P.; Mackley, M. *Chem. Eng. Sci.*, **2006**, 61, 3496.
21. Zaharieva, J.; Milanova, M.; Todorovsky, D. Applied Surface Science, **2011**, 257, 6858.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

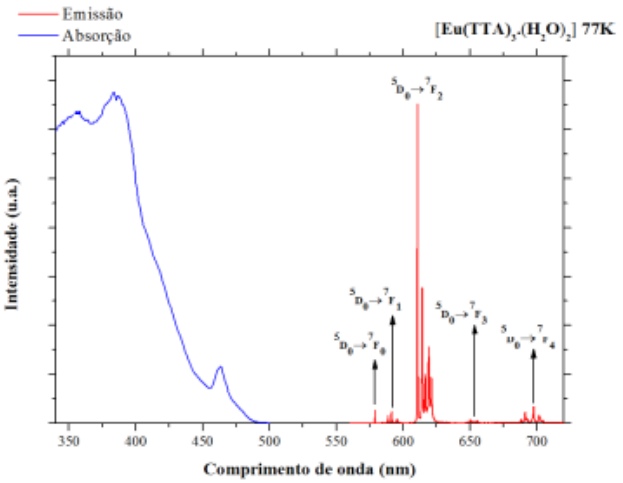


Figura 1. *Espectros de absorção e emissão do composto* $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$.

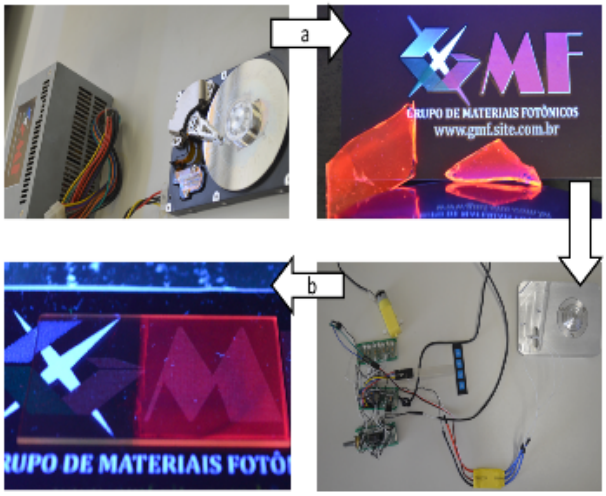


Figura 2. *Evolução do protótipo de spin coater. A luminescência dos filmes em sob excitação ultravioleta é devida aos processos de transferência de energia entre o ligante orgânico e o centro metálico* (Eu^{3+}) *dopado no polímero.*

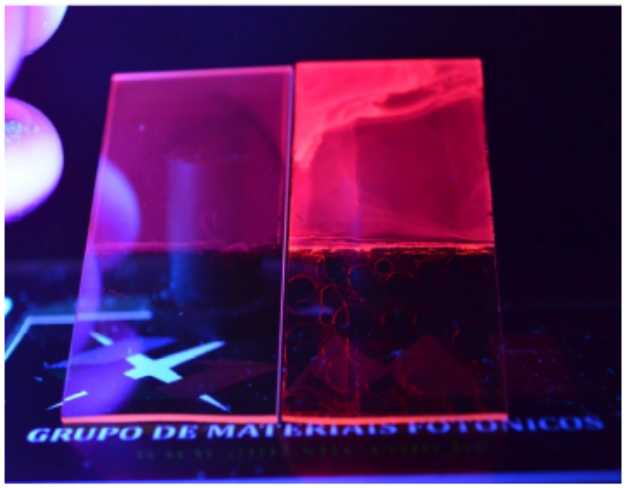


Figura 3. *Aspecto dos filmes produzidos no spin coater desenvolvido com plataforma Arduino (à esquerda). Nota-se maior uniformidade e transparência do filme e o degrau de deposição, evidenciado sob excitação ultravioleta. O filme da direita foi obtido por imersão não controlada do substrato na solução polimérica.*

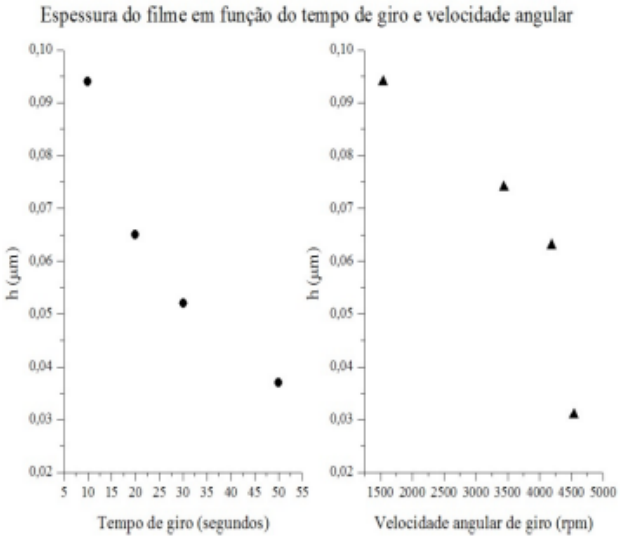


Figura 4. *Parâmetros dos filmes produzidos.*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

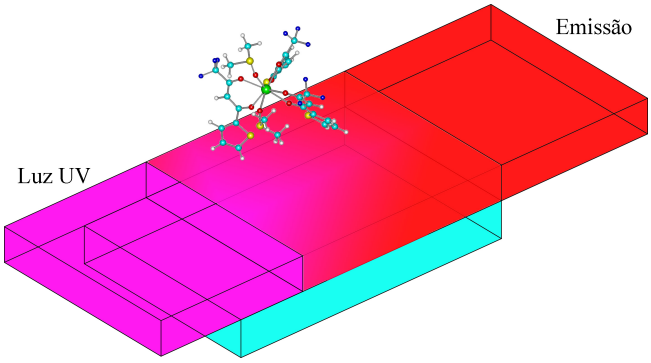


Figura 5. *Modelo de um guia de onda à base de Eu^{3+} convertendo luz ultravioleta (UV) em*

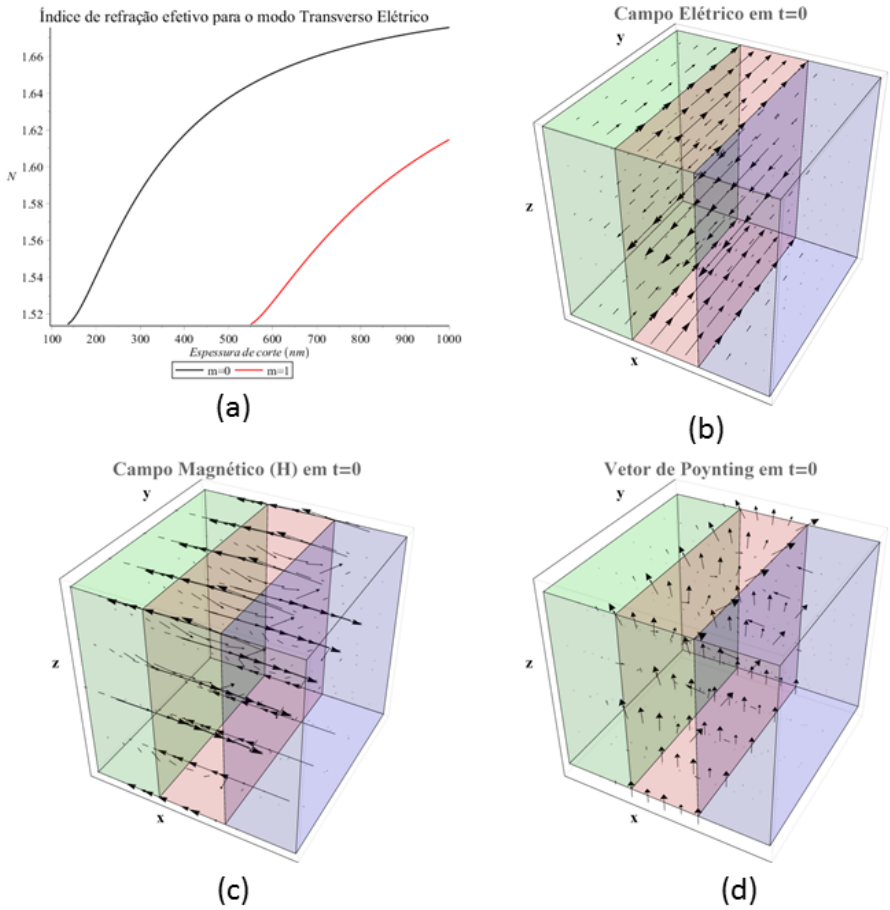


Figura 6. *Solução das equações do guia de onda. As regiões destacadas correspondem ao substrato de vidro (em verde), filme luminescente (em vermelho) e superstrato de ar (em azul).*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

ESTUDO PRELIMINAR PARA UM SISTEMA DE PURIFICAÇÃO E REÚSO DE ÁGUA

PRELIMINARY STUDY FOR A CLEANING AND WATER REUSE SYSTEM

Pezzini, Alessandra[1].; Brião, Vandré B.[1]; DE BONI, Luis A. B.[2]*

[1] Universidade de Passo Fundo, Faculdade de Engenharia. RS Brasil.

[2] Instituto MIX, Nova Prata.

** Autor correspondente*
e-mail: labdeboni@gmail.com

Received 25 November 2015; received in revised form 29 May 2016; accepted 15 June 2016

RESUMO

Os recentes eventos relacionados à falta de água no Brasil apontam para a necessidade de reaproveitamento da água residencial. No presente trabalho, foi realizada uma pesquisa para determinar alguma fonte de água doméstica que possa ser tratada e reaproveitada com o equipamento desenvolvido no trabalho, cujos componentes são produzidos pela indústria nacional ou disponíveis no mercado nacional. Foi selecionado o tratamento da água do banho proveniente do chuveiro. Os resultados dos parâmetros analisados, pH, condutividade, cor, turbidez, DQO, fósforo, sólidos suspensos totais, óleos e graxas, bactérias, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal e coliformes totais, apontam que o equipamento desenvolvido precisa de ajustes, remoção de cheiro e otimização do tempo de residência do efluente no tanque de tratamento. Corrigidos estas inconsistências o sistema poderia ser convertido em um produto para a utilização doméstica em regiões onde existe a carência de água.

Palavras-chave: reúso de água do banho, eletrocoagulação, filtração, recirculação de água.

ABSTRACT

Recent events related to lack of water in Brazil demonstrated that the reuse of water is an issue that needs to be explored. In the present study a research was conducted to determine a source of domestic water that can be treated and reused with simple equipment, produced by national industry or available in the domestic market. It was selected the treatment of the bath water from the shower. The results of the parameters analyzed, pH, conductivity, color, turbidity, COD, phosphorus, total suspended solids, oil and grease, bacteria, total nitrogen, ammonia nitrogen and total coliforms indicates that the model used need adjustments, odor removal and optimization of the effluent residence time in the treatment tank. Corrected these inconsistencies the system could be converted into a product for domestic use in regions where there is a shortage of water.

Keywords: bathwater reuse, electrocoagulation, filtration, water recirculation.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUÇÃO

A falta de água é um importante desafio a ser superado, recentemente grande parte do Brasil passou por um período de escassez hídrica elevada (CALIXTO, B. e IMERCIO, A., 2014; Folha UOL, 2014).

Existem inúmeros meios para realizar o reaproveitamento da água, como um sistema para recuperação de águas residuais e reciclagem de água do chuveiro / banho para uso no tanque do toalete (Diemand, 1992), conforme a Figura 1. Conceitos similares são apresentados por Sanchez (1993), Figura 2, Rosenblatt (2000), Figura 3 e Stimpson (2009), Figura 4, entre outras.

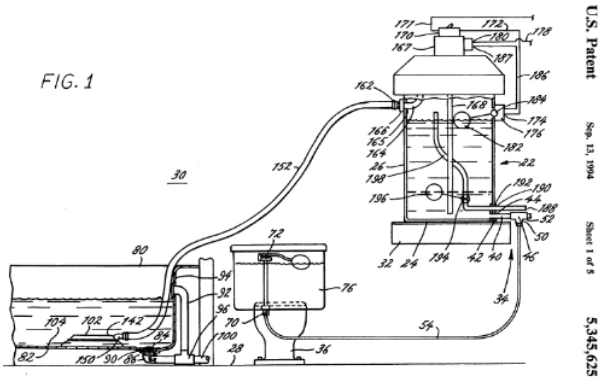


Figura 1. Sistema de reciclagem de água do chuveiro/Banheira. *US 5345625 A*

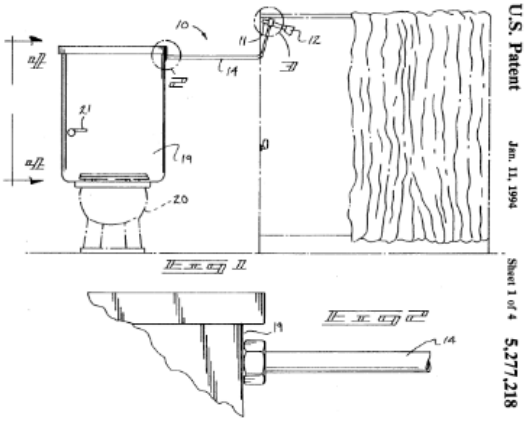


Figura 2: Aparelho de reciclagem de água de chuveiro. US 5277218 A

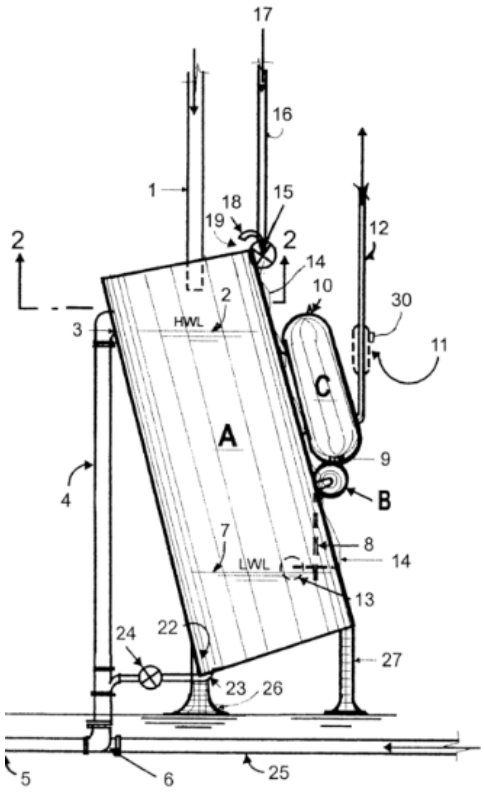


Figura 3: Sistema residencial de reciclagem de águas residuais. US 6328882 B1

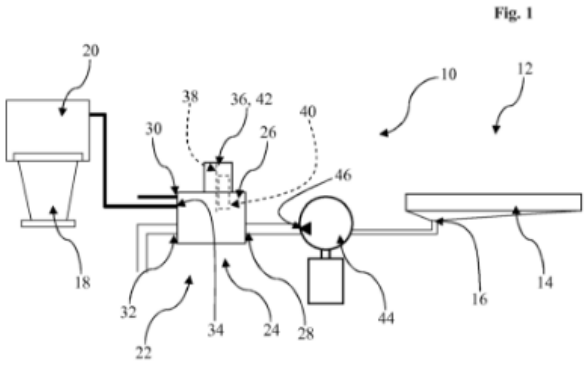


Figura 4: Aparelho de reciclagem da água resídual de chuveiro. EP 2305899 A1

As figuras 1 a 4 demonstram que uma forma racional de reduzir o consumo de água potável é a utilização da água residual do banho como água de enxágue em vaso sanitário.

