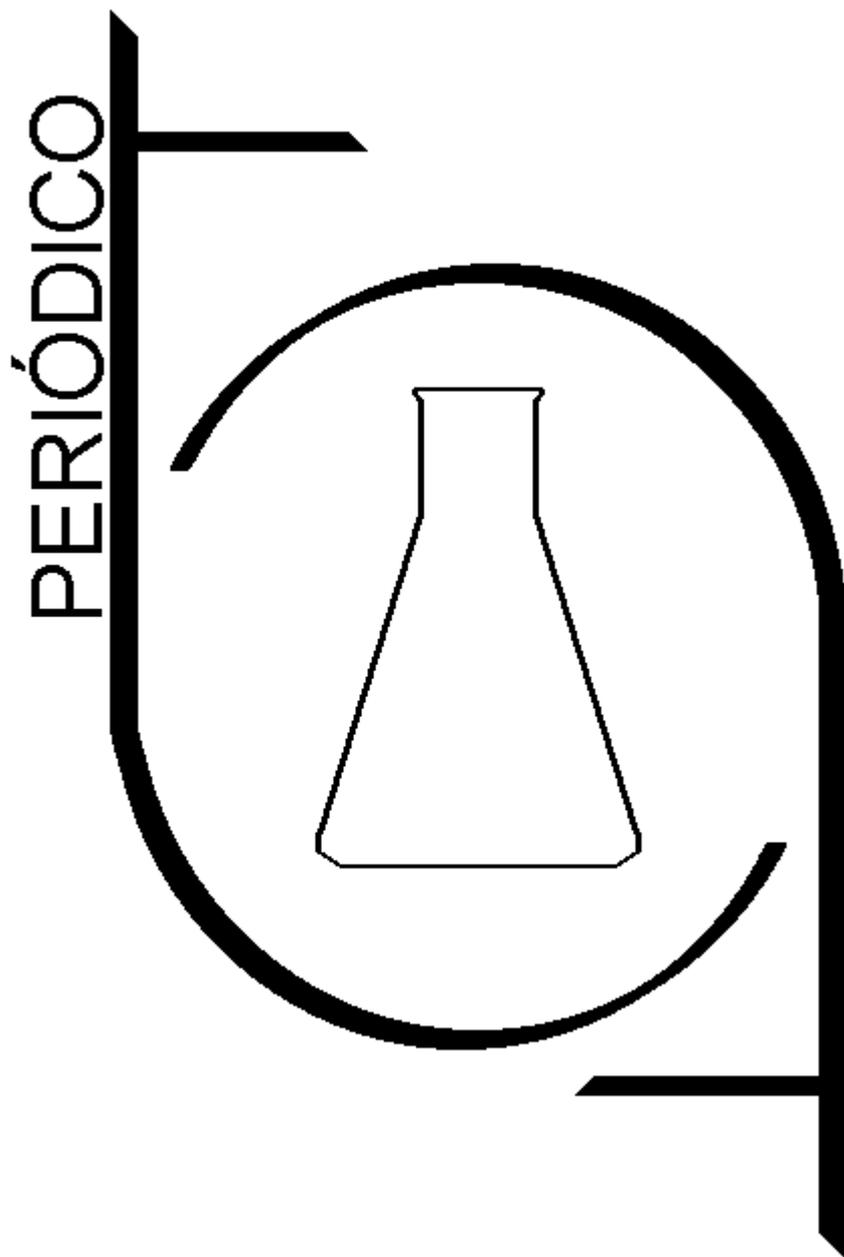


PERIÓDICO TCHÊ QUÍMICA

SOUTHERN BRAZILIAN JOURNAL OF CHEMISTRY



Volume 14

-

Número 28

-

2017 ISSN 2179-0302

Órgão de divulgação científica e informativa

www.periodico.tchequimica.com

PERIÓDICO TCHÊ QUÍMICA

SOUTHERN BRAZILIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

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

Volume 14

Número 28 – 2017

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

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

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

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

Descrição baseada em: Vol. 14, n. 28 (ago. 2017).

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

Bibliotecário Responsável

Ednei de Freitas Silveira

CRB 10/1262



PERIÓDICO TCHÊ QUÍMICA

SOUTHERN BRAZILIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Volume 14

Número 28 – 2017

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Comissão Editorial

Editores-chefe

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

Editores técnicos

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

Corpo Editorial

Membros

- Lavinel G. Ionescu, Dr., lavinel@tchequimica.com, Brasil, RS.
- Monica Regina da Costa Marques, Dr., aguiar@tchequimica.com, Brasil, UERJ.
- Márcio von Mühlen, Dr., vonmuhlen@tchequimica.com, EUA, MIT.
- Élcio Jeronimo de Oliveira, Dr., elcio@tchequimica.com, Brasil, CTA.
- José Carlos Oliveira Santos, Dr., zecarlosufcg@tchequimica.com, Brasil, UFCG.
- Alcides Wagner Serpa Guarino, Dr., guarino@tchequimica.com, Brasil, UNIRIO.
- Roseli Fernandes Gennari, Dr., gennari@tchequimica.com, Brasil, USP.
- Lívio César Cunha Nunes, Dr., nunes@tchequimica.com, Brasil, UFPI.
- Denise Alves Fungaro, Dr., fungaro@tchequimica.com, Brasil, IPEN.
- José Euzébio Simões Neto, Dr., simoes@tchequimica.com, Brasil, UFRP.
- 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.
- Ketevan Kupatadze, Dr., kupatadze@tchequimica.com, Georgia, ISU.
- Mauricio Ferreira da Rosa, Dr., mauriciofrosa@tchequimica.com, UNIOESTE
- Carlos E. de Medeiros J., Dr., jeronimo@tchequimica.com, Brasil, PETROBRAS.
- Walter José Peláez, Dr., pelaez@tchequimica.com, Argentina, UNC.
- Rodrigo Brambilla, Dr., brambilla@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Joan Josep Solaz-Portolés, Dr., solaz@tchequimica.com, Espanha, UV.
- Moisés Rômolos Cesário, Dr., romolos@tchequimica.com, França, ULCO.
- Aline Maria dos Santos Teixeira, Me., santos@tchequimica.com, Brasil, UFRJ.
- César Luiz da Silva Guimarães, Me., guimaraes@tchequimica.com, Brasil, IBAMA.
- Daniel Ricardo Arsand, Dr., arsand@tchequimica.com, Brasil, IFFarropilha.
- Andrian Saputra, Me., andrian@tchequimica.com, Indonesia, UNILA.
- Paulo Sérgio Souza, Me., souza@tchequimica.com, Brasil, MD.
- Danyelle Medeiros de Araújo Moura, Me., moura@tchequimica.com, Brasil, UFRN.
- Gabriel Rubensam, Me., grubensam@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Masurquede de Azevedo Coimbra, Me., coimbra@tchequimica.com, Brasil, Exército Brasileiro.
- Oana-Maria Popa, Me., popa@tchequimica.com, IPN, Romênia.

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

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

* DOAJ (*Directory of Open Access Journals*)

Missão

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

A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.

Correspondências

Rua Anita Garibaldi, 359/603.

Bairro Mon't Serrat. CEP: 90450-001

Porto Alegre – RS. Brasil.

Skype: tchequimica

www.periodico.tchequimica.com

tchequimica@tchequimica.com

Índice

Lower Taxes, Higher Revenue. **Página – 8**

Artigo / Article

ALEXANDROVA T.A.; GORLENKOV D. V.; ROMANOVA N.A.

Saint-Petersburg Mining University, Russia.

**INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TUNGSTÊNIO, DO SILÍCIO
E DA OXIDAÇÃO DAS IMPURIDADES NA DISSOLUÇÃO
ELETROLÍTICA DOS ANODOS CU-ZN E FE-NI-CO**

*RESEARCHING OF INFLUENCE OF TUNGSTEN, SILICON AND
IMPURITIES OXIDATION ONELECTROLYTIC DISSOLUTION OF
CU-ZN AND FE-NI-CO ANODES*

Página – 9

Artigo / Article

ALVES, H. M. A.; YAMANAKA, C. Y.; AZCONA M. A. L.; BRASIL, V. A.; GARCIA, R. J. L.; MARTINS, D. de S.

**Secretaria de Ciência, Tecnologia e Inovação –
CEPED, BRASIL.**

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS DOS MANANCIAIS
QUE ABASTECEM A CIDADE DE SALVADOR (BA)**

*EVALUATION OF THE QUALITY OF MANANTIAL WATER
SUPPLYING THE CITY OF SALVADOR (BA)*

Página – 23

Artigo / Article

TANIA, L.; SAPUTRA, A.; CANAVAL, L. R.

Uni. of Lampung - Uni. of Innsbruck.

**ORDEM DE ESTABILIDADE CONFORMACIONAL DE
MOLÉCULAS ORGÂNICAS ACÍCLICAS REVISITADO: UM
PROJETO DE APRENDIZAGEM DE ESTEREOQUÍMICA
BASEADO EM COMPUTADOR**

*CONFORMATIONAL STABILITY ORDER OF ACYCLIC ORGANIC
MOLECULES REVISITED: A COMPUTER-BASED PROJECT IN
LEARNING STEREOCHEMISTRY*

Página – 37

Artigo / Article

Ramírez, Ann-Katrin P.; WOLFF, Carl F.

**Physikalisch-Technische Bundesanstalt,
Germany.**

**CONSTRUÇÃO DE SERVIÇOS DE INFRA-ESTRUTURA DE
QUALIDADE PARA FORNECEDORES DE ÁGUA E
SANEAMENTO NA AMÉRICA LATINA - EXEMPLOS DA
COOPERAÇÃO ALEMÃ PARA O DESENVOLVIMENTO**

*BUILDING QUALITY INFRASTRUCTURE SERVICES FOR
WATER AND SANITATION PROVIDERS IN LATIN AMERICA –
EXAMPLES FROM GERMAN DEVELOPMENT COOPERATION*

Página - 18

Artigo / Article

CHACÓN, Cecilia; JAMALIS, Joazaizulfazli; DELGADO, Gerzon E.

**Inst. Pol. Nac., México; Univ. Tek. Malaysia,
Malaysia; Uni. de Los Andes, Venezuela**

**SÍNTESE E ESTUDO ESTRUTURAL DO ENSEMBLE IÔNICO
(RS)-ÁCIDO NIPECÓTICO: ÁCIDO OXÁLICO: ÁGUA**

*SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDY OF THE IONIC
ENSEMBLE (RS)-NIPECOTIC ACID: OXALIC ACID: WATER*

Página – 30

Artigo / Article

SILVA, I. do N.; ALMEIDA, J. M. F.; FERNANDES, N. S.

UFRN - BRASIL

**ESTUDO CINÉTICO NA REMOÇÃO DE CORANTE EM
SOLUÇÃO AQUOSA PELO CARVÃO DE COCO DE BABAÇU
MODIFICADO COM ÁCIDO CÍTRICO**

*KINETIC STUDY IN REMOVAL OF DYE IN AQUEOUS SOLUTION
BY THE BABASSU COCONUT CHARCOAL MODIFIED WITH
CITRIC ACID*

Página – 42

Artigo / Article

SILVA, E. V. C.; MARTINS, D. A. C.; JUNIOR, R. M. M. P.