Outro meio possível para reaproveitar a água do chuveiro é apresentado nas patentes de Keeler (1988), Figura 5 e Lee (1992), Figura 6. Nestes sistemas parte da água utilizada é reaproveitada no próprio banho, reduzindo o

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

consumo de água e energia.

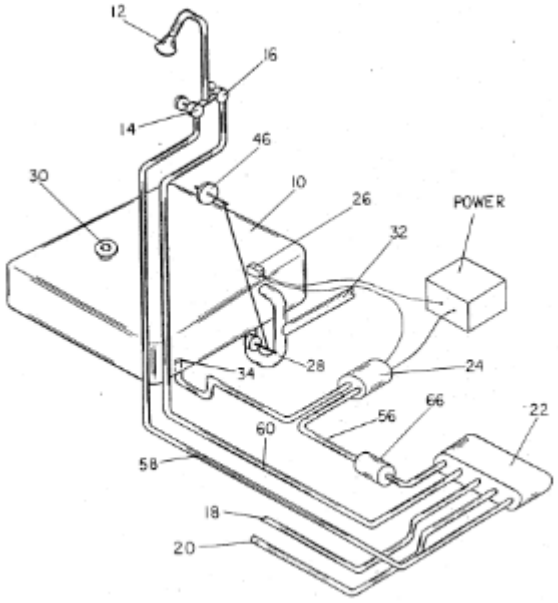


Figura 5: Chuveiro de reciclagem de água. US 4893364 A

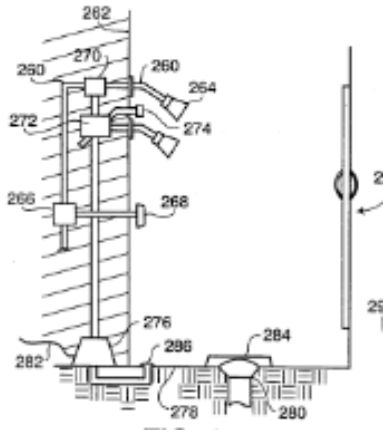


Figura 6: Sistema de reciclagem de água usando água gasta reciclada com água fresca. US 5353448 A

Já Volpe (2003) apresenta um processo de tratamento de água que utiliza um tanque co um sistema de eletrocoagulação para purificar águas residuais tornando-as aptas ao reúso, conforme a Figura 7.

Grigg (2001) também apresenta um sistema eletrolítico para a remoção de contaminantes, conforme a Figura 8. Assim como Bertoncelj e Dragos (2012) descrevem o uso de processo eletrolítico para a purificação de líquidos, na Figura 9. Cerqueira *et al* (2010) e De Boni e Camana (2014) também exploram a utilização da eletrocoagulação para o tratamento de efluentes.

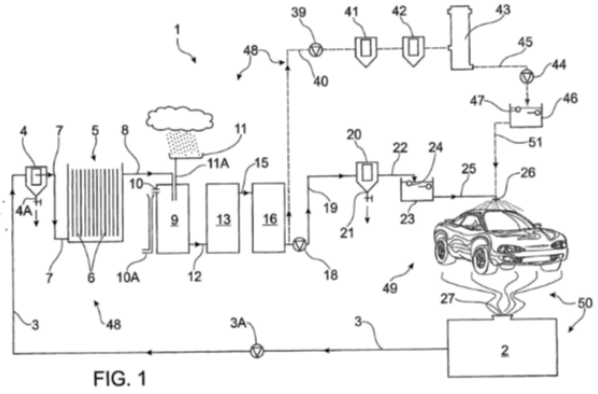


Figura 7: Método de purificação de água. *US 20070199868 A1*

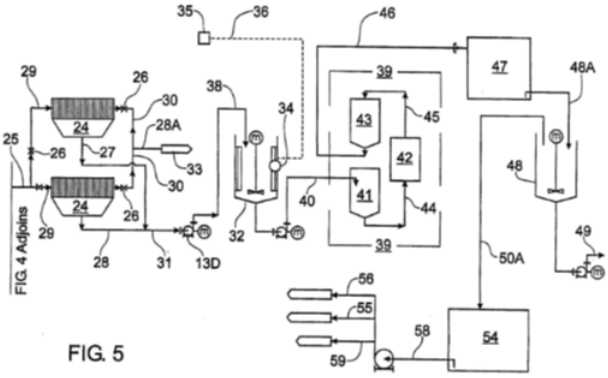


Figura 8: Aparelho de remoção de contaminantes e método de instalação. *US 20050247571 A1*

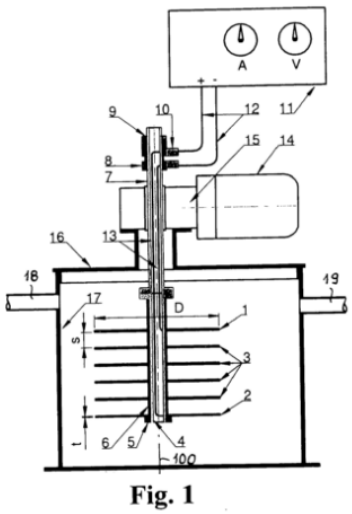


Figura 9: Aparelho de eletrocoagulação. *EP 2644573 A1*

Também existem produtos comercialmente disponíveis para reciclar e

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

reaproveitar a água do chuveiro, como o chuveiro da empresa suéca Orbital Systems. O sistema é muito bom no processo de filtragem da água para recirculação e economia de energia. A Figura 10 demonstra um dos modelos comercialmente disponíveis

Figura 10: *Orbital Systems cabin shower.* <https://orbital-systems.com/store/>

Estes dez exemplos apresentam ótimos meios para reciclar e reaproveitar a água. E, a literatura sobre o tema é ampla e diversificada.

O presente trabalho visou estudar o reaproveitamento de águas residuais domésticas. Explorando a possibilidade de utilizar equipamentos comuns e disponíveis no mercado nacional para realizar a reciclagem da água atingindo os padrões de qualidade da EPA (2009) e WHO (2006).

DESENVOLVIMENTO

Foi construído um sistema eletrolítico utilizando-se uma fonte ATX (de computador) e latas de alumínio (de refrigerantes) como eletrodos, conforme a Figura 11.

O sistema simulou a recirculação da água do banho coletada em um recipiente de coleta (1), posteriormente captada por uma bomba (3) e recirculada no chuveiro (7), ou filtrada (4) e recirculada no chuveiro (7). Após a aguá ter sido utilizada a mesma foi conduzida para o tanque (9) onde foi tratada e posteriormente retornou a caixa (1) para reúso.

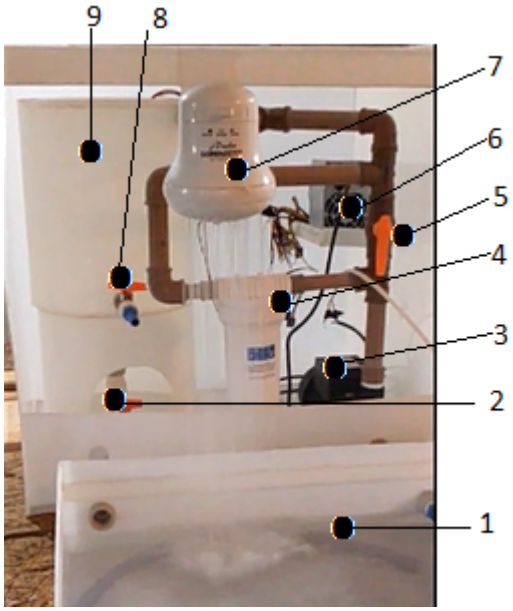


Figura 11: Montagem representativa de um sistema de coleta e reciclagem de água.

A Figura 11 é constituída de 1- Caixa de coleta de água para recirculação; 2- válvula para eliminação de resíduos; 3- bomba de água; 4- filtro de água; 5- registro de água; 6- fonte ATX; 7- chuveiro doméstico; 8 - retorno de água tratada; 9- reator eletrolítico. A Figura 12 registrou a utilização de material reciclado, latas de alumínio, como eletrodos na eletrocoagulação (EC).

Figura 12: Execução de EC utilizando eletrodos reciclados.

Para realização dos ensaios de laboratório utilizou-se água misturada com sabão e detergente para simular a água do banho.

Foram realizadas as análises de

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

determinação do pH, condutividade, cor, turbidez, DQO, fósforo, sólidos suspensos totais, Óleos e Graxas, Bactérias, nitrogênio Total, Nitrogênio Amoniacal e Coliformes Totais para determinar os parâmetros de qualidade obtidos após o tratamento da água, sugeridas por Scherer[b] (2015) .

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A adição de 0,4 g/L de NaCl melhorou a condutividade elétrica do sistema, acelerando o processo eletrolítico de remoção das impurezas. Na Tabela 1 foi registrado que a condutividade elétrica aumentou aproximadamente 6 vezes em relação a condutividade inicial. É provável que resultados equivalentes sejam obtidos com a adição de 0,2 g/L de NaCl.

A adição de polieletrólitos para a floculação acelerou a remoção das impurezas após a eletrocoagulação.

Os parâmetros de controle de qualidade analisados e descritos na Tabela 1 devem ser melhorados para tornar o produto do processo mais adequado. Apresar disso, foi possível observar que a aparência visual da amostra, antes e após o tratamento, apresentou melhora considerável, conforme a Figura 13.

Figura 13: Amostras de efluente de água do chuveiro antes e após o tratamento.

Durante a etapa de eletrocoagulação o procedimento foi mais eficiente quando foi mantida a agitação constante do sistema.

Posterior ao tratamento, o cheiro da água não era agradável. De acordo com Scherer[a] (2015) isto pode indicar a presença residual de sulfato de hidrogênio.

Novas melhorias devem incluir a automação do sistema. O microcontrolador Arduíno pode realizar uma sequência programada de ações para facilitar a operação da máquina.

Um produto desenvolvido nacionalmente foi uma opção para reduzir as importações de soluções tecnológicas para os problemas nacionais, gerando empregos e divisas no Brasil.

CONCLUSÕES:

Os resultados preliminares apontaram que o sistema apresenta questões a serem melhor desenvolvidas, como a eliminação do cheiro residual.

A remoção de cor foi bastante satisfatória. A utilização de eletrodos de latas de alumínio foi viável, porém os eletrodos tiveram vida útil relativamente curta.

Os resultados obtidos ainda não estão de acordo com o esperado, dentro dos padrões de qualidade de água. Experimentos e desenvolvimentos complementares são necessários para a adequação dos resultados.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao Laboratório de Operações Unitárias da Faculdade de Engenharia – UPF e a UPFTec pelo apoio e suporte ao projeto.