UEPA, BRASIL**ELABORAÇÃO DE REQUEIJÃO CREMOSO COM A INSERÇÃO DE TALOS DE HORTALIÇA***PREPARATION OF CREAM CHEESE WITH THE INSERTION OF STALKS OF VEGETABLES*

Página - 50

Artigo / Article

DELGADO, Gerzon E.; BELANDRIA, Lusbelly; MORA, Asiloé J.; BRUNO-COLMENÁREZ, Julia; MARROQUÍN, Gustavo

Un. de Los Andes, VNZ; (IVIC), VNZ; IMP, México.**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SAL DE TRANSFERÊNCIA DE PRÓTON DE ÁCIDO MALÔNICO 1: 1 COM P-CLOROANILINA***SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE 1:1 PROTON TRANSFER SALT OF MALONIC ACID WITH P-CHLOROANILINE*

Página – 66

Revisão / Review

ROSA, Mirna Sales Loiola; NUNES, Luís Antônio Oliveira; SILVA, Ives Brian Campelo Leite; FIGUEIREDO, Francisco Cardoso; SANTOS JUNIOR, Jose Ribeiro dos

UFPI, UFCG, BRASIL**BIORREMEDIAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES COM A UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ESTRUTURADOS***BIORREMEDIATION OF EMERGING POLLUTANTS WITH THE USE OF STRUCTURED MATERIALS*

Página – 87

Artigo / Article

KUPATADZE, KETEVAN; MALAZONIA, DAVID

Ilia State University, Georgia**VISÃO GERAL DE PECULIARIDADES DE ENSINO DE CIÊNCIAS NATURAIS E QUÍMICA NA SEGUNDA METADE DO SÉCULO XIX E NO INÍCIO DO SÉCULO XX NA GEÓRGIA***OVERVIEW OF PECULIARITIES OF NATURAL SCIENCE AND CHEMISTRY TEACHING IN THE SECOND HALF OF NINETEENTH AND IN EARLY TWENTIETH CENTURY IN GEORGIA*

Página – 113

Artigo / Article

COSTA, Camila de Carvalho; ROCHA, José Roberto Caetano da

UNESPAR, BRASIL**PERCEPÇÃO DO PROCESSO DE EDUCAÇÃO AMBIENTAL E DA PRODUÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS POR ALUNOS DO ENSINO FUNDAMENTAL***PERCEPTION OF ENVIRONMENTAL EDUCATION PROCESS AND PRODUCTION OF SOLID WASTE FOR ELEMENTARY SCHOOL STUDENTS*

Página – 56

Artigo / Article

SILVA, Schirlei Diana K.; HASAN, Salah Din M.; ROSA, Mauricio F.

UNIOESTE, BRASIL**DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO METRONIDAZOL POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS***DEGRADATION OF THE ANTIBIOTIC METRONIDAZOLE BY ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES*

Página – 72

Artigo / Article

MARDER, Fernanda; STÜLP, Simone; HILGEMANN, Maurício

UNIVATES, BRASIL.**PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN PARA A REMOÇÃO ELETROCINÉTICA DE ALUMÍNIO DO LODO GERADO POR ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA***BOX-BEHNKEN EXPERIMENTAL DESIGN FOR ELECTROKINETIC REMOVAL OF ALUMINUM FROM DRINKING WATER TREATMENT SLUDGE*

Página – 105

Artigo / Article

ZUAS, Oman

RCM-LIPI, Indonesia**EFEITO DA TAXA DE FLUXO DO GÁS DE TRANSPORTE E DA TEMPERATURA DA COLUNA SOBRE OS PARÂMETROS DE ADEQUAÇÃO DO CG-DCE PARA A MEDIÇÃO SF₆***EFFECT OF CARRIER GAS FLOW RATE AND COLUMN TEMPERATURE ON THE SUITABILITY PARAMETERS OF GC-ECD FOR SF₆ MEASUREMENT*

Página – 120

Artigo / Article

SILVA, Mônica de S.; CHAVES, Thaynara A. B.; PACHECO, Rogério R.; GOULART, A. C.; SANTOS, João P. V.; GOULART, Simone M.

Página – 130

Reimpressão especial / Special Reprint

A. D. MARTINEZ; B.J. KID

A TRIBUTE TO PROF. DR. LAVINEL G. IONESCU ON HIS 70TH BIRTHDAY

Página – 144 (MANTIDA A NUMERAÇÃO ORIGINAL)

Artigo / Article

SALVADOR, Marcos Luis; ORTIZ, Janaína C.

REVISÃO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO DE CEMITÉRIO POR NECROCHORUME

REVIEW OF CONTAMINATION IN CEMETERY SOIL BY CEMETERY SLURRY

Página – 171

In Memoriam

In Memoriam Dr. Lavinel George Ionescu -

Página – 140

IFGO, BRASIL.

In Memoriam Dr. Lavinel George Ionescu -

OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO COM PARTIÇÃO EM BAIXA TEMPERATURA PARA DETERMINAÇÃO DE CARBOFURANO EM CANA-DE-AÇÚCAR

В память о докторе Лавинели Джордже Ионеску

Página – 141

OPTIMIZATION OF SOLID-LIQUID EXTRACTION WITH THE LOW TEMPERATURE PARTITION FOR THE DETERMINATION OF CARBOFURAN IN SUGAR CANE

沉重悼念拉维内尔·乔治·厄内斯丘博士

Página – 142

Página – 143

Relato de caso / Case report

DE BONI, Luis A. B.

PERIÓDICO TCHÊ QUÍMICA, BRASIL.

PROPOSTA EMPÍRICO / TEÓRICA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

EMPIRICAL / THEORETICAL PROPOSAL FOR THE PRODUCTION OF BIODIESEL

Página – 162

Instructions for authors

Página – 185

UPF, BRASIL.

Partners

Página – 189

invitation.

Página – 190



LOWER TAXES, HIGHER REVENUE



IMPOSTOS MAIS BAIXOS, RECEITA MAIS ALTA



Prager University Foundation
10045 Red Run Boulevard, Suite 250
Owings Mills, MD 21117

For more high quality videos like this please visit PragerU.com .



We acknowledge PragerU to allow us to share it's high quality videos. Thank you PragerU.



INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TUNGSTÊNIO, DO SILÍCIO E DAS IMPUREZAS DE OXIDAÇÃO NA DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA DOS ANODOS CU-ZN E FE-NI-CO



RESEARCHING OF INFLUENCE OF TUNGSTEN, SILICON AND IMPURITIES OXIDATION ON ELECTROLYTIC DISSOLUTION OF CU-ZN AND FE-NI-CO ANODES

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЛЬФРАМА, КРЕМНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ CU-ZN И FE-NI-CO АНОДОВ

ALEXANDROVA T.A.^{1*}; GORLENKOV D. V.²; ROMANOVA N.A.³

^{1,2,3}Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg
199106, Saint-Petersburg, Vasilievskyisland, 21 line, 2
(phone: +7 967 347 39 90)

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

Received 14 March 2017; received in revised form 19 April 2017; accepted 27 April 2017

RESUMO

As condições para a reciclagem de equipamentos eletrônicos são uma tarefa urgente e altamente dependente de regulamentações e exigências ambientais. As tecnologias modernas de reciclagem de resíduos eletrônicos devem satisfazer a demanda crescente de metais e satisfazer os requisitos. A extração de metais preciosos e não-ferrosos de resíduos de microeletrônica é mais benéfica do que obtê-los de seus minérios. O desenvolvimento de uma tecnologia integrada de reciclagem de resíduos de microeletrônica exige uma abordagem completa e abrangente. As composições dos concentrados e dos ânodos são apresentadas no artigo. As composições dos ânodos foram analisadas num espectrômetro de fluorescência de raios-X Lab Center XRF-1800. Foram realizadas medições dos potenciais dos ânodos de diferentes composições e em diferentes eletrólitos. Foi definido o papel das impurezas oxidantes que afetavam o progresso da dissolução eletrolítica. Conclui-se que o silício pode ser usado como uma impureza, que pode ser usada para regular e controlar o processo de dissolução eletroquímica. A adição de silício durante a fusão de ânodos permite evitar o processo de passivação da liga em eletrólito de ácido sulfúrico. Tungstênio pode ser um coletor de ouro. A oxidação do tungstênio é uma condição necessária para reduzir a perda de ouro.

Palavras-chave: Resíduos, sucata radio-eletrônica, Ouro, Tungstênio, ânodos de Cobre-Níquel.

ABSTRACT

The conditions for the recycling of electronic equipment are an urgent task and highly dependent on environmental regulations and requirements. Modern technologies of recycling of electronic waste need to meet the increasing demand for metals and meet the requirements. Extraction of precious and non-ferrous metals from waste microelectronics is more beneficial than obtaining them from their ores. The development of an integrated waste recycling technology of microelectronics requires a thorough and comprehensive approach. Compositions of the concentrates and anodes are presented in the article. The compositions of the anodes were analyzed on X-ray fluorescence spectrometer Lab Center XRF-1800. Measurements were conducted of the potentials of the anodes of different composition and in different electrolytes. The role of the oxidant impurities that affected to progress of electrolytic dissolution was defined. It is concluded that silicon can be used as an impurity, which can be used to regulate and control the process of electrochemical dissolution. The addition of silicon during melting of anodes allows to avoid the process of passivation of the alloy in sulfuric acid electrolyte. Tungsten can be a collector for gold. The oxidation of tungsten is a necessary condition for reducing the loss of gold.

Keywords: Wastes, radio-electronic scrap, Gold, Tungsten, Copper-Nickel anodes.

АННОТАЦИЯ

Условия переработки отходов радиоэлектронной техники находятся в значительной зависимости от экологических норм и требований, что является актуальной задачей. Современные технологии переработки радиоэлектронных отходов должны обеспечивать повышенный спрос на металлы и соответствовать предъявляемым требованиям. Извлечение благородных и цветных металлов из отходов микроэлектроники является более выгодным, чем получение их из руд. Разработка комплексной технологии переработки отходов микроэлектроники требует тщательного и комплексного подхода. В статье представлены составы концентратов, поступающих на переработку. Составы полученных анодов проанализированы на рентгенофлуоресцентном спектрометре LabCenterXRF-1800. Проводились измерения потенциалов анодов различного состава и в различных электролитах. Выявлена роль окислителя примесей, влияющих на ход процесса электролитического растворения. Сделаны выводы о том, что кремний может использоваться в качестве примеси, с помощью которой можно регулировать и управлять процессом электрохимического растворения. Добавка кремния во время выплавки анодов, позволяет избежать процесса пассивации сплава в сернокислом электролите. Вольфрам может являться коллектором для золота. Окисление вольфрама – необходимое условие для снижения потерь золота.

Ключевые слова: отходы, радиоэлектронный лом, золото, вольфрам, медно-никелевые аноды.

INTRODUCTION

Requirements that the metal industry has faced in the recent years may be formulated as follows: efficiency, recycling of secondary raw materials, reduction of waste, compliance with environmental standards and regulations (Amini *et al.*, 2007). It also should be taken into account that the global demand for metals keeps rising while the economy is becoming more eco-oriented (Allwood *et al.*, 2011).

With the phenomenal advancement and growth in the field of electronic industries, the number of consumers as well as the business-electronic products have been raised variously and individually (per person (per capita)) in the last two decades side by side with the downward prices of the newer products (Flandineta *et al.*, 2012; Moltó *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2013).

At the same time, the average lifetime of electronic products has also been reduced dramatically (drastically), resulting to a massive generation of End-of-life (EOL) electronic goods, popularly known as waste electrical and electronic equipment (WEEE) or Electronic waste (E-waste). The current estimate shows that nearly 45 million tons of E-waste are generated globally and annually (per annum), and the

number is keep growing at an exponential rate (Ogunseitan, 2013). (Ghosh *et al.*, 2015)

E-wastes fluctuate from large electrical appliances like refrigerators to small household electrical appliances (SHEA) like cellular phones. They are generally composed of base metals (Fe, Al, Cu, Zn), rare/noble metals (W, Co, Ni, Ta, Nd, Dy, Au, Ag, Pt, etc.), glass and plastics (PP, PE, PS, ABS), sometimes containing hazardous organic or metallic elements/compounds (Ignatiev and Surenkov, 2012; Maass and Peissker, 2011; Riedewald, 2014).

Appropriate treatments for E-wastes are needed in order to avoid environmental pollution and to recycle the precious resources. In particular, the recovery and reuse of noble or rare metals in E-wastes are increasing in importance for the industrialized countries. They are facing the difficulty to import virgin metals from developing countries, and to supply raw metals at low prices to the production industry. (Itoh, 2014)

Recycling of waste and scraps that contain precious and noble metals is an urgent task and tackling upon it we have to deal with various difficulties associated with complex nature of the products to be recycled. (Ghosh *et al.*, 2015)

Technologies development should be aimed at optimization of recycling of complex products that contain precious metals. (Brunner and Rechberger, 2004)

Undoubtedly, such a thorough and comprehensive approach to the technology should focus attention on both the wastes recycling chain and the methods of primary products extraction, e.g. from ores. (Sizyakov *et al.*, 2016)

Currently there is no efficient cost-effective and versatile method that satisfies the requirements of safety and ecologic norms and allows to recycle all kinds of waste. (Telyakov and Sizyakov, 2013) Therefore the task of preparing the waste for homogenization and separation of several fractions with a uniform composition and properties suitable for further metallurgical processing, is highly relevant (Tam and Tam, 2006).

MATERIALS AND METHODS

In the course of electronic scraps recycling it was found out that in order to recover precious metals to the full extent it is more appropriate to start with enriching secondary raw materials and obtain two fractions (copper-nickel concentrate and nickel-iron concentrate). (Bodénan *et al.*, 2011)

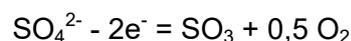
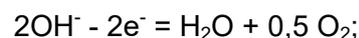
Table 1 shows compositions of concentrates to be recycled and analyzed with the X-ray fluorescence spectrometer Lab Center XRF-1800. (Telyakov *et al.*, 2014)

Concentrates with the compositions as above were subjected to smelting in order to produce anodes for further study of their behavior in electrolytic dissolution (Table 2).

In previous works we have indicated that impurities such as tin and lead impose certain restrictions on the anodes electrolytic recycling. Also regeneration of tin-impured electrolytes gets more complicated. Lead turns into the sludge which also makes recycling difficult. Some traces of lead in the anode composition entails passivation in electrolytic dissolution. The electrochemical potential of the anode begins to rise which in turn results in an increased current density increased temperature of the electrolyte and a release of hydrogen on the cathode

surface (Robert Perry and Don Green, 1999). The chemical and x-ray analysis of passivated anodes showed that the top of the anode experiences an increased concentration of lead in the form of PbO_2 . (Strizhkoand Loleyt, 2009)

Based on the above presented presumption, from which it should be noticed that the behavior of lead anodes situating in the anodes of the smelting electronic scrap, similarly to the behavior of lead anodes during regeneration of the copper electrolyte. On the surface of the lead the following processes:

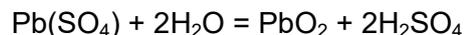


Since the concentration of lead ions in the sulphate electrolyte is negligible and its normal potential is the most negative, the lead sulphate forms at the anode.

Sulphate is gathered on the surface of the anode and reduces its working surface, and consequently the anodic current density increases and thus it becomes possible to oxidize bivalent lead ions to tetravalent ions:



As a result of the hydrolysis of tetravalent lead sulphate, lead peroxide is released:



Lead peroxide generates a protective layer on the anode which separates the metal from the electrolyte and makes it impossible to further dissolve the anode. due to that it will be passivation for the anode. The fact of passivation of copper-Nickel anode by lead peroxide was confirmed by chemical analysis and x-ray fluorescence spectrometer Lab Center XRF-1800.

Smelting the iron-nickel concentrate into anodes we found that refractory tungsten turns into the slag.

RESULTS

Our studies conducted with the microscope MM Tescan TS 5130 showed that gold uniformly distributes in the iron-nickel alloy over all phases, however its content is maximal at the high tungsten concentration point. It has been suggested that tungsten is a collector for gold (Fig. 1).

Our research of properties of these metals have shown that tungsten density is very close to that of gold - 19.3 g / cm³, and the ionic radii are twice as large, so it is possible to collect one metal into the other. At the ambient temperature tungsten is resistant to hydrochloric, sulfuric, nitric and hydrofluoric acids of any concentration as well as to aqua regia. (Bosmans, 2012).

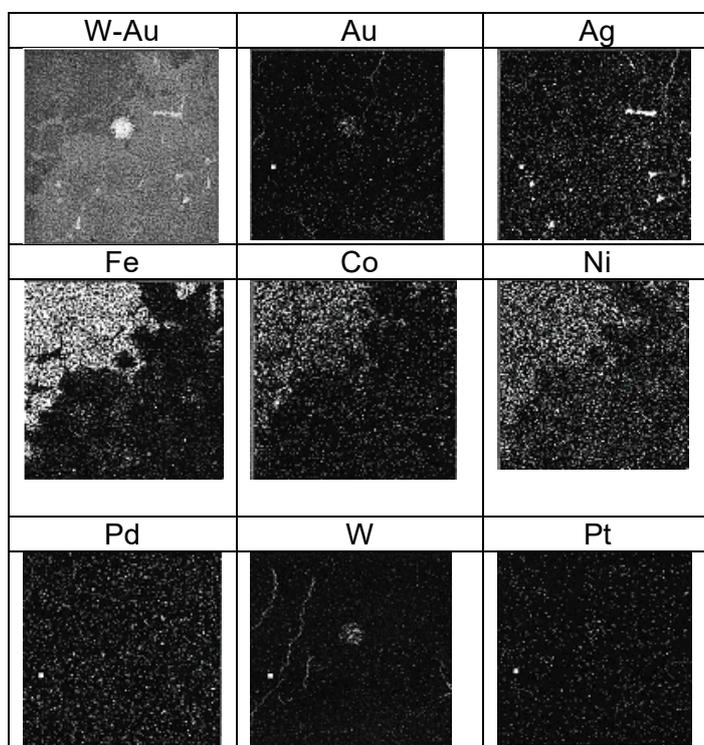


Figure 1. Results of iron-nickel concentrate smelting

When heated up to 80-100°C this metal is resistant to hydrofluoric acid, and very weakly reacts with hydrochloric and sulfuric acids. It reacts with nitric acid and aqua regia just a bit more traceable. In a mixture of hydrofluoric acid and nitric acid or hydrogen peroxide tungsten dissolves. (Mills *et al.*, 2011)

This makes considerable difficulties for electrolysis sludge recycling since the non-oxidized tungsten completely turns into the

sludge and its content in some electronic scraps exceeds the content of precious metals. (Strizhko and Loleyt, 2009)

In the tungsten-iron system, compounds are formed: W_6Fe_2 , Fe_2W . The mutual solubility of the components in the solid state is negligible, and the interaction of tungsten with cobalt is exactly similar in character.

From the phase diagram of Nickel – tungsten (Fig. 2) it is clear that between (Ni) and (W) the eutectic is formed at 1500±10 °C and 20.7% (at.) W. The curves of the liquidus and solidus (Ni) have a gentle flat maximum at 1510 °C and 14.7% (at.) W, the temperature interval of crystallization (Ni) is very narrow. The solubility of W in Ni at a temperature of 1200-1250°C will be 17.5% (at.) that requires raising the temperature when melting the sludges of electrolysis electronic scrap and leads to loss of precious metals.

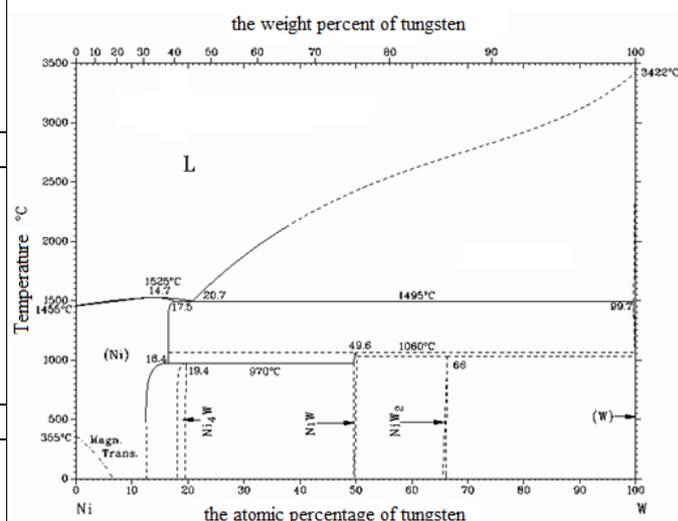


Figure 2. State diagram Ni – W

As can be seen from the above results, at a temperature of 1200°C in the presence of a solid oxidizer, tungsten was oxidized by 90% in 12 minutes, and at 1250°C in 8 minutes (Fig. 2). As a result of contact of the oxidized layer of tungsten with oxygen, produces a high tungsten oxide WO_3 .

In the temperature range of 1000-1300°C oxidation mechanism depends to a large extent on temperature and pressure. At a temperature of 1000°C and oxygen pressure of 0.1 atm. the oxide layer is formed, and at 1200 °C and above and an oxygen pressure of 0.01 atm. the sample is not obtained oxide film, which can

be measured. When a certain temperature value within this interval, the theoretical rate of evaporation becomes greater than the rate of oxidation. The value of this temperature depends on the oxygen pressure.

In practice, the sintering of tungsten concentrates with soda is carried out at 800-850°C in tubular rotary furnaces. penetration degree is 98-99%, at consumption of soda is 160% of the theoretically required amount for the reaction.

As a result of smelting Nickel-iron concentrate obtained in the slag after oxidation, containing of 35.7% Fe and 0.4% W, is subjected to a process of sintering with soda at a temperature of 850°C. Obtained sinters are treated with water at 80-90°C, the result is a solutions of sodium tungstate (100-120 g/l WO_3), and dump cakes

It can be possible to avoid collection of gold on tungsten if we manage to get rid of tungsten through its oxidation and turning into the slag. Then precious metals collected in tungsten will remain in the iron-nickel alloy (Zimring, 2005).

We smelted the iron-nickel concentrate in the "Tamman" furnace at 1250°C (Baimakov and Jurin, 1962) and received three anodes from the magnetic fraction.

The first anode was smelted out of the magnetic fraction in a graphite crucible without any additives for the second anode we only added nitrate (KNO_3) during smelting and while smelting the third anode we added quartz sand (SiO_2) and nitrate (KNO_3).

Further on we studied those anodes with the scanning electron microscope TESCAN VEGA Sem 3 and received the following results about the composition of the anodes subjected to electrolytic dissolution in the laboratory facility (Table 2).

During oxidation of the iron-nickel concentrate we analyzed the degree of tungsten oxidation against the process temperature. In the oxidizing atmosphere tungsten oxidizes almost completely (Loley et al., 2009). Initially, its content in the alloy is 0.4% of the total composition, after the oxidation its content reduced to 0.03%, so respectively, all tungsten turned into the slag (~ 0.4%).

At the temperature of 1200°C with a solid oxidant tungsten oxidized by 50% in 4 minutes; 65% in 6 min and 90% in 12 minutes; while at the

temperature of 1250°C - by 66% in 4 minutes, 82% in 6 minutes, 90% in 8 minutes (Fig. 3).