REFERÊNCIAS:

1. CALIXTO, B. e IMERCIO, A. Crise da água em São Paulo: Quanto falta para o desastre?. <http://epoca.globo.com/colunas-e-blogs/blog-do-planeta/noticia/2014/06/crise-da-agua-em-sao-paulo-quanto-falta-para-bo-desastreb.html>.
2. Falta de água atinge 71% em SP; no país, 39% ficaram sem luz. <http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

015/02/1587226-falta-de-agua-atinge-71-em-sp-no-pais-39-ficaram-sem-luz.shtml>.
3. DIEMAND, Jeffrey P. US 5345625 A, 1992.
4. SANCHEZ, Ronald A. US5277218 A, 1993.
5. ROSENBLATT, Joel Hl. US6328882 B1, 2000.
6. STIMPSON, Robert W. EP2305899 A1, 2009.
7. KEELER, Francis R. US4893364 A, 1988.
8. LEE, Gary M. US5353448 A, 1992.
9. VOLPE, Patrick. US20070199868 A1, 2003.
10. GRIGG, Brian. US20050247571 A1, 2002.
11. BERTONCELJ, Sandi; DRAGOS, Ana. EP2644573 A1, 2012.
12. Orbital Systems. Cabin shower. Disponível em: <https://orbital-systems.com/store/>. Acesso em 05/07/2016
13. RODRIGUES, B. M.; CERQUEIRA, A. A.; RUSSO, C.; MARQUES, M. R. da C. APLICAÇÃO DA ELETROFLOCULAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES GERADOS NA PRODUÇÃO DE ÓLEO. Periódico Tchê Química. V. 7, n. 14, 2010.
14. De Boni, L. A. B.; Camana, J. REMOÇÃO DO CORANTE E RECICLAGEM DA ÁGUA DO EFLUENTE DO ENSAIO DE LÍQUIDO PENETRANTE ATRAVÉS DA ELETROCOAGULAÇÃO E REAÇÃO DE FENTON. Periódico Tchê Química. V. 11, n. 22, 2014.
15. SCHERER,Tom[a]. What's Wrong With My Water? Choosing the Right Test. Disponível em: <https://www.ag.ndsu.edu/pubs/h2oqual/watsys/wq1352.pdf>. Mar. 2015. Acesso em 01 de Maio de 2015.
16. SCHERER,Tom[b]. Drinking Water Quality: Testing and Interpreting Your Results. Disponível em: <https://www.ag.ndsu.edu/pubs/h2oqual/watsys/wq1341.pdf>. Mar. 2015. Acesso em 01 de Maio de 2015.
17. US Environmental Protection Agency. Table of Regulated Drinking Water Contaminants. 2009. Disponível em <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants#three>. Acesso em 01 de Maio de 2016.
18. World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality. FIRST ADDENDUM TO THIRD EDITION. Volume 1 Recommendations. 2006. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf>. Acesso em 01 de Maio de 2016.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Tabela 1 - *Caracterização dos efluentes antes e após o processo de tratamento proposto.*

Parâmetro	Bruto	Eletrolisado	Método*
pH	6,4	7,0	1
Condutividade (µS/cm)	68,83	415,2	2
Cor (Hz)	75	13	3
Turbidez (NTU)	89	5	4
DQO (mg/L)	671,37	102,58	5
Fósforo (mg/L)	6,90 E^{-04}	1,90 E^{-04}	6
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	57,33	22,00	7
Óleos e Graxas (mg/L)	24,00	71,33	8
Bactérias (colônias)	1030	0	9
Nitrogênio Total (mg/L)	3,173	1,306	10
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	0,37	0	11
Coliformes Totais (colônias)	-	-	12

** Os métodos foram aplicados por bolsista do Laboratório de Operações Unitárias, da Universidade de Passo Fundo, Curso de Engenharia de Alimentos.*

1 – Determinação do pH usando um pHmetro.
2 - Condutimetria
3 - Espectrofotometria
4 - Espectrofotometria
5 - Standart Methods 20st - Método 5220 D
6 - Adaptado do Standard Methods 21st - Método 4500-P E
7 - Adaptado do Standard Methods 21st - Método 2540 D
8 - Adaptado do Standard Methods 21st - Método 5520 D
9 - Petrifilm AC
10 - Adaptado do Standard Methods 21st - Método 4500-Norg B
11 - Adaptado do Standard Methods 21st - Método 4500-NH3 C

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

MIGRAÇÃO DE RESÍDUO DE PENTACLOROFENOL DE EMBALAGEM SECUNDÁRIA DE GELATINA COMESTÍVEL

MIGRATION OF PENTACHLOROPHENOL RESIDUE FROM SPIKED SECONDARY PAPERBOARD PACKAGING TO EDIBLE GELATIN

FIORI [1], Raquel*; BRANDELLI[1] ,Adriano ; Noreña[1] ,Caciano P.Z.; PIZZOLATO[3], Tânia M.

[1] Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, Brasil

[2] Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, Brasil

* *Corresponding author: e-mail : rfsouza@hotmail.com - fone:(51)9682.5436

Received 09 May 2016; received in revised form 12 July 2016; accepted 15 July 2016

RESUMO

A exposição do consumidor a substâncias nocivas com origem nas embalagens que entram em contato com os alimentos pode ocorrer como resultado da migração dessas por via intencional ou não, incorporados na alimentação ao longo da cadeia. O papel e o cartão são usados em contato com alimentos secos, e por isso vistos pelo consumidor como “saudáveis”. Tendo em vista que a gelatina é muito consumida por crianças e atletas e que a madeira da qual são feitas as embalagens sofrem procedimentos químicos com o inseticida pentaclorofenol (PCP) para sua conservação, estudou-se a transferência e a incorporação do PCP para a embalagem secundária de gelatina comestível, provando uma ineficácia da barreira com o uso do polipropileno (PP) como embalagem primária. Os resultados indicaram a migração em temperatura elevada (60° C) em um curto período de tempo (48 h) quando a embalagem secundária foi fortificada com PCP derivatizado na concentração de 0,01 mg L^{-1} e colocada em contato com a gelatina seca acondicionada em sachês originais de polipropileno. Outros trabalhos também apontam a migração de poluentes químicos incluindo os clorofenóis e enfatizam a importância desse tipo de pesquisa frente ao que representa como risco de contaminação subaguda.

Palavras-chave: *PCP; migração; papel cartão*

ABSTRACT

The consumer exposure to the new harmful substances with origin in packaging which have contact with the food can occur as a result of their intentional migration or not incorporated in the food during the food chain. The paper and the cardboard are used in contact with dry food and that is because of this it is seen by the consumer as “healthy”. Considering that the gelatin is too consumed by children and athletes and the wood from which the packaging are made suffer chemical procedures with the insecticide pentachlorophenol (PCP) for their preservation, studied the transference and the incorporation of PCP in the secondary packaging of the edible gelatin proving effectiveness from the barrier with polypropylene (PP) use as a primary packaging. The results indicate the migration with high temperature (60° C) in a short period of time (48h) when the secondary packaging was fortified with derivatised PCP into 0,01 mg L^{-1} concentration and put in contact with dry gelatin secured in polypropylene sachet. Others papers also point out the migration of chemical pollutants including chlorophenol and emphasize the importance of this research represent like a risk of sub-acute contamination.

Keywords: *PCP; migration; cartonboard*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUCION

The paper and cellulose sector in Brazil contributes strongly for the economic and social development, producing 10.1 million tons of paper per year. In the global ranking, Brazil is the 7th world producer of cellulose and reached the 11th place in the production of paper in 2007 (Brazilian Pulp and Paper Association, 2008).

Paper and paperboard are composites of pulp of vegetal sources as the wood of planted forests (*Pinus* and *Eucalyptus*) normally used as food packaging materials frequently in forms adapted to direct contact with dry foodstuff. These materials are frequent seen by the consumer as healthful, but diverse additives are incorporated during the production such as agents of resistance, whitening, preservatives, which vary depending on the final purpose. Currently, the negative environmental impact of plastic packaging waste has driven to a gradual push towards the use of biodegradable materials in food packaging. Paper has attractively seen as a material ease of recycling them (Triantafyllou et al., 2002). However, for avoiding attack and development of xylophages microorganisms, some chemicals are using wood preservative and slimicides to a cellulose pulp. Pentachlorophenol (PCP) had been widely used in wood preservation. This chemical is reported to be a potential carcinogen and genotoxic agent causing chromosomal aberration (Demers et al., 2006) and during the burning of PCP-treated materials, polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran (PCDD/F) may also be formed (Collins et al., 2007). In Brazil, according to the Governmental Decree of the Ministry of Health (ANVISA, 2006), it have excluded the PCP use in June 2006. The only resolution that limits levels (0,10 mg kg^{-1}) in cartonboard packaging materials is the Resolution 130/2002 ANVISA (ANVISA, 2002).

The term migration usually describes a diffusion process, which may be strongly influenced by an interaction of the packaging material with the food, gained a widespread importance in food safety as normal procedure for checking compliance introduced into the legislation. Migration of packaging components can be so small (10,0 ng g^{-1} – 60,0 mg kg^{-1}) that biological reply in the exposed organisms will not be short-term observed, however after long periods of contaminated food ingestion, subtle toxic manifestations and with difficult detection will be able to occur (Kroes et al., 2000).

The industries that place packaging food or those who manufacture and sell raw materials do not always know the potential migrants identities. Therefore, it is important to analyze the final product as packaging and food to guarantee the quality of products offered for the population. This report verified the migration of PCP from spiked paperboard packaging into dry food as edible gelatin in different temperatures and time, which simulate a typical packaging situation originating indirect contact controlled by a polypropylene film into which the PCP diffused.

MATERIAL E METHODS

2.1. Chemicals

Acetic anhydride, potassium hydroxide, sodium carbonate and sulfuric acid were from Vetec (Rio de Janeiro, Brazil). All reagents were from analytical grade. Acetone, hexane and isopropanol were from pesticide residue grade (Merck, Rio de Janeiro, Brazil). Analytical reference standard of pentachlorophenol was from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany).

2.2. Gelatin samples

Edible dry gelatin samples (85 g) in carton box as secondary packaging involving original sachets of polypropylene as primary packaging were used. The area of the carton box and sachets was 234.6 cm^2 and 90.25 cm^2, respectively. Samples were obtained at a local market.

2.3. Preparation of PCP for calibration curve

Standard PCP solutions were prepared in hexane, making appropriate dilutions to give concentrations of 0,02 ; 0,01; 0,1; 0,2; 0,4; 1,0 and 10,0 mg L^{-1}.

Five milliliters of these solutions were mixed with 20 ml of 0,1 mol L^{-1} Na_2CO_3 and 2,0 ml acetic anhydride. Tubes were sealed and shook 30 min on a mechanical shaker, and then allowed to phase separation. Aliquots of 1,0 µL from the hexane layer were injected in the GC system.

2.4. Limits of detection and quantitation for gelatin

The limits of detection (LOD) and

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

quantitation (LOQ) were defined as 3 and 10 times the value of noise, respectively. The standard deviation from estimated concentration values of the lowest calibration point was used as a noise measure.

2.5. Gas chromatography analysis

A gas chromatography system (Varian Analytical Instruments, USA) equipped with a Ni^{63} electron capture detector (Varian Star Model 3600 Cx) and STAR workstation software was used to determine PCP in gelatin and paperboard samples. The separation column was a 12 m X 0,20 mm ID fused silica capillary SPB-5 with a size film of 0,33 µm (Supelco). The following GC parameters were kept constant: detector temperature, 300°C; injector temperature, 250°C; injection mode, splitless; injection volume, 1,0 µL.. The column temperature program: initial temperature 100°C, hold 2 minutes from 100°C to a rate of 10°C min^{-1} and to final temperature 250°C, and hold 2 minutes. Carrier gas: ECD grade H_2, at a flow rate of 1,0 ml min^{-1}. Make up gas: ECD grade N_2, at a flow rate of 1,0 ml min^{-1}.

2.6. Accelerated migration test

Five milliliters of a standard solution of acetylated PCP (0,01 mg L^{-1}) were sprayed into empty gelatin cardboard packaging (area = 234,6 cm^2), which was allowed to dry. The dry gelatin samples involved in the polypropylene original closed sachets were replaced into spiked packaging, closed and stored at 25, 40 or 60ºC for 3, 6, 24 and 48 h. After each exposure, it was proceeded the extraction according to the analytical method adopted.

2.7. Analytical procedure

The method applied for PCP in gelatin (AOAC, 1985) consists on gelatin acid hydrolysis with H_2SO_4 solution, originating an homogeneous hydrolysate to ease the PCP extraction with hexane. Partition with KOH solution executes the function of cleaning to separate the acid and PCP compounds.

Dry gelatin samples were removed from secondary cardboard packaging and opened the sachets. Dry gelatin samples (2,0 g) were hydrolyzed with 10,0 ml of 6 mol L^{-1} H_2SO_4 in tightly cap tubes heated for 60 minutes at 100°C in water bath. During this hydrolysis, tubes were periodically removed to mix samples by carefully hand shaking. After 1 hour, the samples were allowed to cool and 10,0 ml hexane-isopropanol (4:1, v/v) were added and the mixture was shook for 2 minutes. The mixture was centrifuged for 2 minutes at 1800 x *g* and the upper hexane layer was transferred to some clean tubes. The extraction was repeated twice and all the hexane extracts were combined. In these tubes, 5,0 ml of 1 mol L^{-1} KOH were added; tubes were sealed and shook for 2 minutes, centrifuged and the upper layer was removed and discarded. Hexane (10,0 ml) was added to the extract, and after mixing and centrifuging the hexane phase was removed and discarded. Ten milliliters of the final extracts were transferred to a volumetric flask. A blank reagent was prepared in parallel using this same procedure.

RESULTS AND DISCUSSION:

Dry gelatin samples were exposed to secondary packaging artificially contaminated with PCP and investigated for this chlorophenol presence. Among the time and temperature tested conditions, PCP was detected in the samples exposed at 40°C for 48 h and at 60°C for 6, 24, 48 h (Table 1).

Table 1. *Migration of PCP from cardboard packaging to gelatin**

	Exposition time			
Temperature	3h	6h	24h	48h
25°C	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
40°C	<0.02	<0.02	<0.02	0.02
60°C	<0.02	0.02	0.02	0.06

* Values for PCP are expressed as mg kg^{-1}; <0.02 correspond to values below LOD.

Gas chromatography equipped with electron capture detector (GC-ECD) was used to identify the contaminant PCP into dry gelatin samples. Typical GC-ECD chromatograms are shown in Figure 1.

The clear peaks were obtained at the same retention time as those of standards in hexane. The quality criteria applied was: Time of the sample retention should be the same as the pattern in the rate of 9,63 minutes; a signal-to-

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

noise ratio of 3 for the detection limit (LOD); LOD was calculated from calibration standards. The calibration curve linearity obtained the correlation coefficient r^2 = 0,998 and according Rieder et al. (2000), it is considered the strongest correlation with minor dispersion on set of points located in the curve. LOD was in the range of 0,02 mg kg^{-1} and repeatability was calculated using the Relative Standard Deviation (RSD) obtained range 1%.

The PCP migration of the secondary cardboard packaging to the gelatin matrix after incubation) for the temperatures of 40ºC and 60ºC they are presented in Figure 2A. At 40ºC migration occurred only in 48 h, but at 60ºC PCP migration was observed in 6 h. It was observed how fast the migration from paper box packaging occurs to dry gelatin in elevated temperatures and short periods, through polypropylene film that is generally used as barrier to migration. The PCP migration from secondary paperboard packaging to gelatin showed a good fit to the exponential model, with r^2 value of 0,979 (Figure 2B).