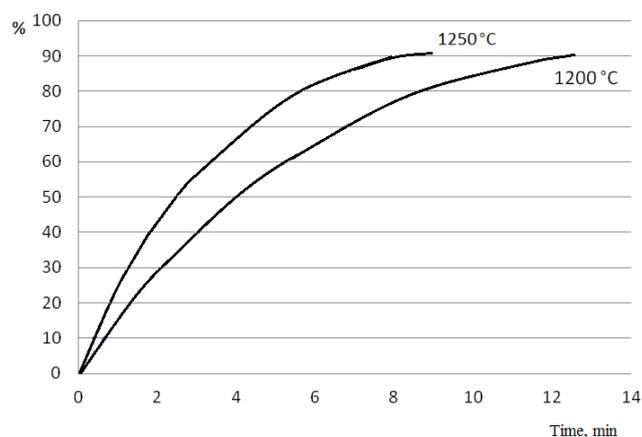


Figure 3. The rate of tungsten oxidation at temperatures of 1200 to 1250°C

Our research in kinetics of tungsten oxidation made it possible to determine the apparent activation energy (148.3 kJ/mol) for the oxidation the iron-nickel concentrate with tungsten by a solid oxidant and the figure proved quite high. Therefore the tungsten oxidation reaction apparently proceeds in the kinetic area thus temperature is the main factor of removing tungsten from the iron-nickel smelt (Gorlenkov et al., 2011).

The research to determine the potential behavior during the electrolytic dissolution of anodes received from the iron-nickel concentrate (Fig. 4) showed that when using 20% KNO_3 as an oxidizing agent there is practically no tungsten and the content of Pb and Sn in the anode reduces from 7% and 4.1% to 0.2% and 0.3%, respectively. (Gorlenko et al., 2015).

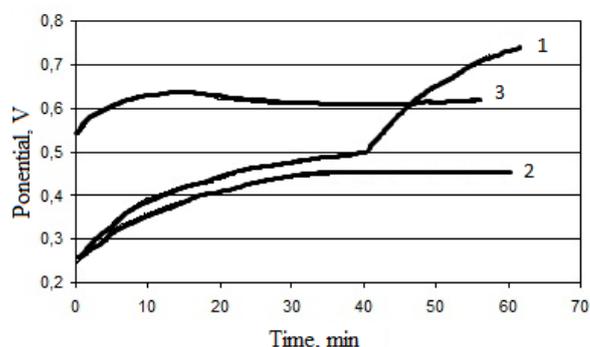


Figure 4. Results of potentials measurements in the electrolysis process:

1 - anode without additives; 2 - anode with an oxidant; 3 - anode with an oxidant and silicon

When the anode is electrolytically dissolved in a one-molar nickel sulfate solution (analytical grade reagent GOST 4465-74) with no oxidant, the anode potential gradually increased to 0.5 V and in 10 minutes its value reached 0.65 V with a further increase to 0.7-0.72 V. When we electrolysed the anode made from smelted concentrates with KNO_3 as an additive making 20% of the concentrate weight, the anode potential was lower but it also gradually increased up to 0.45 V and remained at this level till the end of the experiment. When smelting the third anode we used 20% KNO_3 as an additive together with quartz sand (SiO_2). The initial anode potential rose to 0.55 V and within the first 15 minutes the value increased up to 0.65 V, then it leveled off at 0.62 V and did not change till the end of the experiment.

Also, we have made experiments to study the behavior of the potentials of the obtained anodes when their electrolytic dissolution in different electrolytes.

The anodes were subjected to electrochemical dissolution in a one-molar solution of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ by adding 30 g/l H_2SO_4 (conc.) at a temperature of 25°C and a cathodic current density $230,0 \text{ A/m}^2$. An iron cathode was used and the voltage on the bath was 6 V.

As a second electrolyte, a one-molar solution of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with addition of 30 g / l of H_2SO_4 (conc.) Was used. The electrolyte temperature is 25°C , the cathode is copper and the cathodic current density is 230.0 A / m^2 . The voltage on the bath is 6 V.

To compare the characteristics of the behavior of the potentials of the studied anodes and explore the possibility of using different electrolytes in the process of electrolytic dissolution, tests were carried out in which copper-Nickel and iron-Nickel-cobalt anodes were dissolved and alternately in the Nickel and copper electrolytes.

The carried out tests allowed us to obtain data about the behavior of the dependence of potential on time, are given in figures 5 and 6.

Figure 3 shows plots of the dissolution potential of a copper-zinc anode versus time in different electrolytes. For the first graph (curve 2), an increase in the dissolution potential of an anode containing silicon is characteristic.

At the same time, for the second anode (curve 2') not containing silicon, a decrease in the

potential was observed and the jump of potential dissolution after 60 minutes of the process due to the buildup of the oxide film on the surface of the anode, which is typical and predictable phenomenon for the electrochemical dissolution process of the alloy of this composition (Table 2) in a solution of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

The strongest influence of the oxide layer in the potential value of copper-zinc anode was observed by dissolving it in the Nickel electrolyte. The potential of the anode (curve 1) increased dramatically, almost doubled in the 20 minute process (from 450 to 850 mV). After that the oxide film has collapsed, the value of the potential decreased slightly (to 750 mV) and for the rest of time gradually increased and approached to 800 mV.

The use of a solution of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as an electrolyte to dissolve the copper-zinc anode with silicon gives rather low potential values (about 400 mV) and a curve without characteristic peaks and troughs (curve 1').

The presence of silicon in the anode alloy and under given conditions provides both a reduction in the dissolution potential and a smooth characteristic of the dependence of the potential on time.

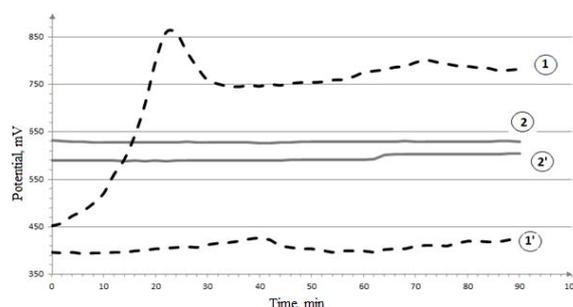


Figure 5. Copper-zinc anode in Nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and copper ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) electrolytes

1 – anode without silicon in a solution of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 1' – anode with silicon in a solution of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 2 – anode with silicon in a solution of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 2' – anode without silicon in a solution of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

When dissolving the anodes obtained from the magnetic fraction, a similar pattern was observed. The dissolution of the iron-nickel-cobalt anode without silicon in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution, in the first 20 minutes of the process, the potential

doubled from 900 to 1800 mV (curve 1) and for the rest of the time, the potential value did not fall below 1800 mV.

The increase in electrolyte temperature from 25 to 75-80°C was observed in parallel with the decomposition of the electrolyte characterized by liberation of hydrogen at the cathode.

Dissolving a similar anode, but with silicon (curve 1'), under the same conditions, significantly reduces the potential (up to 800 mV) and flatten the potential-time curve.

Using a solution of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as an electrolyte to dissolve the anodes obtained by dissolving the magnetic fraction of radio electronic scrap seems to be preferable. The dissolution of the silicon-free anode (curve 2) occurred with increasing potential only for the first 40 minutes, and then the process continued at values not exceeding 670 mV. Dissolution proceeded evenly without significant changes in the temperature of the electrolyte.

The addition of silicon to the anode alloy further reduces the potential value to 600 mV and conducts the process evenly without sudden changes in the potential values, as shown in curve 2' in Fig. 6.

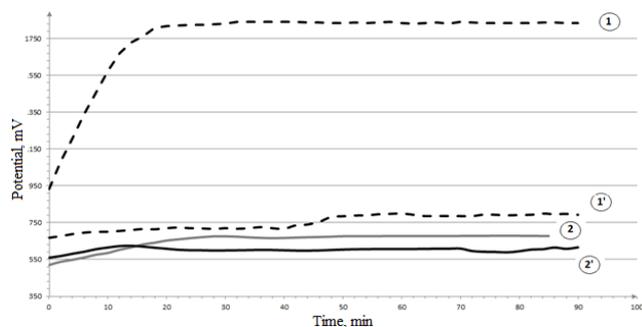


Figure 6. Iron-Nickel-cobalt anode in Nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and copper ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) electrolytes

1 – anode without silicon in a solution of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 1' - anode with silicon in a solution of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 2 - anode without silicon in a solution of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 2' - anode with silicon in a solution of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

CONCLUSIONS

On the basis of the obtained data, it can be concluded that silicon can be used as an

impurity with which it is possible to regulate and control the process of electrochemical dissolution.

In all cases, the silicon flattens the potentiometric curve and, except for curve 1 in figure 5, reduces the potential dissolution of the anode, which leads to lower power consumption, or allows to increase the current density to accelerate the process of electrolytic dissolution, if necessary. Moreover, the addition of silicon has allowed to avoid the process of passivation of the alloy in sulphuric acid electrolyte.

Maximum gold content at the high tungsten concentration point allows to assume that tungsten may be a collector for gold. Un-oxidized tungsten is fully transferred to the sludge and collects gold, which leads to significant losses. Oxidation of tungsten is a necessary condition for reducing gold losses.

Using 20% KNO_3 as a solid oxidizer allows to oxidize tungsten as well as such metal impurities as tin and lead that adversely affect the electrochemical dissolution of anodes.

Silicon can be used as an additive in anode smelting which allows to regulate and control electrochemical dissolution. Silicon levels off the potentiometric curve which leads to lower energy consumption or allows to increase the current density in order to accelerate electrolytic dissolution in case of necessity. Moreover silicon additive helps to avoid alloy passivation in the sulfuric acid electrolyte.

REFERENCES

- Allwood, J. M., Ashby, M. F., Gutowski, T. G., Worrell, E. Material efficiency, *Resources, Conservation and Recycling*, **2011**, 55, 362 – 381.
- Amini, S. H. Remmerswaal, J. Castro, M.B. and Reuter, M.A. Quantifying the quality loss and resource efficiency of Recycling by means of exergy analysis. *Journal of Cleaner Production*, **2007**, 15, 907–918.
- Baimakov, J. V., Jurin, A. I. Electrolysis in Hydrometallurgy. Metallurgizdat, Moscow, **1962**.
- Bodénan, F., Hanrot, F., Moulin, I., Poirier, J. "Recycling physically sorted steelworks slag for the metallurgical and cement industries: conclusions of the ORLA research project". *Proceedings of the 12th*