PCP showed ability to migrate from a secondary packaging to a dry food matrix, in this case, edible gelatin. Migration kinetics often depends on the temperature, nature and paper properties (like the size), and nature of the contaminant (chemical structure and physical properties). PCP has relatively high molecular mass (266 g mol^{-1}) getting itself relatively low migration rates (Choi et al., 2002). Papers and porous structures are relatively open and they are allowing that the contaminants are transferred to the fatty and dry food in short period of exposure.)

Efficient and fast migration of chemical pollutants, including chorophenols from paperboard to selected dry food has been reported (Anderson & Castle, 2003; Triantafyllou et al., 2006). PCP has received special attention in order to measure the levels that can be transferred to food for direct contact (Triantafyllou et al., 2006; Summerfield & Cooper, 2001; Song et al., 2003; Diserens, 2001; Ozaki et al., 2004).

However, primary polypropylene packaging was not capable to avoid PCP migration. Some researchers have investigated the effectiveness of polypropylene and polyethylene films as barriers to contaminant migration to water. They found that such films were not effective as barriers to some chemicals, such as anthracene, benzophenone and PCP (Choi et al., 2002; Song et al., 2003).

CONCLUSION

It is alarming the fact that the food products as being the packing contaminated in the origin, can become tainted by even low concentrations of undesirable compounds such as PCP. This situation is real if the products are stored under inadequate conditions. Particularly, gelatin is greatly consumed by children and athletes. Gelatin is normally consumed by children in the diet school at least once a week (Teppner, 2004) and for athletes it is an indicated a dessert before a competition (Di Pasquale, 1997). However, can represent a risk of sub-acute contamination.

Therefore, similar studies should be developed with other contaminants simulating the real situation in the properly sample and not only determined in solvent simulations. These experimental data are relevant for being monitorize the packaging material of food to the toxic compounds research which could effectively be transferred to the alimentary products. Such results can help the vigilance agencies of health to oversee them whether they are following the legislation.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the staff of the Secretary of Health - Central Public Health Laboratory of Rio Grande of Sul State (LACEN/RS) that collaborated with this study.

REFERENCES:

1. Anderson, W.A.C.; Castle, L. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food. Food Additives and Contaminants **2003**, *20*, 607-618.
2. Association of Official Analytical Chemists. Pentachlorophenol in gelatin. Gas chromatographic method, first action. In Official Methods of Analysis; AOAC: Washington, **1985**; 58-59.
3. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (**2002**). Resolução n. 130, de 10/05/2002

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

ANVISA/MS, VISALEGIS. Brasília: Ministry of Health of Brazil. Available at http://www.anvisa.gov.br (accessed Oct 2010).
4. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (**2006**). Resolução n. 164, de 18/08/2006 da ANVISA/MS, VISALEGIS. Brasília: Ministry of Health of Brazil. Available at http://www.anvisa.gov.br.
5. Brazilian Pulp and Paper Association (**2008**). Brazilian industry performance in 2007 and forecast. Available at http://www.bracelpa.org.br.
6. Choi, J.O., Jitsunari, F., Asakawa, F., Park, H.J., Lee, & D.S. Migration of surrogate contaminants in paper and paperboard into water through polyethylene coating layer. *Food* Additives and Contaminants, **2002**, 19, 1200-1206.
7. Collins, J.J., Bodner, K.M., Wilken, M., Haidar, S., Burns, C.J., Budinsky, R.A., Martin, G.D., Carson, M.L., & Rowlands, J.C. Serum concentrations of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans among former Michigan trichlorophenol and pentachlorophenol workers. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2007, 17, 541-548.
8. Demers, P.A., Davies, H.W., Friesen, M.C., Hertzman, C., Ostry, A., Hershler, R., & Teschke, K. Cancer and occupational exposure to pentachlorophenol and tetrachlorophenol (Canada). Cancer Causes & Control, **2006**,17, 749-758.
9. Di Pasquale, M. Amino acids and proteins for the athlete: the anabolic edge; CRC Press: Boca Raton, USA, **1997**.
10. Diserens,J.M. Rapid determination of nineteen chlorophenols in wood paper, cardboard, and fruit juices by gas chromatography mass spectrometry. Journal of AOAC International, **2001**,3, 126-134.
11. Kroes, R. Galli, C., Munro, I., Schilter, B., Tran, L.A., Walker, R., & Würtzen, G. Threshold of toxicological concern for chemical substances present in the diet: A practical tool for assessing the need for toxicity testing. Food and Chemical Toxicology , **2000** , 38, 255-312.
12. Rieder, A ., Dores, E.F.G.C., Higa, N., & Moraes, M.P.L. Alterações no teor de matéria orgânica de solos e provável efeito no poder de proteção ambiental nas bordas do pantanal diante da poluição por pesticidas. Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente, **2000** , 10, 87-112.
13. Ozaki, A., Yamaguchi, Y., Fujita, T., Kuroda, K., & Endo, G. , Chemical analysis and genotoxicological safety assessment of paper and paperboard used for food packaging. Food and Chemical Toxicology, **2004** , 42, 1323-1337.
14. Song, Y.S., Begley, T., Paquette, K., & Komolpraser, V. Effectiveness of polypropylene film as a barrier to migration from recycled paperboard packaging to fatty and high-moisture food. Food Additives and Contaminants, **2003**, 20, 875-883.
15. Summerfield, W., & Cooper, I. Investigation of migration from paper and board into food-development of methods for rapid testing. Food Additives and Contaminants, **2001**, *18*, 77-88.
16. Teppner, M. ,Collagen hydrolysate and its relationship to joint health. A science compendium. Eberbach: Gelita Health Initiative , **2004**.
17. Triantafyllou, V.I., Karamani, A.G., Akrida-Demertzi, K., & Demertzis, P.G. ,Studies on the usability of recycled PET for food packaging applications. European Food Research and Technology, **2002** , *215*, 243-248.
18. Triantafyllou, V.I., Akrida-Demertzi, K., & Demertzis, P.G. ,A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging material to solid food matrices. Food Chemistry,**2006**, 101, 1759-1768.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

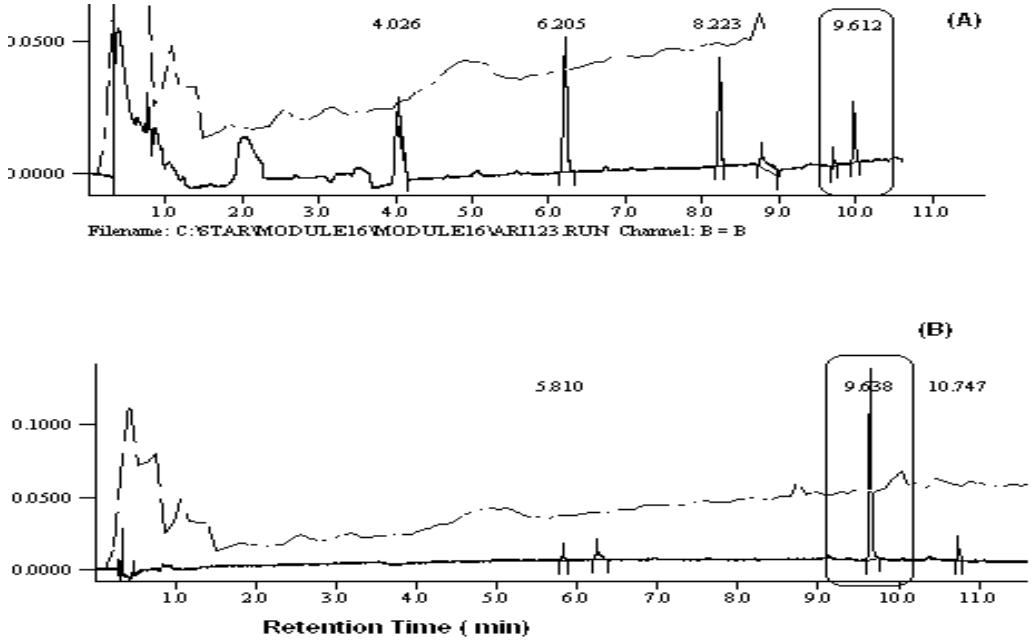


Figure 1. *Determination of PCP by GC-ECD.* Chromatograms showing **(A)** presence of PCP in gelatin sample after migration at 60ºC for 48h ;**(B)** PCP standard solution (0.2 mg L^{-1}).

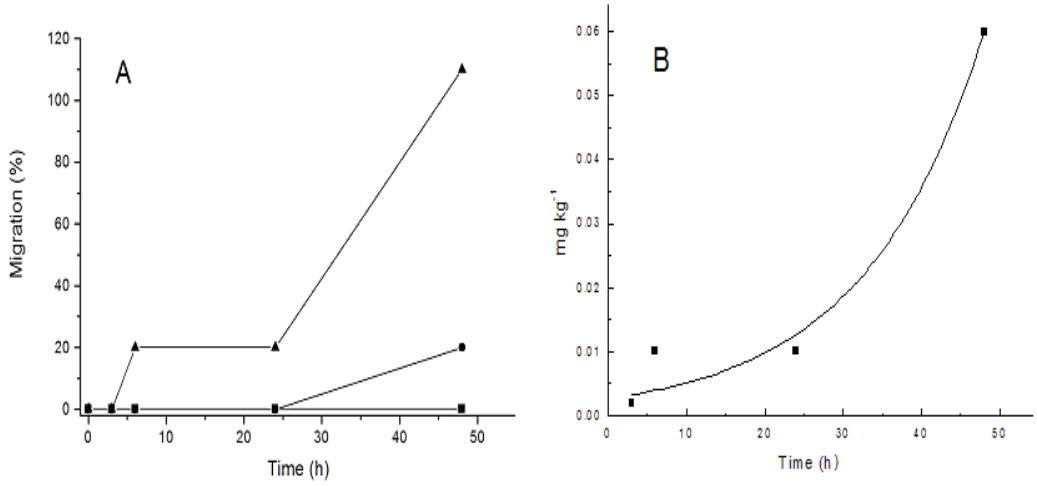


Figure 2. (A) *Migration of PCP from secondary cardboard packaging to gelatin matrix after incubation for 3, 6, 24 and 48 h at 25ºC (■), 40ºC (●) or 60ºC (▲).* ***(B)*** *PCP migration at 60ºC fit the exponential model($Y = ae^{bx}$) with r^2 = 0,979, a = 0,0027 ± 0,0017 and b = 0,065 ± 0,013*.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

DEVELOPMENT AND VALIDATION OF THE FIRST VERSION OF A QUESTIONNAIRE FOR MEASURING PRE-SERVICE PRIMARY TEACHERS' SCIENCE CONTENT KNOWLEDGE

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE LA PRIMERA VERSIÓN DE UN CUESTIONARIO PARA DETERMINAR EL CONOCIMIENTO CIENTÍFICO DE MAESTROS DE PRIMARIA EN FORMACIÓN

VERDUGO-PERONA, José Javier[1]; SOLAZ-PORTOLÉS, Joan Josep[2*]; SANJOSÉ-LÓPEZ, Vicente[3]

[1] Post-graduate Student at the University of Valencia, Spain.

[2,3] 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: Joan.Solaz@uv.es

Received 12 July 2016; accepted 20 July 2016

ABSTRACT

A first version of an instrument to assess science conceptual knowledge in pre-service primary teachers is elaborated and validated. A multiple-choice test with 50 items was proposed. Four content areas of science from the curriculum of Primary Education in Spain were considered: natural environment and its conservation, biological diversity, health education and the human body, matter and energy. A sample of 83 pre-service teachers from a spanish university participated in the statistical validation process. Both external consistency (Test-Retest correlation) and internal consistency (Kurder-Richardson's 20th formula) were above 0.7. Item difficulty and discrimination indices were analysed as well as distractor election. Although some adjustments should be made, indicators suggest that the instrument is appropriate for its purpose. Furthermore, remarkable results about participants' poor conceptual mastery and misconceptions were identified. Implications of these findings are discussed.

Keywords: Trainee elementary school teachers, science concepts, conceptual knowledge, instrument validation.

RESUMEN

Se ha elaborado y validado una primera versión de un instrumento para evaluar el conocimiento de conceptos científicos de los maestros de primaria en formación. Se ha un propuesto un cuestionario de opción múltiple de 50 ítems. En él se han tenido en cuenta las cuatro áreas científicas del currículum de la Educación Primaria en España: medio natural y su conservación, diversidad biológica, educación para la salud y el cuerpo humano, y materia y energía. En el proceso de validación estadístico han participado 83 maestros de primaria en formación, estudiantes de una universidad española. Tanto la consistencia externa (correlación Test-Retest), como la interna (Fórmula 20 de Kurder-Richard), son del orden de 0.7. Asimismo, se han analizado los índices de dificultad y de discriminación de los ítems, y la elección de los distractores. Todos los indicadores sugieren que el cuestionario es apropiado para el objetivo propuesto, aunque son necesarios algunos ajustes. Por otro lado, los participantes han puesto en evidencia un pobre dominio conceptual y algunas concepciones alternativas. Finalmente, a partir de los resultados obtenidos se discuten algunas implicaciones.

Palabras clave: Estudiantes de Magisterio, conceptos de ciencia, conocimiento conceptual, validación de un instrumento.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUCTION

Teachers need to develop knowledge, skills, and attitudes in many domains, such as subject matter knowledge, general pedagogical knowledge, knowledge of the context of learning, and pedagogical content knowledge or knowledge that is specific to teaching a particular subject area (Goodnough & Hung, 2009). It should be noted that, according to Kaya's (2009) study, without strong content knowledge, strong pedagogical content knowledge is impossible to achieve.

Teacher's content knowledge is a critical component in teaching as it affects what teachers teach and how they teach (Lewthwaite & MacIntyre, 2003). Mellado (2000) emphasized the importance of subject-matter knowledge as a necessary but not sufficient condition for pre-service teachers' training. In fact, literature has shown a strong relationship between science teachers' competence and their content knowledge (Alexander, 2000).

However, some studies on primary teachers renewed the concern about their poor science background knowledge (Appleton, 2003; Campanario, 1998; Cañal, 2000; Hackling *et al.,* 2007; Macdonald & Hoban, 2009). Lack of science content knowledge is often cited as the cause of teachers' inability to teach science effectively (Fleer, 2009) and can lead their students to misconceptions (Kaptan & Korkmaz, 2001). In the Harlen's (1997) study primary teachers expressed low confidence in teaching science, which was linked to a lack of understanding of scientific ideas.

In spite of the relevance of elementary teachers' science content knowledge, there is very little research available on this issue (Diamond *et al.*, 2013). The main goal of this study is to design and to validate a tool for assessing spanish primary teachers' science content knowledge. This study also tries to identify teachers' misconceptions, weaknesses and strengths in different science content knowledge areas.

METHODOLOGY

2.1. Instrument design and development

According to Jarrett *et al.* (2012), multiple-choice instruments are suitable for data collection in educational surveys. In order to design a multiple-choice instrument for assessing spanish primary teachers' science conceptual knowledge, several steps were taken. First, a full revision of national curriculum documents was made to determine the main subject areas involved in Primary Science in Spain. Four areas of curricular content (or "blocks") are distinguished in national curriculum documents: natural environment and its conservation ("Environment" onwards), biological diversity ("Life" onwards), health education and the human body ("Health"), and matter and energy ("Energy"). The content in these blocks is similar to the science content recommended by the AAAS' report (1989) and it has been taken into account in other instruments, such as in Laugksch and Spargo's (1996) one.

National curriculum documents for spanish elementary science mentione a long list of scientific concepts. In order to keep the minimum set of concepts covering the maximum knowledge, a set of well-known and widely used textbooks in Spain were analysed. Page by page, the textbooks were carefully examined, paying attention to the expositive content as well as to the application tasks. We took into account the concept frequency and the relationship among the concepts in the main ideas of the lessons to determine the most outstanding concepts. A set of 50 scientific concepts resulted from that analysis. Each main concept was associated to specific basic science knowledge. These concepts were considered as "core" concepts in primary school, and important for further scientific learning (propaedeutic role). Of course, these concepts should also be considered very important in the training science curriculum of pre-service primary school teachers, as they will have to instruct their students in these concepts.

This set of main concepts was considered to elaborate a Primary Science Concepts Questionnaire (PSCQ-1 onwards). We covered the aforementioned four curricular blocks. The researchers elaborated the items trying to maintain the independence of the 50 concepts. In that way, answering a particular item correctly did not require knowledge of other main concepts. In order to keep conceptual knowledge independent from other types of knowledge, each item had a purely conceptual nature. Thus, giving the right answer to the items did not involve procedural skills but only definitions, knowing taxonomic or

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

partonomic relations, application contexts, or specific functions for body organs.

Five options were provided for each item: a correct one, three distractors and an open one to be written by the participant. Instructions to fill in the instrument informed that there was only a correct option in each item. Instructions also asked students to use the open option just and only if they considered erroneous the four options provided. In that way, we could obtain feedback about possible errors in the item design, reading obstacles or if the options provided were inadequate. Appendix 1 shows the resulting questionnaire PSCQ-1 (the open option in each item has been excluded for space reasons).

2.2. Procedure and participants

The validation procedure followed two main steps. In the first step a group of three professors of various ranks, experts in science education, analysed the 50 items proposed. They should judge whether they were suitable for Primary School or not. They suggested a few changes and adjustments. According to their suggestions, some replacements and re-writing were made. In addition, two experts considered that certain items (for instance, #8 and #21) involved geography concepts and not geology concepts, and suggested the possibility of remove them from the questionnaire. This recommendation was taken into account to improve the instrument at the end of the validation phase.

In the second step five intact groups (classroom groups formed by the university authorities) of pre-service primary school teachers from a spanish university participated in the study. Participants were enrolled in “Science for Primary School-Teachers”, a compulsory subject. In order to assess the consistency and reliability of the questionnaire, a Test-Retest procedure was followed, with a two week delay between the first and the second administration. The Test and the Retest took place in the final quarter of the course. Participants spent around 45 minutes to fill in the questionnaire in each administration. Each item was evaluated as correct (1 point) or incorrect (0 points).

We obtained valid data from 83 male and female students, aged 19-51, with an average of 22 years old. These subjects made up our sample.

RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Global results

A global mean score was obtained from the 50 items taken together. In the first administration of the questionnaire, the average percentage of correct answers reached 61% corresponding to a mean score of 30.5 over 50, with a standard deviation, SD, of 6.5. The quartiles were defined by the scores 26.0; 31.0; 35.0. In the Retest, the average of correct answers was 66 percent, corresponding to a mean score of 33.0 over 50 (SD = 6.0). The quartiles were defined by the scores 28.5; 33.0; 37.0. The Kolmogorov-Smirnov test showed that both the Test and the Retest distributions were not significantly different from Gaussian distributions (Test and Retest: $p > 0.20$).

The content blocks obtained similar (normalized) mean percentages of correct answers in the first administration (from 60% in “Life”, to 65% in “Environment”), and in the Retest (from 61% in “Health”, to 68% in “Environment”).

A 2x4 Administration (Test/Retest) x Block (Environment/Life/Health/Energy) repeated measures ANOVA, was conducted. Significant differences, with a moderate to high effect size and good statistical power were obtained for the main effect of the Administration factor, i.e., the Test-Retest comparison ($F = 9.764$; $p = 0.003$; $\eta^2 = 0.14$; $P = 0.89$). Thus, Retest (second administration of the questionnaire) obtained better global score than the Test (first administration). This was probably due to the well-known “learning effect” when the same test is administered twice to the same subjects.

Significance was also obtained for the main effect of the Block factor, with a moderate effect size but with an insufficient statistical power ($F = 2.941$; $p = 0.040$; $\eta^2 = 0.13$; $P = 0.67$). Thus, once the Test and Retest scores were collapsed, there were intra-block differences. Post-hoc analysis showed the significant differences in the “Environment/ Life” ($t = 2.316$; $p = 0.024$) and “Environment/ Health” ($t = 2.477$; $p = 0.016$) comparisons.

Finally, there was not significant “Administration x Block” interaction ($p = 0.252$), so Test-Retest differences were statistically similar in the four blocks.

3.2. Item difficulty indices

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

We also explored the difficulty index (the proportion of correct answers) of each of the 50 items in the Test and in the Retest. In the first administration (the "Test"), these indices had values between 0.12 (the most difficult one) and 0.93 (the easiest one). A 25 per cent of the items had a difficulty index lower than 0.46, and the other quarter of the items had a difficulty index higher than 0.75. In the Retest, the difficulty indices ranged from 0.09 to 0.96. A quarter of the items had a difficulty index below 0.54 and another quarter had a difficulty index over 0.82.

We can define as "normal" those items with difficulty indices within 0.65 and 0.84 (Aiken, 2003). Thus, 54 per cent were "normal items" in PSCQ-1 when Test and Retest were considered together. However, the distribution was not symmetric: only 10% were "difficult" items (i.e. difficulty index over 0.85) and 36% were easy items (i.e. difficulty index 0.65 or below). Among the "easy" items, only 10% were very easy items (difficulty index less than 0.30).

3.3. Item discrimination indices

In addition, we calculated the discrimination indices, D, in a classical way. Thus, we considered the upper 27% subgroup (the subjects with the 27 per cent highest global scores) and the lower 27% subgroup in the sample. Then, for each item, we computed the difference $D_k = U_k - L_k$, where k is the particular item, U_k, is the proportion of correct answers to item k in the upper group, and L_k is the proportion of correct answers to item k in the lower group (Kelly, 1939). Answer options with positive D-values are those selected by the high-score group of students more frequently than by low-score group. Items with D-values over 0.30 are usually considered good discriminants. On the other side, D-values near to 0 indicate low o not discrimination between high and low skilled students according to that instrument. In the first administration of the PSCQ-1, 16% of the items (#1, #9, #11, #12, #31, #43, #44 and #49) obtained low discrimination values (D < 0.10). The remaining items obtained good discrimination values. In the second administration (Retest) only 8% of the items (#16, #20, #24 and #31) obtained low D-values. In both administrations, none of the low discrimination items resulted of special difficulty for the subjects. These items had non-significant item-total (point-biserial) correlation values ($p > 0.10$), in coherence with their low discrimination values. Thus, in order to improve the questionnaire these items should be revised.

3.4. Non-functional distractors

Non-functional distractors (NFD) have been defined by DiBattista and Kurzawa (2011) as answer wrong options in multiple-choice items obtaining very low election proportion, or a very low discrimination index. The first criterion (low election proportion) let us identify a first group of NFD: those selected by less than 5 per cent of the participants. Considering the Test and Retest together, 30 per cent of the items had two NFD, whereas 68 per cent had none or only one NFD in PSCQ-1. Detailed inspection let us split the items having more than one NFD in two different subgroups: very easy items and items pointing out some conceptual error or wrong learning. Some items were so easy (high proportion of correct answers) that the wrong options could not reach 5% in two or three distractors at the same time. The only item having three NFD (item #12) fits this case. In the other subgroup we found items with a wrong option selected with high frequency, and then, with the other two wrong options having less than 5 per cent of selection.

The second DiBattista and Kurzawa criterion for NFD (positive discrimination) determines those distractors selected by the upper-score group of students more frequently than by the lower-score group. We detected one of this type of NFD in item #2 and another one in item #31. These wrong options selected by competent students should be reviewed. Appendix 1 shows the percentages of distractor election in every item of PSCQ-1.

3.5. Internal consistency (reliability)

The PSCQ-1 is far from a "single construct" measuring instrument. Each of the 50 items involved just one concept, and these concepts were selected to be independent so that the maximum knowledge could be covered. Concepts involved can or cannot be related in subjects' memory. Thus, item-item correlations do not necessarily have to be high or significant. Although concepts involved in the items can be considered nearly independent, reliability was measured by the Kurder-Richardson's 20th formula ("KR-20 value"). It seemed reasonable to find some significant correlations between certain

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

items, as university students with a high level of science knowledge have usually studied various scientific subjects and, conversely, university students with a low level of science knowledge have chosen other academic options and do not probably remember much of their past knowledge, whatever the scientific conceptual block or scientific topic may be.

Reliability values were high enough in the first administration (Test: KR-20 = 0.78) as well as in the second administration (Retest: KR-20 = 0.79). Therefore, the PSCQ-1 reliability was considered enough (George & Mallery, 2003). We computed the KR-20 values when one item is removed. The KR-20 values did not change significantly and kept in the range [0.75 - 0.78] in the Test, and in the range [0.76 – 0.80] in the Retest. Hence, these results did not suggest that any item should be removed, although eliminating a couple of items would increase the KR-20 values a little bit. These results suggest that, globally, the PSCQ-1 can be used for a reliable assessment of elementary science concept knowledge of spanish pre-service teachers.

3.6. External consistency (consistency over time)

The Test-Retest correlation was used to calculate external consistency. The Pearson's correlation was high and significant for the global scores ($r = 0.89$; $p < 0.001$) so consistency was considered good enough. Regarding blocks, the Test-Retest correlations were also significant ($p < 0.001$) and high enough (from $r = 0.66$ for "Life" to $r = 0.77$ for "Energy").

Regarding between-block correlations (Tables 1A and 1B), all the Pearson's coefficients reached significance (Test: $p < 0.005$; Retest: $p < 0.001$), although the values were not very high. If we keep in mind that differences in the conceptual content of the blocks were maximised in the instrument, the values can be considered good enough.

Table 1A. *Test: between-blocks correlation values*

Pearson's coefficient	Energy	Health	Life
Health	0.49		
Life	0.38	0.35	
Environment	0.45	0.39	0.40

Table 1B. *Retest: between-blocks correlation values*

Pearson's coefficient	Energy	Health	Life
Health	0.57		
Life	0.46	0.49	
Environment	0.59	0.60	0.41

In summary, the PSCQ-1 showed good consistency and suitable reliability, although some items need reconsideration.

3.6. Pre-service Primary teachers' conceptual knowledge

The Appendix 1 shows the percentage of correct answer in each item. Table 2 shows the most difficult items (average score lower than 0.20) in each blocks in PSCQ-1 and their average percent of success in brackets.

Table 2. *The easiest and the most difficult items in each concept block (Test and Retest percentage has been averaged).*

	Easiest items	Most difficult items
Environment	#23, Epicentre (94%)	#18, Galaxy definition (34%)
Life	#10, Invertebrates (82%)	#31, Virus (29%)
Health	#32, Respiratory system (79%)	#35, Excretory system (12%)
Energy	#12, Properties of matter (94%) #43, Kinetic energy (90%) #39, Volume units (84%) #40, Density (84%)	#2, Propagation of sound (14%) #46, the Earth Charter (18%)

The analysis of wrong options may be of great educational interest. Some items obtained low levels of success in both administrations (Test and Retest) so revealing a poor conceptual mastery, but not a clear conceptual error. In these items, at least two distractors obtained a high frequency compared to the one in the correct option. Items #2, #31 and #46 defined this group.

Other items suggested troubling misconceptions in future teachers. This was found because in these items typical and well-known conceptual errors were associated to distractors specifically designed to this purpose. Test-Retest comparison let us focus on potential

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

conceptual errors or persistent incorrect learning. Obviously, we expected such misconceptions would be present in a small percentage of future primary school-teachers, but this was not the case in some topics. In these items only one distractor obtained a high frequency compared to the one in the correct option. This was the case of items #11, #17, #18, and #35, for which the wrong answers concentrated on a single option which reached such a high frequency that it overpassed the one in the correct option. In other items, #3, #22, #30 and #38, the wrong answers also concentrated on a single distractor but its frequency was lower than the frequency of the correct option. Information about both subgroups of items is provided in Table 3.