- European Congress and exhibition on Advanced Materials and Processes (Euromat 2011). Session C52, 12 – 15 sept 2011, Montpellier, France, 2011.*
5. Bosmans, A. Enhanced Landfill Mining: a crucial role for Waste-to-Energy technologies. *Journal of Cleaner Production*, **2012**.
 6. Brunner, P. H., Rechberger, H. Practical Handbook of Material Flow Analysis, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, ISBN 1566706041, **2004**, 336.
 7. Flandineta L., TedjaraF., Ghettac V., Fouletiera J. Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using 123 molten salts, *J. Hazard. Mater.* **2012**, 213–214, 485–490.
 8. Ghosh, B., Ghosh, M. K., Parhi, P., Mukherjee, P. S., Mishra B.K. Waste Printed Circuit Boards Recycling: An Extensive Assessment of Current Status, *Journal of Cleaner Production*, accepted manuscript, **2015**.
 9. Gorlenko, D. V., Telyakov, A. N., Alexandrov, T. A., Zakirov, A. I., Schmidt, D. V. Method of Extracting Precious Metals from Electronic Industry Wastes, patent number 2553320, IPC C25C1, 20, as of 18.05.2015, **2015**.
 10. Gorlenkov, D. V., Telyakov, A. N., Rubis, S. A. *Developing an Effective Technology for Recycling of Industrial Raw Materials Containing Precious Metals*, St. Petersburg, **2011**.
 11. Hill Companies, **1999**.
 12. Ignatiev V., Surenkov A. Comprehensive nuclear materials, Material Performance in Molten Salts, *Elsevier*, **2012**, 5, 124 221–250 Chapter 5.
 13. Itoh H. The recent trend of e-waste recycling and rare metal recovery in Japan. Nagoya University, EcoTopia Science Institute, *Japan WIT Transactions on Ecology and The Environment*, **2014**, 180.
 14. Loleyt, S. I., Strizhko, L.S., Fokin, O. A. Peressadi S.S. Research and Development of Electronic Scraps Firing Technology, *Non-Ferrous Metals*, **2009**, 1, 44–47.
 15. Maass P., Peissker P. *Handbook of Hot-dip Galvanization*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
 16. Mills, S. J., Kartashov, P. M., Kampf, A. R., Rumsey. Tungsten, CNMNC Newsletter No. 9, 2539, *Mineralogical Magazine*, **2011**, 75.
 17. Moltó J., Egea S., Conesa J. A., Font R. Thermal decomposition of electronic wastes: mobile phone case and other parts, *130 Waste Manage.* **2011**, 31, 2546–2552.
 18. Riedewald F. *Process for the Recycling of Waste Batteries and Waste Printed Circuit Boards in Molten Salts or Molten 135 Metals*, WO 2014/167139 A2, **2014**.
 19. Robert Perry H., Don Green W. *Perry's chemical engineers' handbook*, The McGraw-Hill, V. M., Vlasov, A. A., Bazhin, V. Y. Strategic Objectives of Russia Metallurgical Industry, *Non-Ferrous Metals*, **2016**, 1, 52–58.
 20. Strizhko, L. S., Loleyt, S. I. *Extraction of Non-Ferrous and Precious Metals from Electronic Scraps*. M.: "Ore and Metals", **2009**.
 21. Tam, V. W. Y., Tam, C. M. A review on the viable technology for construction waste recycling. *Resource Conservation Recycling*, **2006**, 47, 209 – 211
 22. Telyakov, A. N., Alexandrova, T. A., Neezhko, M. A. Features of Electronic Scrap Concentrates Smelting, *Metallurg*, **2014**, 9, 45–47
 23. Telyakov, A. N., Sizyakov, V. M. *Theory and Practice of Extraction of Precious Metals in a Complex Electronic Scrap Recycling with Copper Melt Oxidizing Smelting*, The National Mineral Resources University "Mining", St. Petersburg, **2013**.
 24. Yang X., Sun L., Xiang J., Hu S., Su S. Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment 134 (WEEE): a review, *Waste Manage.* **2013**, 33 (2), 462–473.
 25. Zimring C. A. *Cash for Your Trash: Scrap Recycling in America*. New Brunswick, NJ: Rutgers University Press, **2005**.

Table 1. Compositions of nationally-made concentrates recovered from electronic scraps

Composition of iron-nickel concentrates,%			
Ni	Cu	Co	Zn
43,4	1,4	12,2	0,07
36,8	Сл.	10,01	0,01
Pd	Pt	Pb	Sn
0,03	0,01	3,7	4,1
0,01	Сл.	4,1	4,8

Composition of copper concentrates,%			
Ni	Cu	Co	Zn
4,76	75,3	0,03	7,1
3,2	83,9	Сл.	3,0
Pd	Pt	Pb	Sn
0,5	0,01	1,4	2,4
0,4	0,01	1,5	2,6

Composition of iron-nickel concentrates,%		
Fe	Ag	Au
30,4	0,21	0,83
38,4	0,28	0,57
W	Πρ	In total
0,4	3,25	100
0,5	4,52	100

Composition of copper concentrates,%		
Fe	Ag	Au
0,07	3,3	0,3
0,05	2,7	0,2
W	Πρ	In total
-	4,83	100
-	2,44	100

Table 2. Compositions of Ni-Co-Fe and Cu-Zn anodes

Compositions of Ni-Co-Fe anodes, %			
№	Ni	Cu	Co
1	44,8	5,30	10,0
2	47,4	9,40	9,30
3	42,3	7,20	3,4
	Pd	Pt	Si
1	0,02	Сл.	-
2	0,03	-	-
3	0,02	-	5,40

Compositions of Cu-Zn anodes, %			
№	Ni	Cu	Co
1	3,03	80,1	0,08
2	3,71	68,7	0,03
	Pd	Pt	Si
1	0,56	0,01	-
2	0,48	-	6,20

Compositions of Ni-Co-Fe anodes, %				
№	Zn	Fe	Ag	Au
1	0,07	25,6	3,10	0,60
2	0,06	30,7	0,23	0,32
3	0,08	35,4	4,2	0,6
	Pb	Sn	W	other
1	3,70	4,10	0,40	2,04
2	0,20	0,30	0,02	1,96
3	0,20	0,35	0,03	0,65

Compositions of Cu-Zn anodes, %				
№	Zn	Fe	Ag	Au
1	7,00	0,05	3,11	0,01
2	12,9	0,75	0,31	1,32
	Pb	Sn	W	other
1	2,20	1,25	0,50	2,04
2	1,75	1,30	0,80	1,55



CONSTRUÇÃO DE SERVIÇOS DE INFRA-ESTRUTURA DE QUALIDADE PARA FORNECEDORES DE ÁGUA E SANEAMENTO NA AMÉRICA LATINA - EXEMPLOS DA COOPERAÇÃO ALEMÃ PARA O DESENVOLVIMENTO



BUILDING QUALITY INFRASTRUCTURE SERVICES FOR WATER AND SANITATION PROVIDERS IN LATIN AMERICA – EXAMPLES FROM GERMAN DEVELOPMENT COOPERATION

RAMÍREZ, Ann-Katrin P.¹; WOLFF, Carl F.²

¹ Consultant on behalf of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Lima, Peru.

² Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, Germany.

* Autor correspondente
e-mail: carl.f.wolff@ptb.de

Received 15 November 2014; received in revised form 02 February 2017; accepted 05 May 2017

RESUMO

O *Physikalisch-Technische Bundesanstalt* (PTB) implementa projetos de cooperação para o desenvolvimento no domínio da infraestrutura de qualidade em nome do governo Alemão. Na América Latina, atualmente está cooperando com instituições em três países - Peru, Bolívia e Nicarágua - no campo da água e saneamento. Esses três países ainda enfrentam importantes desafios no fornecimento de água e saneamento em termos de cobertura de serviços, desenvolvimento institucional e fiscalização dos regulamentos setoriais. Além disso, a maioria dos prestadores de serviços não é capaz de garantir a exatidão das medições de quantidade ou a confiabilidade da análise da qualidade da água. A experiência do PTB provou que antes do projeto de intervenção água e saneamento geralmente não está no foco de órgãos da infraestrutura de qualidade. Mesmo que existam alguns serviços ou normas, eles geralmente não têm interação direta com o setor. No entanto, um exemplo do projeto de trabalho na Bolívia mostra que é possível aproximar os setores e a infraestrutura de qualidade através do desenvolvimento de serviços específicos. Prova de sucesso é a continuidade da participação dos provedores de água em testes de proficiência anual e também o número de laboratórios de análise de água que fazem parte de um programa de acreditação do setor. O exemplo do Peru, por outro lado, mostra como a introdução de um novo regulamento para o controle da qualidade das águas residuais industriais e comerciais lançadas no sistema de esgoto pode ser uma força motriz para trazer os órgãos da infraestrutura de qualidade e as instituições reguladoras para trabalharem juntos.

Palavras-chave: *Água e saneamento; Qualidade, controle de qualidade analítico.*

ABSTRACT

The *Physikalisch-Technische Bundesanstalt* (PTB) implements development cooperation projects in the area of quality infrastructure on behalf of the German government. In Latin America, it is currently cooperating with institutions in three countries – Peru, Bolivia and Nicaragua – in the field of water and sanitation. These three countries still face important challenges in water and sanitation provision in terms of service coverage, institutional development and enforcement of sector regulations. Furthermore, most service providers are not able to ensure the accuracy of quantity measurements or the reliability of water quality analysis. PTBs experience has proven that before project intervention water and sanitation is usually not in the focus of QI bodies. Even though some services or standards exist, they generally lack of direct interaction with the sector. Nonetheless, an example of project work in Bolivia shows that it is possible to bring the sector and QI bodies closer, through the development of specific services. Proof of success is the continuity of water utilities participating in annual proficiency tests and also the number of laboratories of water utilities being part of a sector accreditation program. The example from Peru, on the other hand, shows how the introduction of a new regulation for the control of the quality of industrial and commercial waste

water released into the sewage system can be a driving force to bring QI bodies and the regulating institutions to work together.

Keywords: *Water and sanitation; quality infrastructure, analytical quality control.*

INTRODUCTION

The *Physikalisch-Technische Bundesanstalt* (PTB) is a technical authority of the German government under the auspices of the Federal Ministry for Economic Affairs and Energy being one of the oldest national metrology institutes of the world. It comprises more than 120 metrological laboratories for different measurement quantities, over 1800 employees and an annual budget of approximately 140 million EUR. PTB is one of the few metrological institutions in the world that implements technical cooperation projects with developing countries and emerging economies on behalf of the government. PTB's Technical Cooperation Department is currently implementing around 45 projects worldwide, with a yearly turnover of about 10 million EUR.

PTB's work is focused on the area of quality infrastructure (QI), which includes – besides metrology – standardization, accreditation and conformity assessment. It pursues an integrated approach with the aim to build locally accessible, demand-oriented, technically competent and internationally recognized QI services that serve economic, social and environmental development. PTB understands QI to be a basis for fair trade conditions, regional integration and a cross-cutting issue that has impact not only on industry and innovation, but also in areas such as public health, environmental protection, energy efficiency and renewable energies as well as good governance.

DEVELOPMENT

Since the year 2006 PTB has been implementing projects in support of the water and sanitation sector in Latin America, in particular in the field of drinking water. The first, still ongoing cooperation on this specific topic was with the Peruvian quality infrastructure bodies which are hosted by the INDECOPI (*Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual*). In 2010, a similar undertaking started with the Bolivian institute for

metrology and accreditation IBMETRO (*Instituto Boliviano de Metrología*) and in 2013 a project with Nicaragua began, implemented jointly with the national metrology institute LANAMET (*Laboratorio Nacional de Metrología*) and the accreditation body ONA (*Oficina Nacional de Acreditación*).

The selection of these countries is not arbitrary but matches the priorities set by the respective governments in bilateral negotiations about technical cooperation. In Latin America, these are the only three countries where the water and sanitation sector has been defined as a focal area within German development cooperation. PTB, of course, is not the only implementing agency of the German government and its contribution is coordinated and implemented in a joint manner with the other executing arms such as KfW (KfW Development Bank), GIZ (German International Cooperation) and BGR (Federal Institute for Geosciences and Natural Resources), supervised by a representative of the German Ministry for Economic Cooperation and Development in the German Embassies in these countries.