Table 3. *Most frequent errors in the sample. Percentages of election in the distractors and in the correct answer are given in brackets.*

Question	Frequent Error	Correct Answer
-What is the name given to the leaves that form the calyx of a flower? #11	Petals (48%)	Sepals (31%)
-What colour is obtained if all the colours of the rainbow are mixed? #17	Black (49%)	White (45%)
-What is the name given to the groups formed by gas, interstellar dust and thousands or millions of stars? #18	Nebulas (50%)	Galaxies (34%)
-In the excretory system, what duct connects to the outside of the body? #35	Anus (74%)	Urethra (12%)
-What is the name given to the movement of the Earth around the Sun? #3	Rotation (21%)	Revolution (79%)
-What part of a volcano is the conduit? #22	Orifice connecting volcano to the exterior (29%)	Pipe by which magma flows up (70%)
-Which is the organ responsible for filtering the blood and rids of waste products? #30	Liver (28%)	Kidneys (70%)
-What is the name given to the cells resulting from the fertilization? #38	Gamete (30%)	Zygote (67%)

The analysis of the discrimination indices for these eight items revealed that in the former subgroup (the first four items) the error was generalized in the sample, but in the latter subgroup the misconception was associated to the less skilled students (27% of subjects with the lowest scores in the whole questionnaire) but not to the high skilled students (27% of subjects with the highest scores in the whole questionnaire).

These results are consistent with previous evidence of pre-service teachers' misconceptions and conceptual errors in different science subjects obtained in previous studies (Bisard *et al.*, 1994; Keles *et al.*, 2010; Kikas, 2004; Schoon & Boone, 1998; Trundle *et al.*, 2002).

CONCLUSIONS AND IMPLICATIONS

The main objective of this work was designing and validating an instrument to assess elementary science concept knowledge in pre-service primary teachers. The instrument was elaborated after analysing some national curriculum documents and bestselling textbooks. This analysis resulted in a set of 50 most-relevant selected concepts in elementary science. Each single item was elaborated using just one different concept. Only conceptual knowledge was necessary to give the correct answer to each item. At the end of the validation study we obtained suitable Test-Retest consistency and enough reliability for the PSCQ-1. Therefore, the proposed questionnaire can be considered as an appropriate instrument to assess Primary School teachers' knowledge of elementary science concepts, at least in Spain, though some indicators of conceptual or statistical nature provided evidence of the need to perform some changes and adjustments in the questionnaire.

In addition, conducting this study let us perceive some troubling issues that should be considered. Our participants, pre-service primary school-teachers, have exhibited poor conceptual knowledge in some items. This fact should warn us of the way primary school teachers are being trained in elementary science at university. Although the average scores in Test and in the Retest (61-66%) were in line with the average (65%) obtained by the National Science Foundation 2012 survey (NSB, 2014) for its wide adult sample, we expected primary school teachers have better science knowledge that

adult general population.

On the other hand, some items have highlighted possible pre-service teachers' misconceptions in elementary science concepts. Some misconceptions were widely distributed in the sample. For instance, as shown in Table 3, almost 50 percent of the subjects considered “petals” as the name of the leaves forming the calyx in a flower (the correct option, “sepals” obtained 31 percent of choice) or they said that blending the rainbow colours together results in colour “black” instead of “white” (45 percent chose the correct option). Near 80 percent chose the “anus” as a duct, a part of the excretory system connecting to the outside of the body (only 12 percent of the answers were correct: “urethra”). It is always difficult to determine the origin of such misconceptions but probably active learning methods (Michael, 2006) such as giving the students more opportunities to deal with experimental work, and engaging in inquiry learning could solve part of these problems.

REFERENCES

1. Aiken, L. R. *Psychological testing and assessment* (11th ed.), Allyn and Bacon: Boston, **2003.**
2. Alexander, P. Doctoral dissertation, Queen’s University of Belfast, Belfast, Northern Ireland, **2000**.
3. American Association for the Advancement of Science [AAAS] (1989). *Science for all Americans,* AAAS: New York, **1989**. http://www.project2061.org/publications/sfaa/online/sfaatoc.htm, accessed June, 2014
4. Appleton, K. *Research in Science Education*, **2003**, *33*, 1.
5. Bisard, W. J., Aron, R. H., Francek, M. A., Nelson, B. D. *Journal of College Science Teaching*, **1994**, *24*, 38.
6. Campanario, J. M. *Revista Interuniversitaria de Formación del Profesorado*, 1998, *33*, 121.
7. Cañal, P. Alambique, **2000**, *24*, 46.
8. Diamond, B. S., Maerten-Rivera, J., Rohrer, R., Lee, O. *Florida Journal of Educational Research*, **2013**, *51*, 1. http://feraonline.org/fjer/2013/Diamond.51%281%29.pdf, accessed April, 2014
9. DiBattista, D., Kurzawa, L. *The Canadian Journal for the Scholarship of Teaching and Learning*, **2011**, *2*, Article 4. http://dx.doi.org/10.5206/cjsotl-rcacea.2011.2.4, accessed May, 2014.
10. Fleer, M. *International Journal of Science Education*, **2009**, *31*, 1069.
11. George, D., Mallery, P. *SPSS for Windows step by step: A simple guide and reference,* Allyn & Bacon: Boston, **2003**.
12. Goodnough, K., Hung, W. *Teaching Education*, **2009**, *20*, 229.
13. Hackling, M., Peers, S., Prain, V. *Teaching Science*, **2007**, *53*, 12.
14. Harlen, W. Research in Science Education, **1997**, *27*, 323.
15. Jarrett, L., Ferry, B., Takacs, G. *International Journal of Innovation in Science and Mathematics Education*, **2012**, *20*, 25.
16. Kaya, O. N. *International Journal of Science Education*, **2009**, *31*, 961.
17. Keles, Ö., Ertas, H., Uzun, N., Cansiz, M. *Procedia Social and Behavioral Sciences*, **2010**, *9*, 390.
18. Kaptan, F., Korkmaz, H. *Hacettepe University Journal of Education*, **2001**, *21*, 59.
19. Kelly, T. L. *Journal of Educational Psychology,* **1939,** *30*, 17.
20. Kikas, E. *Journal of Research in Science Teaching*, **2004**, *41*, 432.
21. Laugksch, R. C., Spargo, P. *Public Understanding of Science*, **1996**, *5*, 331.
22. Lewthwaite, B., MacIntyre, B. *STERpapers: science and technology education research papers*, **2003**, *161*. http://researchonline.jcu.edu.au/34485/3/34485%20Lewthwaite%20and%20MacIntyre%202003%20Accepted%20version.pdf, accessed September, 2014.
23. Macdonald, D., Hoban, G. *The International Journal of Learning*, **2009**, *16*, 319.
24. Mellado, V. *Alambique*, **2000**, *24*, 57-65.
25. Michael, J. *Advances in Physiology Education*, **2006**, *30*, 159.

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

26. National Science Board [NSB] (2014). *Science and Engineering Indicators 2014 (7.20-7.23),* National Science Foundation (NSB 14-01): Arlington VA, **2014.** http://www.nsf.gov/statistics/seind14/index.cfm/chapter-7/c7h.htm, accessed April, 2014.
27. Schoon, K. J., Boone, W. J. *Science Education*, **1998**, *82*, 553.
28. Trundle, K. C., Atwood, R. K., Christopher, J. E. *Journal of Research in Science Teaching*, **2002**, *39*, 633.

APPENDIX 1.

The questionnaire to assess primary teachers' science conceptual knowledge.

The correct option in each item has been highlighted (*). The percentage of subjects choosing each answer option is shown. Blank answers are not considered. (Test and Retest have been averaged).

QUESTION	ANSWER OPTIONS (*correct answers)	PERCENTAGE
1. Which is the characteristic of sound that tells us the difference between a high sound and a low sound?	a) Volume	1%
	b) Intensity	6%
	c) Pitch*	68%
	d) Timber	25%
2. In which medium the sound travels faster?	a) Solids*	14%
	b) Liquids	21%
	c) Gases	28%
	d) Vacuum	37%
3. What is the movement of the Earth around the Sun called?	a) Rotation	21%
	b) Precession	0%
	c) Revolution*	79%
	d) Circumference	0%
4. How long does it take the Moon to orbit the Earth?	a) 21 days	21%
	b) 28 days*	68%
	c) 365 days	6%
	d) 7 days	2%
5. Which state change of matter is produced when water vapour is cooled and become liquid water?	a) Condensation*	84%
	b) Melting	7%
	c) Solidification	9%
	d) Evaporation	0%
6. What kind of device is used for measuring wind speed?	a) Weathercock	14%
	b) Pluviometer	0%
	c) Anemometer*	49%
	d) Barometer	36%
7. Which of the following statements is correct?	a) Minerals like marble and granite are of great utility for construction	25%
	b) Rocks have low value for human beings due to their few applications	1%
	c) Rocks are made of minerals*	64%
	d) Minerals are made of rocks	8%
8. What type of relief is a gulf?	a) A steep rock face, near vertical, at the edge of the sea	4%
	b) A part of land extending into the sea	19%
	c) A portion of the ocean or sea extending into the land*	75%
	d) A piece of land nearly surrounded by water but connected to continent	2%
9. Which is the function of phloem in a plant?	a) Absorbing rays from solar light	9%
	b) Carrying elaborated sap from the leafs to the rest of the plant*	47%
	c) Carrying raw sap from the roots to the rest of the plant	30%
	d) Absorbing water and mineral salts from the soil	9%
10. Which of the next animal groups are invertebrates?	a) Birds	0%
	b) Fishes	1%
	c) Insects*	82%
	d) Amphibian	15%

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

11. What is the name given to the leaves that form the calyx of a flower?	a) Sepals*	31%
	b) Stamens	9%
	c) Petals	48%
	d) Corolla	11%
12. Which magnitudes or general properties does matter have?	a) Weight and area	1%
	b) Volume and mass*	94%
	c) Volume and shape	1%
	d) Mass and area	4%
13. What happens when a force is applied to an object?	a) Shape and velocity can be modified*	66%
	b) Size and shape can be modified	10%
	c) Velocity and mass can be modified	10%
	d) Mass and volume can be modified	12%
14. What kind of changes modify the composition of matter?	a) Physical changes	11%
	b) Chemical changes*	82%
	c) Biological changes	1%
	d) None. Matter does not change	6%
15. Which of the following mixtures is homogeneous?	a) Water and oil	8%
	b) Water and gas	14%
	c) Iron filing and sulphur powder	3%
	d) Water with salt dissolved*	75%
16. What is the bending of light rays when they pass from a fast medium to a slower one called?	a) Reflexion	16%
	b) Diffraction	20%
	c) Attenuation	3%
	d) Refraction*	60%
17. Which colour is obtained if all the colours of the rainbow are mixed?	a) Black	49%
	b) White*	45%
	c) Red	4%
	d) Yellow	1%
18. What is the name given to the groups formed by gas, interstellar dust and thousands or millions of stars?	a) Nebulas	50%
	b) Constellations	15%
	c) Galaxies*	34%
	d) Planetary systems	1%
19. Which planets of the Solar System are called the “rocky” planets?	a) Jupiter, Saturn, Uranus and Neptune	16%
	b) Earth and Mars	19%
	c) Mercury, Venus, Earth and Mars*	55%
	d) All Solar System planets are made up by rocks	8%
20. In which region of the atmosphere is the ozone layer that protects us from harmful radiations?	a) Ionosphere	13%
	b) Troposphere	23%
	c) Mesosphere	13%
	d) Stratosphere*	49%
21. What is the name given to small natural areas where fresh water is stored?	a) Reservoirs	12%
	b) Ponds*	79%
	c) Rivers	9%
	d) Seas	0%
22. What part of a volcano is the conduit?	a) Underground pool where magma resides temporary	1%
	b) Orifice connecting volcano to the exterior	29%
	c) Pipe by which magma flows up*	70%
	d) Rocks and solid material formed when lava gets cold	0%
23. What is the earthquake’s epicentre?	a) The closest point on the Earth surface to the point where the earthquake originates*	94%
	b) It is the measure of the effects produce on people, constructions and on the Earth’s surface	0%
	c) It is the measure of the earthquake’s size and shows the amount of energy released	0%
	d) It is the measure of the earthquake’s size using the MSK scale	6%
24. What kind of rock is clay?	a) Igneous	11%
	b) Metamorphic	18%
	c) Magmatic	9%
	d) Sedimentary*	60%
25. What is climate?	a) Meteorological features occurring in a specific region over a long period of time*	72%
	b) Set of atmospheric phenomena occurring in a specific time and	17%