EXISTING CHALLENGES FOR WATER AND SANITATION PROVISION IN LATIN AMERICA

The three Latin American countries in which PTB is cooperating in the sector still face great challenges regarding basic water supply and sanitation services. The drinking water supply coverage, for example, ranges from more than 80% in Bolivia and Peru to only 64% in Nicaragua. Sanitation coverage lies still below these figures at around 73% in Peru, 52% in Nicaragua and 46% in Bolivia [1]. It is worth emphasizing that only a fraction of the waste water in the sewage system is appropriately treated.

Furthermore, the sector institutions and their governance are not yet fully developed. The existence of thousands of service providers

in Bolivia poses a great challenge for the regulating and control authorities. Peru faces a similar situation, where more than a third of the population, living mainly in small towns and rural areas, is attended by service providers which are not adequately regulated or controlled [2]. The existence of a huge number of service providers outside the main urban areas makes it difficult to reach economies of scale that could enable the financial sustainability of these providers. The consulted studies [2] also call attention to the necessity of strengthening the governability of service providers, reducing political influence at municipal level and enabling the professionalization of the water industry. Additionally, as water pricing remains a very political issue in these countries, the actual tariffs tend to cover only the operational costs of the existing systems but are not designed to comprise maintenance or additional investments in the infrastructure.

The limitations described naturally impact on the quality of water supply services. Most service providers are not able to ensure the accuracy of quantity measurements (data on water balances and consumption) or the reliability of water quality analysis. With the exception of the water utility of La Paz, no other service provider in the three countries has its own accredited testing laboratory facilities. Even when accredited third party laboratories are available, the service providers are generally not required to make use of accredited testing services. In consequence, the regulator is unable to verify the accurateness of the reported results on water quality presented by the providers. Despite these serious limitations in the provision of safe drinking water, existing national standards and regulations for water quality are highly demanding, leaning on international standards. In accordance to the effective regulation, in Bolivia there are 59 parameters that should continually be controlled and reported to the regulator by service providers, while in Peru this can reach up to 120, depending on the water quality at the source.

As is widely known, water quality has a direct impact on health, diarrheal disease being one of the leading causes of death in children under five years old as well as a cause of malnutrition. The under-five mortality rate in Bolivia is 61/1000 live births, in Peru 25 and in Nicaragua 36 [3]¹. A significant proportion of

¹As a comparison, the under-five mortality rate in Brazil is 20/1000, Colombia 21/1000 and Chile 9/1000.

diarrheal disease can be prevented through safe drinking-water provision and adequate sanitation as well as basic hygiene. Additionally, there is a particular need for constant accurate water monitoring in rural areas where intensive agricultural or mining activities are undertaken, often contaminating the sources of drinking water.

In view of the escalation of water scarceness, especially for the Andean countries affected by climate change, service providers are forced to face new challenges regarding environmental concerns and waste water control. Currently Peru and Bolivia are increasingly addressing these matters, with new regulations coming into force. These requirements imply an increased control of waste water quality and environmental monitoring by the service providers.

PTB's COOPERATION APPROACH: ENHANCING QUALITY INFRASTRUCTURE SERVICES

As explained before, the area of focus of PTB's technical cooperation work is quality infrastructure and therefore its natural implementing partners in the countries of cooperation are the national metrology institutes, national accreditation bodies and national standards bodies. The principal objective is to strengthen the QI institutions, their technical competence and their services for the relevant sector in a demand-oriented approach. Bearing this in mind, PTB's projects in the water sector are focusing on two major technical areas: 1) measuring water consumption = flow measurement and 2) measuring water quality of drinking or waste water.

PTB's experience from the past has shown that the water and sanitation sector is usually not in the focus of QI bodies. Some services or standards usually exist but generally a lack of direct interaction with this sector can be observed. In addition, the institutions of the water and sanitation sector have been found to have no or very little knowledge about the existence of a national QI and the services it provides or potentially could provide. This important gap in communication and interaction needs to be addressed and is taken into

account in project planning. The center of attention of PTB's projects lies in the increase of services provided by QI institutions fulfilling specific sector demands (supply-side approach). This is done through the training of technical personnel from the QI bodies, the acquisition of laboratory equipment, participation in interlaboratory comparisons, etc.

At the same time, efforts are being put into raising awareness and developing capacities of water and sanitation providers in order to enable them to make use of the services offered by QI (demand-side approach). Training courses are offered, for example, to technical personnel from laboratories for water quality as well as to technicians working in water meter testing. Furthermore, service providers are encouraged to participate in proficiency tests for water analysis and interlaboratory comparisons in flow measurement. Both intervention areas are complemented by support in the development and updating of relevant standards which is done by the stakeholders in technical committees organized by the national standards body.

Safeguarding drinking water quality testing – an example from Bolivia

From 2010 onwards, staff from 13 water suppliers in Bolivia have actively participated in several training courses offered by the partner institution IBMETRO and supported by the IBMETRO-PTB project. The laboratories of these water utilities have also taken part in the annual proficiency tests offered by IBMETRO with an average of 2.5 participations per utility. Although the providers had different success levels, the continuity of participation should be stressed here. During this period, PTB supported IBMETRO in the development of capabilities for the production of reference material for four of the five basic parameters from the national drinking water quality regulation [4]: pH, conductivity, turbidity and free chlorine residual. As a consequence, in the proficiency test that is currently being offered (2014), only the microbiological reference material has to be acquired externally.

Aiming at promoting the enforcement of effective regulations, the Bolivian regulator Autoridad de Fiscalización y Control Social de Agua Potable y Saneamiento Básico (AAPS), together with the national accreditation body, is presently encouraging service providers to take part in a national program to promote the

accreditation of their testing laboratories in two of the five basic parameters included in the Bolivian regulation on drinking water. IBMETRO and AAPS have identified around 16 water utilities with adequate infrastructure for testing these two parameters that are now requested to apply for participation. In a 14-month period the program involves a first assessment of the testing laboratory and provides several training courses, ending with an evaluation as part of the accreditation process. Costs are partially covered by the IBMETRO-PTB cooperation project but the water suppliers also cover essential parts of them, such as transport costs, the calibration of equipment, participation in proficiency tests and costs for obtaining and maintenance of the accreditation.

Even though this program is currently still at an early implementation stage, at present participants from 13 water suppliers have already registered. The results of this program will shed light on the feasibility of the intended regulation, forcing water utilities to regularly participate in proficiency testing schemes in the future.

Securing waste water quality control – an example from Peru

In Peru a new regulation has recently come into force which introduces controls for the quality of industrial and commercial waste water released into the sewage system [5, 6]. Industrial and commercial users of municipal sewage systems are obliged to periodically report on their waste water quality in up to 23 parameters, depending on the classification of their activity. For these reports the regulation only acknowledges the use of accredited testing laboratories. This new regulation aims at protecting the sewage systems as well as reducing the load of contaminants entering waste water treatment plants.

While there are a number of accredited testing laboratories covering all 23 parameters in the capital city of Lima, the situation is quite different outside Peru's capital, where these services are mainly not available. Industrial and commercial users of the municipal sewer system in the provinces are presently forced to take services from accredited laboratories in Lima, which cannot respond to this huge demand from the whole country.

With assistance from the INDECOPI-PTB cooperation project a joint working group of INDECOPI and the Sanitation Head Office of

the responsible housing ministry has been established and a program has been designed which will be executed with project funds during the period of about one year. The program will support capacity building in selected testing laboratories of the Peruvian provinces aiming at achieving a temporary authorization for testing by the sector authority and preparing them for the accreditation process. At present, 14 testing laboratories fulfilling the criteria for participation in the program have been identified. As soon as the legal situation regarding the temporary authorization is clarified, the program will start its work with a reduced group of these laboratories, carried out by technical experts recognized by the Peruvian accreditation body. The laboratories will have to bear part of the costs for the program.

CONCLUSION

PTB's technical cooperation work in the water and sanitation sector is following a step-by-step approach to improve the technical competence and availability of services provided by the national quality infrastructure while fostering at the same time the knowledge and competence of the sector stakeholders for the utilization of these services. The specific needs and priorities as well as local circumstances of the partner institutions are key for the success of the cooperation projects and guide the planning and implementation throughout the project cycle. Aspects of communication, the exchange of experiences and joint learning of the involved parties are of great importance in this endeavor, creating the basis for sustainable networks that last beyond the duration of projects and programs. These

processes take time and cannot be successful in the short term. Meanwhile, the biggest challenge remains the limited financial endowment of the water and sanitation sector in most developing countries which makes it difficult to dedicate greater attention and the necessary resources to quality assurance and conformity assessment.

REFERENCES

1. WHO/UNICEF. Joint Monitoring Program for Water Supply and Sanitation, Report 2014 (data for 2012). Criteria for drinking water coverage: "piped onto premises". Criteria for sanitation coverage "improved facilities". 2014.
2. CEPAL. "Servicios de Agua Potable y Saneamiento en el Perú: Beneficios potenciales y determinantes del éxito", Santiago de Chile, 2010.
3. WHO. Global Health Observatory. Country Profile of Environmental Burden of Disease (2006 data), Geneva 2009.
4. Reglamento Nacional para el Control de la Calidad del Agua para Consumo Humano. Norma Boliviana 512, segunda revisión, diciembre 2010.
5. Decreto Supremo No. 021-2009-VIVIENDA. Publicado en El Peruano, 20 de noviembre de 2009: 406305-406307.
6. Decreto Supremo No. 003-2011-VIVIENDA. Publicado en El Peruano, 22 de mayo de 2011: 443045-443053.



AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS DOS MANANCIAIS QUE ABASTECEM A CIDADE DE SALVADOR (BA)



EVALUATION OF THE QUALITY OF MANANTIAL WATER SUPPLYING THE CITY OF SALVADOR (BA)

ALVES, Helena Maria Andrade^{1*}; YAMANAKA, Cristina Yassuko²; AZCONA Miguel Angel Lobo³; BRASIL, Valter Alexandre⁴; GARCIA, Rui Jesus Lorenzo⁵; MARTINS, Djavã de Santana⁶;

^{1,2,3,4,5,6} Secretaria de Ciência, Tecnologia e Inovação – CEPED- Centro de Pesquisas e Desenvolvimento km zero da Rodovia BA-512, Camaçari – BA, Brasil
(fone: +55 71 3634 7314; fax: +55 71 3634 7389)

* Helena Maria Andrade Alves
e-mail: heandrade@ceped.ba.gov.br

Received 15 November 2014; received in revised form 29 December 2016; accepted 05 May 2017

RESUMO

Desde 2011, o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento - CEPED realiza atividades de amostragem e análise das águas dos mananciais que abastecem a cidade de Salvador para avaliar o Índice de Qualidade da Água (IQA). O IQA é um importante indicador da relação entre uso e ocupação do solo e qualidade da água em uma bacia hidrográfica. A finalidade do presente trabalho é apresentar um estudo da qualidade das águas dos rios Paraguaçu, Joanes, Jacuípe e Ipitanga, que são responsáveis pelo abastecimento de água para a população da região metropolitana de Salvador com mais de três milhões de habitantes e maior densidade demográfica do Norte Nordeste. Através desse estudo pode-se concluir que há diminuição da qualidade das águas nos pontos próximos de áreas urbanizadas devido a falta de esgotamento sanitário, bem como nas áreas onde há comprometimento da cobertura vegetal ciliar.

Palavras-chave: *Monitoramento, rios, IQA, Bahia.*

ABSTRACT

Since 2011, the Centro de Pesquisas e Desenvolvimento - CEPED performs sampling and analysis activities of the waters of the springs that supply the city of Salvador to assess the Water Quality Index (WQI). The WQI is an important indicator of the relationship between use and land cover and water quality in a watershed. The purpose of this paper is to present a study of water quality of rivers Paraguaçu, Joanes, Jacuípe, Ipitanga, which are responsible for the water supply for the population of metropolitan region of Salvador with more than three million inhabitants and highest population density Northeast North. Through this study we can conclude that there is a decrease in water quality in nearby points of urbanized areas due to lack of sanitation, as well as in areas where there is impairment of riparian vegetation cover.

Keywords: *Monitoring, rivers, WQI, Bahia.*

INTRODUÇÃO

A ação humana sobre os ambientes aquáticos vem alterando drasticamente a qualidade das águas, pois estes são suscetíveis às substâncias químicas lançadas principalmente nas proximidades de áreas urbanas, afetando os organismos que se desenvolvem neste meio. O termo qualidade da água não se refere a um estado de pureza, mas, as características físicas, químicas e biológicas que determinam as diferentes finalidades para o uso da água. Dentre os vários usos da água doce, destacam-se aqueles empregados para abastecimento humano e industrial, higiene pessoal e doméstica, irrigação, geração de energia elétrica, navegação, preservação da flora e fauna, aquicultura e recreação. Desses usos, o abastecimento humano é considerado prioritário (Freitas, 2000).

A qualidade de determinada água se dá em função dos processos de ocupação em uma bacia hidrográfica, sendo modificada por diversos fatores atuantes (Braga et al., 2005). Assim, a retirada da cobertura vegetal ciliar de riachos, a intensa implementação da agropecuária e o lançamento de efluentes domésticos tem acarretado em interferências diversas nos padrões de qualidade dos corpos d'água (Faria e Cavinatto, 2000; Gergel et al., 2002). Com isto, são necessários mecanismos que viabilize uma avaliação nos padrões dos corpos d'água regionais e determinação de sua qualidade.

A manutenção da qualidade das águas é importante para o equilíbrio aquático e para o abastecimento da população. Associado as mudanças climáticas e a segurança alimentar, a qualidade da água é um dos maiores desafios do século XXI. No fórum econômico mundial em dos seus relatórios "riscos globais 2012", a água aparece como um dos cinco principais riscos para a saúde social, econômica e ambiental (The Royal Academy of Engineering, 2012).

Uma das formas de se avaliar a qualidade da água de um corpo hídrico é através da adoção de índices da qualidade da água que podem avaliar uma série de parâmetros analisados num único número, facilitando a interpretação de extensas listas de parâmetros ou indicadores, possibilitando a classificação da qualidade da água. O índice de qualidade da água é um número adimensional que exprime a qualidade da água para os diversos usos. Esse número é obtido da junção de dados físico-

químicos, bacteriológicos e químicos através de metodologias específicas. Esses índices podem ser usados como ferramenta da interpretação de dados, auxiliando na avaliação dos resultados encontrados, representando a qualidade da água numa determinada escala que propiciam meios de julgar os controles ambientais estabelecidos, proporcionando uma idéia geral da evolução da qualidade do manancial ao longo do tempo e também permitindo uma comparação entre diferentes mananciais.

DESENVOLVIMENTO OU MATERIAL E MÉTODOS OU PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Área de Estudo

A água que abastece a região metropolitana de Salvador é procedente da Barragem de Pedra do Cavalo, no Rio Paraguaçu, e dos rios Joanes (barragens Joanes I e II), Jacuípe (barragem de Santa Helena) e Ipitanga (barragens Ipitanga I, II e III), localizados na Região Metropolitana de Salvador (Figura 1).

3.2 Localização dos pontos de amostragem

Os pontos escolhidos para o monitoramento da qualidade da água estão localizados nas proximidades dos pontos de captação da Empresa Baiana de Águas e Saneamento - EMBASA. A Figura 1 apresenta a distribuição espacial dos pontos de amostragem, cuja identificação encontra-se descrita nas tabela 1 e tabela 4.

3.3 Amostragem e ensaio laboratorial

As amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas no período de julho de 2011 a junho de 2014 quadrimestralmente, conforme o Guia nacional de coleta e preservação de amostras, publicado pela Agência Nacional de Águas (ANA, 2011). Os ensaios realizados foram: temperatura, turbidez, pH, fósforo total, nitrogênio total, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, sólidos totais e coliformes termotolerantes. Os procedimentos analíticos foram executados conforme as normas descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW, 2012). Foram analisadas 95 amostras, totalizando 855 determinações.

3.4 Cálculo do Índice de Qualidade da Água

O cálculo do Índice de Qualidade da Água – IQA foi determinado através da metodologia adaptada e desenvolvida pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB a partir do modelo original da “National Sanitation Foundation” dos Estados Unidos – NSF (Eq. 1 e Eq. 2).

A Tabela 2 apresenta os parâmetros utilizados na determinação do IQA com os respectivos pesos.

Tabela 2. Parâmetros para o cálculo do IQA

PARÂMETRO	PESO
Oxigênio dissolvido (% OD)	0,17
Coliformes Termotolerantes (NMP)	0,15
Potencial Hidrogeniônico	0,12
Demanda Bioquímica de Oxigênio	0,10
Nitrogênio Total (mg/L)	0,10
Fósforo Total (mg/L)	0,10
Temperatura (°C)	0,10
Turbidez (NTU)	0,08
Sólidos Totais (mg/L)	0,08

$$IQA = \prod_{i=1}^n q_i^{w_i} \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

IQA: Índice de Qualidade das Águas, um número entre 0 e 100;

qi: qualidade do i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 100;

wi: peso correspondente ao i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 1, atribuído em função da sua importância para a conformação global de qualidade, conforme a equação 2.

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1 \quad (\text{Eq.2})$$

Em que:

n: número de parâmetros que entram no cálculo do IQA.

A partir do cálculo efetuado, determinou-se a qualidade das águas, que é indicada pelo IQA, variando numa escala de 0 a 100, conforme tabela 3.

Tabela 3. Classificação da Qualidade da Água

Nível de Qualidade	Faixa
Excelente	79 < IQA < 100
Bom	51 < IQA < 79
Médio	36 < IQA < 51
Ruim	19 < IQA < 36
Péssimo	IQA < 19

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 4 e a figura 2 apresentam os resultados para o Índice de Qualidade da Água dos rios Paraguaçu, Joanes, Jacuípe e Ipitanga.

Tabela 4. Localização dos pontos de amostragem e valores do IQA.

	Ponto de amostragem	IQA		
		Mínimo	Máximo	Médio
A	RCN-BIP-001	64,88	83,95	78,89
B	RCN-BJN-001	59,12	83,77	74,77
C	RCN-BSH-050	50,06	70,33	59,24
D	RCN-BSH-003	63,58	83,66	73,41
E	RCN-BSH-001	66,94	84,92	79,86
F	RCN-BJO-001	68,15	84,55	78,69
G	RCN-BJO-004	70,19	82,54	76,80
H	PRG-BCV-001	62,64	82,68	73,43
I	PRG-BCV-002	66,15	82,94	75,02
J	PRG-BCV-003	63,82	83,52	75,19
K	PRG-BCV-004	72,58	82,16	78,26
1	PRG-JCP-600	37,97	59,57	47,50
2	PRG-PRG-600	55,08	75,38	69,69

A avaliação do IQA nos pontos de amostragem do rio Paraguaçu (H, I, J e K) demonstrou que todos os pontos apresentaram valores médios de IQA classificados como bom. Entretanto, no ponto H, o IQA mínimo de 62,64 deslocou a média para 73,43, valor este, inferior às demais médias deste manancial. Como forma de entender as atividades antrópicas sobre este manancial, foram introduzidos dois novos pontos de amostragem: O ponto 1 (tabela 4 e figura 3) localizado no Rio Jacuípe, afluente do rio Paraguaçu, apresentou IQA médio de 47,50 demonstrando a influência dos despejos dos esgotos sanitários oriundos da cidade de Feira de Santana, com população estimada de 600.000 habitantes.

O ponto 2, situado no rio Paraguaçu na

confluência da BR 116 e da BR 242, apresentou IQA mínimo de 55,08, demonstrando indícios de desmatamento da mata ciliar, explicado pelos valores mais elevados de turbidez quando comparados com os pontos mais próximos da nascente deste rio.

Os pontos C, D e E, pertencentes ao rio Jacuípe que faz parte da Bacia do Recôncavo Norte, estão localizados na Barragem de Santa Helena e apresentam em média IQA bom. O ponto C apresentou o menor valor de IQA médio (59,24), que apesar de ser classificado como bom demonstra a influência dos esgotamentos sanitários das cidades de Dias D'Ávila e Nova Dias D'Ávila sobre esse curso d'água.

Os rios Ipitanga (ponto A), Joanes I/II (pontos B, F e G) apresentam IQA médio classificados como bom. A qualidade das águas está sendo preservada devido a uma iniciativa do governo estadual que em 1999 através do decreto 7.596 de 05 de junho de 1999 criou a área de preservação ambiental de Joanes/Ipitanga com objetivo de proteger as represas Joanes I e II e Ipitanga I, II e III, além do estuário do rio Joanes (Santos, 2010).

CONCLUSÕES

Os Índices de Qualidade da Água (IQA) dos mananciais que abastecem a região metropolitana de Salvador foram classificados como bom no período monitorado. Entretanto, medidas de caráter preventivas e corretivas, como conservação da mata ciliar, tratamento de esgotos sanitários e fiscalização de lançamentos de efluentes industriais, devem ser aplicadas de modo a minimizar os custos de tratamento de água e garantir a saúde da população.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao SIBRATEC/RESAG pelo apoio financeiro e ao Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - INEMA pela parceria destes últimos anos.

REFERÊNCIAS

1. Freitas, A. J. Gestão de recursos hídricos. In: Silva, D. D. & Pruski, F. F. (Eds.) Gestão de recursos hídricos: aspectos legais, econômicos, administrativos e legais. Brasília: Secretaria de Recursos Hídricos; Viçosa, MG: Universidade

1. Federal de Viçosa; Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 659p. **2000**.
2. Braga, B. et al. Introdução à engenharia ambiental. São Paulo: Pearson Prentice Hall, **2005**.
3. Faria, B. V.; Cavinatto, V. As Bacias hidrográficas do Estado. In: EMPAER. Manual técnico de microbacias hidrográficas. Cuiabá, 339p. **2000**.
4. Gergel, S.E. Landscape indicators of human impacts to riverine systems. *Aquatic Science*, v.64, p.118-128, **2002**.
5. THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING. Engineering the future of water. Review of 2011 discussion series London, **2012**.
6. GUIA NACIONAL DE COLETA E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, **2011**.
7. APHA – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22th ed. Washington, **2012**
8. CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. <http://www.cetesb.sp.gov.br> (Acesso: em junho/2014).
9. INEMA – Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. <http://www.inema.ba.gov.br> (Acesso: em maio/2014).
10. INEMA – Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Disponível em: <<http://www.inema.ba.gov.br/wp-content/uploads/2011/09/DECRETO-N%C2%BA-7.596-DE-05-DE-JUNHO-DE-1999-Joanes-Ipitanga.pdf>> (Acesso em: junho/2014).
11. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. 2009. **Portal da Qualidade das Águas**. Disponível em: <<http://pnqa.ana.gov.br>> (Acesso em: maio/2014).
12. Santos, E. *et al.* O Caminho das Águas em Salvador: Bacias Hidrográficas, Bairros e Fontes. Salvador: CIAGS/UFBA/SEMA, **2010**; 486p.
13. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2005. Resolução Conama nº 357/05: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005. Disponível

- em:<www.mma.conama.gov.br/conama>
(Acesso em:maio/2014).
14. GOVERNO DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO; SECRETARIA DE ESTADO DO AMBIENTE; INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. **Qualidade da água**; Disponível
em:<<http://www.inea.rj.gov.br/fma/qualidade-agua.asp>> (Acesso em: junho/2014).
15. BAHIA. Empresa Baiana de Águas e Saneamento. História do abastecimento de água em Salvador. Salvador, **2003**.