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

	place	
	c) The estate of the atmosphere over a short period of time (e.g. from day to day or week to week)	0%
	d) The meteorological conditions produced by changes in atmospheric pressure	9%
26. Which is the vital function that flowers accomplish in plants?	a) Respiration	13%
	b) Reproduction*	79%
	c) Nutrition	3%
	d) Interaction	3%
27. In addition to water and Sun, what gas do the plants need to carry out the photosynthesis?	a) O_2 (oxygen)	21%
	b) CO (carbon monoxide)	3%
	c) CO_2 (carbon dioxide)*	73%
	d) N_2 (nitrogen)	0%
28. Which of the following statements about the differences between plant cells and animal cells is correct?	a) Animal cells have mitochondria and plant cells do not	3%
	b) Plant cells contain organelles called chloroplasts that animal cells do not*	72%
	c) Plant cells do not have cellular membrane and animal cells do	23%
	d) There are no differences. All living organism are made up of the same cells	1%
29. Living things can be arranged in levels of complexity. When some tissues co-work to perform the same function, what do they form?	a) Organs*	77%
	b) Apparatus	13%
	c) Molecules	6%
	d) Interwoven systems	4%
30. Which organ is responsible for filtering the blood to remove waste substances?	a) Stomach	1%
	b) Liver	28%
	c) Kidneys*	70%
	d) Urinary bladder	1%
31. What biological kingdom do viruses belong to?	a) Fungi	7%
	b) Monera	26%
	c) Protista	38%
	d) In any kingdom*	29%
32. Where is the exchange among O_2 and CO_2 produced in the respiratory system?	a) Bronchi	13%
	b) Bronchioles	8%
	c) Pulmonary alveolus*	79%
	d) Trachea	0%
33. Nutrients pass into the blood in…	a) The large intestine	16%
	b) The small intestine*	56%
	c) The oesophagus	8%
	d) The stomach	20%
34. Which blood component has the function of carrying oxygen?	a) Plasma	2%
	b) Platelets	5%
	c) White cells	21%
	d) Red cells*	72%
35. What duct connects the inner body to the outside in the excretory system?	a) Ureter	11%
	b) Anus	74%
	c) Urethra*	12%
	d) Urinary bladder	2%
36. Which organs form the central nervous system?	a) The brain and the spinal cord*	60%
	b) The cerebrum and the cerebellum	9%
	c) The cerebrum, the cerebellum and the medulla oblongata	26%
	d) The sensory and motor nerves	3%
37. Which endocrine gland produces insulin?	a) Hypophysis	15%
	b) Thyroid gland	18%
	c) Pancreas*	65%
	d) Ovaries	0%
38. What is the name given to the cells resulting from the fertilization?	a) Gamete	30%
	b) Ovule	2%
	c) Spermatozoon	1%
	d) Zygote*	67%
39. Which unit can be	a) Gram (g.)	4%

used to measure volume instead of litres and millilitres?	b) Kilogram (Kg)	11%
	c) Cubic centimetre (cm^3)*	84%
	d) Metre (m)	1%
40. Which characteristic property of matter results from dividing mass by volume?	a) Hardness	1%
	b) Weight	14%
	c) Density*	84%
	d) Length	0%
41. What determines whether an element floats or sinks in a liquid?	a) Its weight compared with that of the liquid	9%
	b) Its mass compared with that of the liquid	7%
	c) Its volume compared with that of the liquid	8%
	d) Its density compared with that of the liquid*	76%
42. Which of the following statements about energy is correct?	a) It's impossible to store energy in order to use it when necessary	1%
	b) While transferring from one body to another, part of the energy is destroyed	4%
	c) Energy is created from solar rays by solar panels	20%
	d) Energy can be transferred from one body (system) to another*	73%
43. What kind of energy does a moving object have?	a) Sound energy	1%
	b) Thermal energy	5%
	c) Electromagnetic energy	4%
	d) Mechanic energy*	90%
44. Which of the following statements about renewable energy sources is correct?	a) They are considered inexhaustible energy sources*	41%
	b) They are at present time the most common energy sources	2%
	c) Thermal solar energy is an energy source that generates electricity by means of photovoltaic solar panels	50%
	d) It does not produce any kind of visual impact	7%
45. Combustion of petroleum products produces emissions of pollutant gases to the atmosphere, such as sulphur dioxide (SO_2). What is the name of the atmospheric phenomenon resulting from the mixture of sulphur dioxide and water vapour from the atmosphere?	a) Greenhouse effect	9%
	b) Global warming	8%
	c) Acid rain*	81%
	d) Cold front	2%
46. What is the document, considered a very valuable educational instrument, where the fundamental ethical principles for Sustainable Development were established?	a) The Universal Declaration of Human Right	26%
	b) The Charter of the United Nations*	18%
	c) The Earth Charter	18%
	d) The Rio Declaration on Environment and Development	36%
47. Which movement of charged particles in a closed circuit is produced when electric current flows through it?	a) Protons flow from the positive pole to the negative pole	15%
	b) Electrons flow from the positive pole to the negative pole	34%
	c) Protons flow from the negative pole to the positive pole	8%
	d) Electrons flow from the negative pole to the positive pole*	38%
48. Which device, based on Faraday's experiments, generates electric current using a magnetic field?	a) Battery	23%
	b) Electric motor	4%
	c) Transformer	37%
	d) Dynamo*	34%
49. Which of the following methods would you use in order to separate a solid from a liquid in a heterogeneous mixture?	a) Magnetisation	3%
	b) Distillation	11%
	c) Filtration*	78%
	d) Crystallisation	6%
50. Which of the following chemical reactions takes place without oxygen?	a) Fermentation*	61%
	b) Cellular respiration	9%
	c) Oxidation	16%
	d) Combustion	13%

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INVESTIGAÇÃO DE ÍONS FERRO (III) NA RAPADURA: PROPOSTA DE UMA ABORDAGEM DE ENSINO POR RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS

INVESTIGATION OF THE (III) IRON ION IN A CONCENTRATED SUGAR SAMPLE: PROPOSAL OF A TEACHING APPROACH FOR SOLVING PROBLEMS

CAMPOS, Angela Fernandes[1]*

[1]Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Av. Dom Manoel de Medeiros, s/n, CEP 52171-900, Recife - PE, Brasil
(fone: +55 81 33206370; fax: +55 81 3320 6001)
* *e-mail: afernandescampos@gmail.com*

Received 09 June 2016; received in revised form 22 June 2016; accepted 15 July 2016

RESUMO

O ensino de química por resolução de problemas é bastante atual e tem sido recomendado em diferentes níveis de ensino por pesquisas da área, pois possibilita aos estudantes o desenvolvimento de conceitos, procedimentos (saber fazer) e atitudes (saber ser). Sob essa perspectiva e considerando a importância da temática cana-de-açúcar é proposto neste estudo um problema articulado a uma atividade experimental classificado como pequena pesquisa. As atividades possibilitam a exploração dos conceitos químicos a partir das reações obtidas na análise dos íons ferro (III) em uma amostra de rapadura. Os íons ferro (III) podem ser identificados em solução, devido ao surgimento de uma coloração específica, na presença de reagentes adequados. O experimento permite a exploração de conteúdos ligados à transformação química, vinculados a abordagens ambientais e sociais, em torno de uma cultura agrícola historicamente ligada ao Brasil, particularmente a região norte-nordeste.

Palavras-chave: *cana-de-açúcar, atividade experimental, íons ferro (III), problema.*

ABSTRACT

Teaching chemistry employing a problem-solving approach is widely used and studies recommend it for different teaching levels, since it allows students to develop concepts, procedures (know how to do) and attitudes (know how to be). From this standpoint and considering the importance of sugar cane, this study proposes a problem linked to an experimental activity classified as small research. The activities make it possible to explore chemical concepts from the reactions obtained in the analysis of iron (III) ions in a sample of “unrefined brown sugar. Iron (III) ions can be identified in solution, due to the emergence of a specific color, in the presence of adequate reagents. The experiment allows exploration of contents linked to chemical transformation, and related to environmental and social approaches, involving an agricultural culture historically connected to Brazil, particularly the North-Northeast region.

Keywords: *sugarcane, experimental activity, (III) iron ion, problem.*

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

INTRODUÇÃO

O ensino de química por resolução de problemas é bastante atual e tem sido recomendado em diferentes níveis de ensino por várias pesquisas (VERÍSSIMO, 2011, LACERDA, 2012, SIMÕES NETO, 2013, SILVA, 2014, FERNANDES, 2014, LUCENA, 2015) uma vez que tem possibilitado o desenvolvimento nos estudantes de conceitos, procedimentos (saber fazer) e atitudes (saber ser). Isso ocorre, pois, o professor ao trazer para o contexto escolar estratégias didáticas pautadas na resolução de problemas cria condições para que os estudantes elaborem hipóteses, desenvolva o pensamento crítico, participe ativamente das discussões em sala de aula. Por isso que se diz que a resolução de problemas a princípio oportuniza a vivência da cultura científica.

Segundo Pozo (1998) um problema é definido como uma situação que um indivíduo ou um grupo quer ou precisa resolver e para a qual não dispõe de um caminho rápido e direto que o leve à solução. De acordo com Perales Palácios (1993), o problema seria qualquer situação planejada que produz por um lado um grau de incerteza e por outro um comportamento que visa à busca de sua solução. Pelo exposto, pode-se afirmar que um problema deve;

(i)- conter um obstáculo para sua realização, obstáculo este que, ao ser transposto, ajudará a construir uma aprendizagem efetiva;
(ii)- propiciar a mobilização de recursos cognitivos (operações mentais) nos estudantes, tomada de decisão, saber agir no processo de resolução;
(iii)- ser ajustado ao nível e às possibilidades dos estudantes.

Pozo (1998) e Pozo & Crespo (2009) classificam os problemas de três maneiras: científicos, cotidianos e escolares. Os problemas científicos estão relacionados com aquelas situações que ocorrem no âmbito da pesquisa científica e que contribuem para o progresso da ciência uma vez que a ciência cresce à medida que os problemas surgem, são solucionados e novos problemas tornam a aparecer. Sob essa perspectiva e trazendo para um contexto escolar, a tarefa de um estudante de resolver um problema se assimilaria, ainda que de forma simplificada, a atividade relacionada com o método científico ou da ciência, com formulação de hipóteses, utilização de modelos teóricos, etc. Os problemas cotidianos são ditos espontâneos e não intencionais, do mundo real, que podem surgir a qualquer momento no dia-a-dia das pessoas e que requer uma solução. Os problemas escolares representam uma articulação entre os problemas científicos e cotidianos, buscam promover nos estudantes o desenvolvimento de conceitos, procedimentos e atitudes próprios da ciência que sirvam para compreender e responder melhor aos questionamentos que podem ser propostos a respeito do funcionamento cotidiano, da natureza e da tecnologia (POZO e CRESPO, 2009). O esquema a seguir ilustra a tipologia dos problemas escolares:

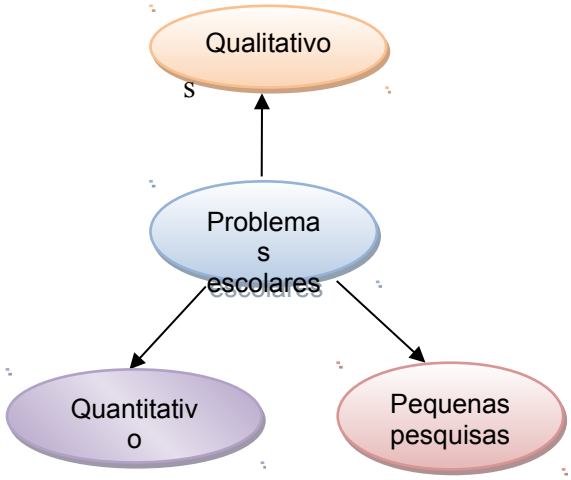


Figura 1. *Esquema da tipologia dos problemas escolares (POZO e CRESPO, 2009).*

Segundo Pozo e Crespo (2009) os problemas escolares podem ser qualitativos, quantitativos e pequenas pesquisas. Nos problemas qualitativos a resolução se dá mediante raciocínios teóricos, não há cálculos numéricos nem realização de atividades experimentais, também são conhecidos como problemas abertos (quadro 1).

Quadro 1. *Exemplos de problemas escolares qualitativos em Química (BATINGA, 2011).*

Como ocorre o processo de formação da ferrugem? Explique quimicamente: por que quando colocamos um copo sobre uma vela que está acesa em um prato ela se apaga?

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Segundo Pozo (1998) a abordagem de problemas abertos possibilita o conhecimento das ideias prévias dos estudantes e potencializa as interações entre os estudantes e o professor. Já os problemas quantitativos (quadro 2) envolvem operações matemáticas, comparação de dados, utilização de fórmulas, algoritmos e equações. Segundo os autores os problemas quantitativos são mais frequentemente utilizados nas aulas de ciências, especialmente na física e na química. Ainda, eles destacam o cuidado que o professor deve ter para que a abordagem de problemas quantitativos não se resuma a atividades realizadas pelos estudantes de substituição de valores numéricos numa expressão matemática e obtenção de um resultado. A ideia é que a solução seja articulada a uma discussão e entendimento do problema científico. Nesse sentido, destacam eles, é fundamental o papel do professor para auxiliar os estudantes a reconhecer os conceitos utilizados e a interpretar os resultados numéricos dentro do marco teórico.

Quadro 2. *Exemplos de problemas escolares quantitativos em Química (POZO e CRESPO, 2009).*

Na reação de combustão do pentano (C_5H_{12}), este composto reagiu com o oxigênio para produzir dióxido de carbono e água. Ajuste a reação e calcule a massa de água que se obtém a partir de 216 gramas de pentano. Uma solução é preparada dissolvendo-se 5g de ácido clorídrico em 35g de água. Agita-se para que o ácido dissolva totalmente, e no final obtemos uma solução cuja densidade é 1,06g/cm^3. Calcule sua concentração medida em Mol/L.

As pequenas pesquisas (quadro 3), segundo Pozo e Crespo (2009) são atividades em que o estudante deve obter respostas para um problema por meio de um trabalho prático, tanto no laboratório escolar ou fora dele. Segundo os autores as pequenas pesquisas potencializam diversos procedimentos de trabalho, estratégias de busca, análise de dados, dentre outros, e são úteis para estabelecer conexões entre os conceitos teóricos e aplicações práticas. Também possibilita a formulação de hipóteses, processo que se aproxima do trabalho científico.

Quadro 3. *Exemplos de problemas escolares do tipo pequenas pesquisas em Química e Física (Batinga, 2011, Pozo e Crespo, 2009).*

Determinar se os sucos de melancia e laranja apresentam comportamento ácido ou básico. Qual destes sucos possui maior valor de pH? Quando soltamos um corpo ele é atraído pela terra e cai livremente até o solo. Se deixamos cair dois corpos, um grande e outro pequeno, qual chegará antes ao chão? Desenhe um experimento que permita responder a essa pergunta e determine quais fatores influenciam na queda.

Pelo exposto, destaca-se a importância de um ensino que possibilite aos estudantes a compreensão de processos químicos articulados a construção de um conhecimento científico relacionado com aplicações tecnológicas, suas implicações ambientais, sociais, políticas e econômicas. Também, a promoção de um ambiente de aprendizagem agradável, com abordagens mais flexíveis e interativas que se distanciam do ensino por transmissão-recepção são bem-vindas e recomendas por pesquisas da didática das ciências (MEIRIEU, 1998, GARCÍA, 2000, CORONEL, 2008, DE JONG, 1998, GÓI, 2009, SOLAZ-PORTOLÉS, 2010). Sob essa perspectiva, este trabalho traz a proposição de um problema denominado pequenas pesquisas atrelado a um experimento com ênfase na análise qualitativa de íons ferro (III) em rapadura, um dos produtos da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*).

Alguns Aspectos da Rapadura e sua Produção

Historicamente relacionada ao desenvolvimento do Brasil, especialmente durante o período colonial, a cana-de-açúcar ainda é uma das nossas principais culturas agrícolas, garantindo a posição do nosso país como grande produtor mundial.

O Brasil é privilegiado na produção tanto de açúcar quanto de álcool anidro para fins combustíveis, por apresentar duas grandes regiões produtoras, com safras alternadas: São Paulo e a Região Nordeste, especialmente Alagoas e Pernambuco. Apesar disso, muitas outras áreas distribuídas por todo território

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

nacional são destinadas ao cultivo da cana, quer para fins industriais quanto para a produção artesanal.

A cana-de-açúcar é utilizada na fabricação industrial de vários produtos, dentre eles o açúcar (sacarose), etanol anidro e a aguardente. O bagaço ainda é aproveitado como matéria-prima energética e os resíduos do caldo como fertilizante natural.

O crescimento de usinas e destilarias reduziu a quantidade dos tradicionais engenhos. Porém, ainda são verificadas algumas unidades que se destinam à produção de cachaça, mel, açúcar mascavo e rapadura (figura 1).

A rapadura é um produto sólido, de sabor doce, obtida pela concentração à quente do caldo da cana-de-açúcar, sua principal matéria-prima. Possui grande teor energético e é rica em vitaminas, ferro e flúor, fatores que dependem da origem e processamento. Além disso, possui um baixo custo, sendo tradicionalmente consumida pela população nordestina.

Figura 2. *Amostras de rapaduras.*

A seqüência simplificada de etapas da produção da rapadura a partir da cana-de-açúcar é apresentada no fluxograma mostrado na figura 3.

Analisando o fluxograma, observa-se que o processo de produção da rapadura se diferencia do processo de obtenção do mel de engenho e do açúcar mascavo apenas pelo tratamento do caldo após a sua concentração. Nesse caso, o caldo concentrado passa ainda por uma etapa que se destina à separação das impurezas menos grosseiras. Em seguida, ocorre o procedimento de evaporação e, finalmente, busca-se atingir o "ponto" da rapadura. Antes de se solidificar, a pasta é colocada nas fôrmas, geralmente de madeiras, e, depois da secagem, a rapadura está pronta para ser embalada e comercializada.

METODOLOGIA

Tendo como referencial teórico-metodológico os autores Pozo e Crespo (2009) foi proposto nesse estudo um problema do tipo pequenas pesquisas. A atividade experimental foi elaborada de tal maneira que o seu desenvolvimento propiciasse a mobilização de recursos cognitivos, procedimentos e atitudes. O produto para análise, a rapadura, foi escolhida tendo em vista que faz parte do contexto de vida de muitas pessoas especialmente aquelas da região nordeste do Brasil. A realização do experimento é motivada pelo seguinte problema proposto:

"Sabe-se que uma alimentação rica de nutrientes, balanceada e sem altos teores de gordura é recomendável. Sob essa perspectiva ingerir alimentos que têm a presença de ferro é importante principalmente porque combate a anemia. Nesse sentido um produto alimentício rico nesse mineral é a rapadura. Que procedimentos químicos devem ser realizados para se determinar o teor de ferro sob a forma Fe(III) na rapadura?"

MATERIAIS E REAGENTES

- Béquer de 50 mL ou copos de vidro ou de plástico (transparente);
- Balão volumétrico de 250 mL;
- Vidro de relógio;
- Ácido clorídrico 6,0 mol/L (HCl);
- Solução 0,5 mol/L de hexacianoferrato (II) de potássio ($K_4[Fe(CN)_6]$);
- Solução 0,5 mol/L de tiocianato de amônio; NH_4SCN;
- Amônia concentrada (NH_3);
- Solução 0,5 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH).

PROCEDIMENTOS

A caracterização de íons ferro (III) na rapadura consistiu das seguintes etapas: (i) -

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

preparo de uma solução a 5% a partir de uma amostra de rapadura (m/m); (ii) - retirada de alíquotas de 25 mL da solução preparada e transferência para cinco béqueres de 50 mL (1, 2, 3 ,4 e 5); (iii) - acidificação de cada uma das soluções com uso de 5mL de ácido clorídrico; (iv) - às soluções de rapadura 1, 2, 3 e 4, respectivamente, houve adição gota a gota (cerca de 10mL) às soluções de: hexacianoferrato (II) de potássio, tiocianato de amônio, hidróxido de sódio e amônia concentrada, NH_3,; o béquer 5 constitui a solução padrão de comparação; (v)- comparar as colorações verificadas nos béqueres 1, 2, 3 e 4 (figura 3) com a solução do béquer 5.

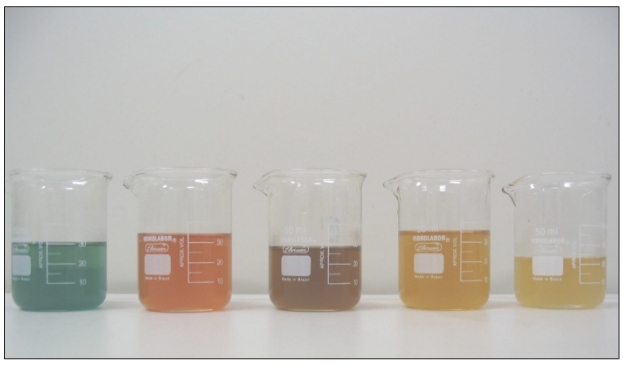


Figura 4. *Soluções de rapadura (béqueres 1-4, da esquerda para direita), após a adição dos reagentes.*

Nota: todos os reagentes são encontrados em lojas de produtos químicos. O ácido clorídrico e o hidróxido de sódio são comercialmente conhecidos como soda cáustica e ácido muriático respectivamente, sendo a venda controlada pela Polícia Federal (Gonçalves et al., 2001). Além disso, são substâncias tóxicas e corrosivas, devendo o professor e alunos terem cuidado no manuseio das mesmas. É importante utilizar **CAPELA**.
Devida as especificidades da atividade em relação ao manuseio com soluções corrosivas o experimento é mais adequado para os cursos tecnológicos de Química.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Identificação de íons ferro (III): discussão de aspectos químicos

Os reagentes $K_4[Fe(CN)_6]$, NH_4SCN, NaOH, e NH_3 formam com íons ferro (III), presentes na solução de rapadura, compostos com colorações azul intenso (azul da Prússia), vermelho, marrom-escuro e marrom-claro, respectivamente, bem características. A fim de se perceber com mais clareza a formação do precipitado, hexacianoferrato (II) de ferro (III), ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$), recomenda-se que na primeira reação seja realizada uma filtração, pois, a coloração levemente amarela da solução da rapadura com a coloração azulada devido à formação de ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$), confere à solução resultante uma cor esverdeada (Figura 4). As equações 1, 2, 3 e 4 (Lee, 1999, Vogel, 1981) representam os fenômenos observados após a adição dos reagentes às soluções de rapadura (béqueres 1-4):

$$4Fe^{3+}_{(aq)} + 3[Fe(CN)_6]^{4-}(aq) \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_{3(s)} \quad (1)$$

$$2Fe^{3+}_{(aq)} + 6SCN^{-}_{(aq)} \rightarrow Fe[Fe(SCN)_6]_{(aq)} \quad (2)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{3\,(s)} \quad (3)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3NH_{3(aq)} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_{3\,(s)} + 3NH_4^{+}{}_{(aq)} \quad (4)$$

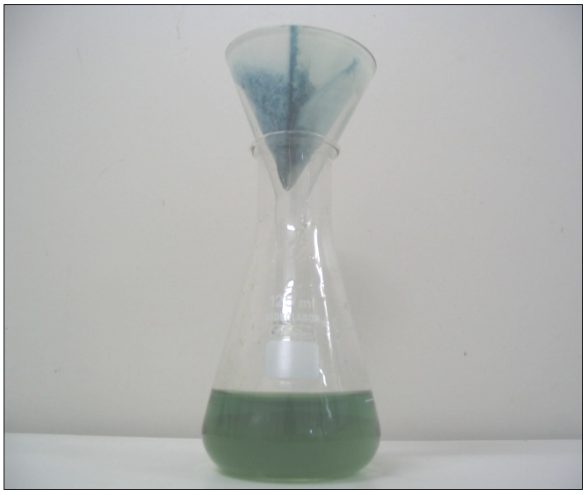


Figura 5. *Precipitado de hexacianoferrato(II) de ferro(III), ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) retido no papel de filtro.*

CONCLUSÕES

Atividades experimentais voltadas às perspectivas problematizadoras e investigativas podem ganhar motivação e interesse adicionais quando vinculadas a temas regionais. A investigação de íons ferro (III) em rapadura pode

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

atuar como uma *doce ideia* para a discussão de conceitos científicos e permitir a inter-relação com aspectos históricos e sociais, além de contribuir para o desenvolvimento de habilidades nos estudantes, como manuseio de vidrarias, preparo de soluções, procedimentos de filtração.

REFERÊNCIAS

1. Batinga, V. T. S. A abordagem de resolução de problemas articulada a atividades experimental no ensino de química. Texto didático. Universidade Federal de Pernambuco. Pernambuco: Caruaru, **2011**.
2. Coronel, M.V. e Curotto, M. M. La resolución de problemas como estrategia de enseñanza y aprendizaje. Revista Electrônica de Enseñanza de las Ciencias, 7, 2, 463-479. **2008**.
3. De Jong, O. Los experimentos que plantean problemas em las aulas de química: dilemas y soluciones. Revista Electrônica de Enseñanza de las Ciencias, 16, 2, 305-314. **1998**.
4. Fernandes, L. dos S. ; Campos, A. F. Enseñanza del Enlace Químico desde una Perspectiva Situación-Problema. Formación Universitaria, v. 7, p. 45-52, **2014**.
5. García, J. J. G. Enseñanza de las Ciencias, 18, 1, **2000**, 113-129.
6. Gói, M. E. J., Santos, F. M. T. Química Nova na Escola, **2009**, 31, 3, 203-209.
7. Gonçalves, J. M, Antunes, K. C. L. e Antunes, A. Química Nova na Escola, **2001,** 4, 43-45.
8. Lacerda, C. C.; Campos, A. F.; Marcelino JR., C. A. C. Química Nova na Escola, **2012,** 34, 2, 75-82.
9. Lee, J. D. Química Inorgânica não tão Concisa. 5ª ed. Edgard Blucher, **1997**.
10. Lucena R. M, Campos, A. F.; Souza, S. R. Atividades Experimentais de Química numa Perspectiva de Ensino por Situação-problema para Alunos Iniciantes do Curso de Medicina Veterinária. Revista de Educação, Ciências e Matemática, v. 5, p. 66-76, **2015**.
11. Meirieu, P. *Aprender sim, mas como?* Porto Alegre: Editora Artmed. **1998**.
12. Perales Palacios, F.J. Enseñanza de las Ciencias, **1993**, 11, 2, 170-178.
13. Pozo, J. I. (org.). A solução de problemas: aprender a resolver, resolver para aprender. Porto Alegre: Artmed. **1998.**
14. Pozo, J. I.; Crespo, G. A aprendizagem e o ensino de ciências. Porto Alegre: Artmed. **2009.**
15. Simões Neto, J. E.; Campos, A. F.; Marcelino JR., C. A. C. Investigações em Ensino de Ciências, **2013**, 18, 327-346.
16. Shreve, R. N.; Brink-Jr, J. A. Indústria de Processos Químicos. 4ª ed. Editora LTC, **1997**.
17. Silva, M. J.; Fernandes, L. dos S.; Campos, A. F. Situação-Problema como Estratégia didática na Abordagem do Tema Lixo. Educação Ambiental em Ação, v. 46, p. 1, 2014.
18. Solaz-portolés , J. J. Variables cognitivas y metacognitivas en la resolución de problemas de química: propuesta de estrategias didácticas, Química Nova, v. 33, n. 6, p. 1403-1407, **2010**.
19. Veríssimo, V. B.; Campos, A. F.;. Abordagem das Propriedades Coligativas das Soluções numa Perspectiva de Ensino por Situação-problema. Revista Brasileira de Ensino de Ciência e Tecnologia, v. 4, p. 101-118, **2011**.
20. Vogel, A. Química Analítica Qualitativa. 5ª ed. Editora Mestre Jou, **1981**

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

Agenda

Biomolecular interaction analysis 2016: From molecules to cells
Data: 7 – 11 November 2016
Local: Porto, Portugal
http://events.embo.org/16-biomolecule/

Fruto da Terra. Cite este anuncio após curtir nosso site e ganhe 10% de desconto nas compras na fabrica ou telefone (54) 3242-7020.

Promoção válida até 31/12/2016.
Frete não incluso.

5th ICYS: Chemistry Today-2016 — 5-th International Conference of Young Scietists: Chemistry Today-2016
Dates: 19 Sep 2016 - 21 Sep 2016
Location: Tbilisi, Georgia
http://chemistry.ge/conferences/icys-2016/index.html

ILMAC — Competence in Process and Laboratory Technology (ILMAC) 2016 Dates: 20 - 23 Sep 2016
Location: Basel, Switzerland
http://www.ilmac.ch/en-US/besucher/allgemeine-informationen.aspx

Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy Pittcon 2017
Dates: 02 - 10 Mar 2017
Location: Chicago, IL, United States
http://pittcon.org/pittcon-2017/

Fenasan - National Exhibition on Sanitation and Environment Services
Dates: 16 - 18 Aug 2016
Location: SAO PAULO, Brazil
http://www.fenasan.com.br/

252nd ACS National Meeting & Exposition
August 21-25, 2016
Philadelphia, Pennsylvania
https://www.acs.org/content/acs/en/meetings/fall-2016.html#mainContent_herocontainer

www.plenapublicidade.com.br 10% OFF until Dec. 31/2016.Cite this ad.

39º Congresso Mundial da Vinha e do Vinho
23 a 28 de outubro de 2016.
Bento Gonçalves - Rio Grande do Sul.
http://www.oiv2016.org.br/pt/

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil

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*).

Av. Cônego Peres 690/ 04 Nova Prata.
+55 (54) 3242-7609
vivere.oncologia@gmail.com

© 2016. Porto Alegre, RS. Brasil