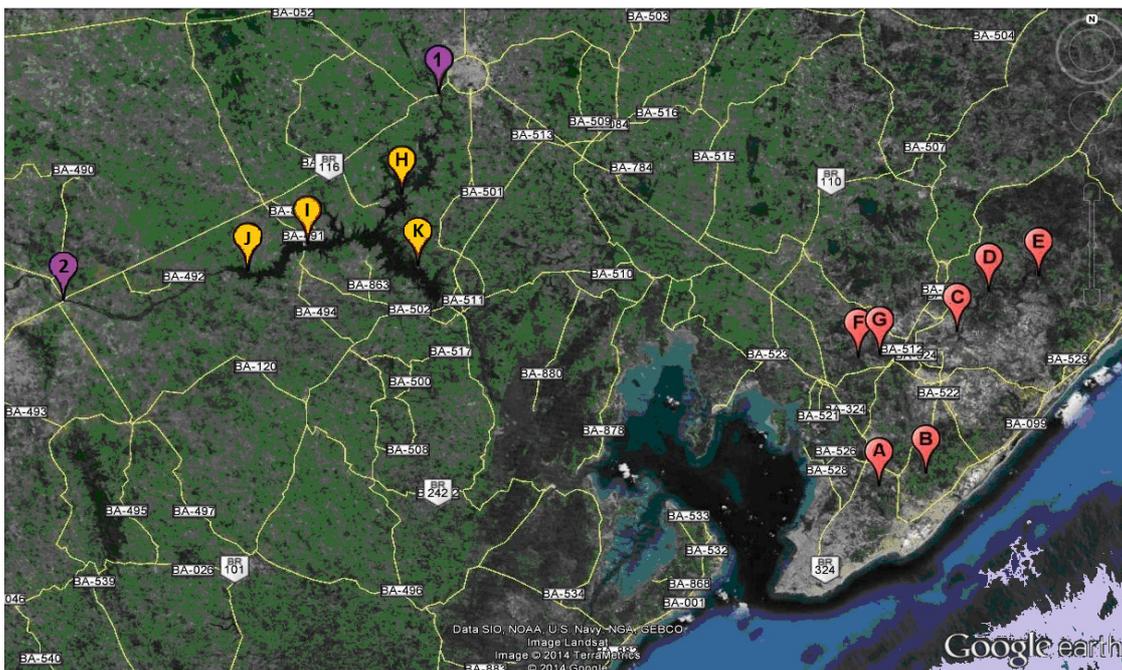


Figura 1. Mapa com os pontos de amostragem.

Fonte: Google Earth.

Tabela 1. Legenda dos pontos de amostragem.

	Manancial	Longitude (W)	Latitude (S)
A	Ipitanga	38° 23' 23"	12° 51' 19"
B	Joanes I	38° 19' 27.42"	12° 50' 11.09"
C	Jacuípe	38° 16' 54.60"	12° 37' 47.00"
D	Jacuípe	38° 14' 16"	12° 34' 16"
E	Jacuípe	38° 10' 6"	12° 32' 53"
F	Joanes II	38° 25' 10"	12° 40' 2"
G	Joanes II	38° 23' 22"	12° 39' 50"
H	Paraguaçu	39° 3' 0"	12° 25' 45"
I	Paraguaçu	39° 11' 1"	12° 30' 12"
J	Paraguaçu	39° 15' 51"	12° 32' 29"
K	Paraguaçu	39° 1' 48"	12° 32' 12"
1	Jacuípe	39° 0' 3.85"	12° 17' 8.30"
2	Paraguaçu	39° 31' 21.00"	12° 35' 9.00" S

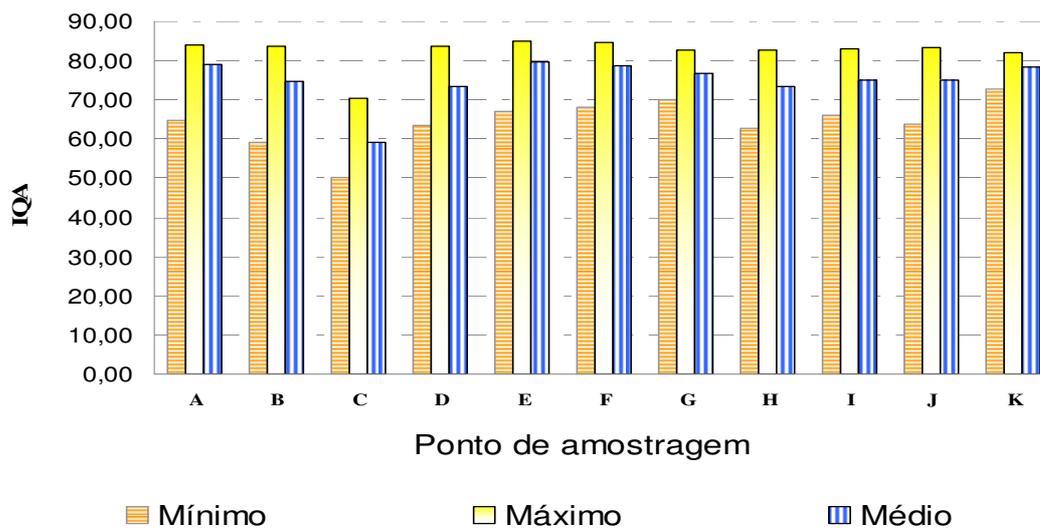


Figura 2. IQA nos pontos de amostragem das barragens.

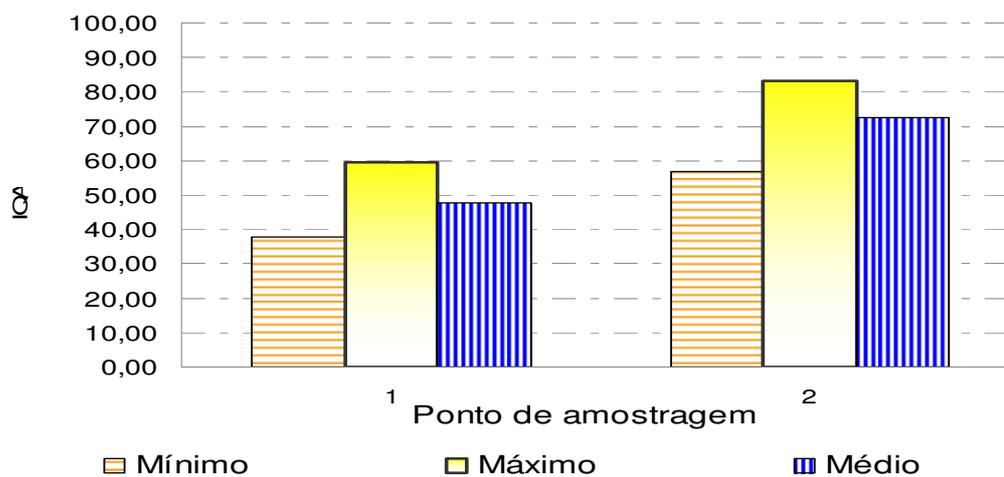


Figura 3. IQA nos pontos 1 e 2.



SÍNTESE E ESTUDO ESTRUTURAL DO CONJUNTO IÔNICO (RS)-ÁCIDO NIPECÓTICO: ÁCIDO OXÁLICO: ÁGUA



SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDY OF THE IONIC ENSEMBLE (RS)-NIPECOTIC ACID: OXALIC ACID: WATER

CHACÓN, Cecilia¹; JAMALIS, Joazaizulfazli²; Henao, José A.³, DELGADO, Gerzon E.^{4*}

¹Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, México
D.F. 11500, México
(phone: +52-55-33236694)

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 UTM Skudai Johor,
Malaysia
(phone: +60-075534313)

³Grupo de Investigación en Química Estructural, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad
Industrial de Santander, AA 678, Bucaramanga, Colombia
(phone: +57-315-8249350)

⁴Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes,
Mérida 5101, Venezuela
(phone: +58-274-2401394; fax: +58-274-2401286)

* *Corresponding author*
e-mail: gerzon@ula.ve

Received 12 February 2017; received in revised form 22 February 2017; accepted 01 March 2017

RESUMO

Cristais multicomponentes têm sido estudados nos últimos anos a partir dos pontos de vista das aplicações. São particularmente úteis no caso de co-cristais farmacêuticos pois desempenham um papel significativo no desenvolvimento de novos fármacos. Estes materiais são considerados bons alternativos às formulações farmacêuticas existentes, uma vez que podem ajudar a melhorar as propriedades farmacológicas tais como a solubilidade, estabilidade e biodisponibilidade. A difração de raios-X de cristal único foi usada para examinar a natureza das interações não covalentes no cristal multi-componente (RS)-nipecótico: ácido oxálico: água (1: 1: 1). Todas as três entidades são ligadas por interações intermoleculares. Os cristais são ortorrômbicos, grupo espacial *Pbca*, com $a = 11.184(4) \text{ \AA}$, $b = 11.895(4) \text{ \AA}$, $c = 16.781(6) \text{ \AA}$, $V = 2232.4(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$. Nesta estrutura, um conjunto iônico assistido por ligações de hidrogênio, as moléculas são ligadas por ligações de hidrogênio $O-H \cdots O$ e $N-H \cdots O$, formando cadeias lineares semi - oxalato - semi - oxalato com *R* e *S*nipecóticas intercaladas Moléculas. A combinação destas interações intermoleculares conduz à formação de uma montagem molecular que pode ser descrita como uma bicamada bidimensional.

Palavras-chave: *Co-cristal farmacêutico, cristal multicomponente, estrutura de cristal de raios-X, ligação de hidrogênio*

ABSTRACT

Multi-component crystals have been studied during recent years from the applications points of view. Particularly are useful in the case of pharmaceutical co-crystals due they play a significant role in the development of new drugs. These materials are considered good alternatives to existing pharmaceutical formulations, as they may help to improve pharmacological properties such as solubility, stability and bioavailability. Single-crystal X-ray diffraction was used to examine the nature of non-covalent interactions in the multi-component crystal (RS)-nipecotic: oxalic acid: water (1:1:1). All three entities are linked by intermolecular interactions. The crystals are orthorhombic, space group *Pbca*, with $a = 11.184(4) \text{ \AA}$, $b = 11.895(4) \text{ \AA}$, $c = 16.781(6) \text{ \AA}$, $V = 2232.4(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$. In this structure, an ionic ensemble assisted by hydrogen bonds, the molecules are linked by hydrogen bonds $O-H \cdots O$ and $N-H \cdots O$, forming linear semi - oxalato - semi - oxalato with *R* and *S*nipecotic intercalated molecules. The combination of these intermolecular interactions leads to the formation of a molecular assembly that can be described as a two-dimensional layer.

molecules are connected by O--H...O and N--H...O hydrogen bonds, forming linear semi-oxalate--semi-oxalate chains with intercalated *R* and *S* nipecotic molecules. The combination of these intermolecular interactions leads to the formation of a molecular assembly which can be described as a two-dimensional bilayer-like arrangement.

Keywords: pharmaceutical co-crystal, multicomponent crystal, X-ray crystal structure, hydrogen bonding

INTRODUCTION

Multi-component crystals containing pharmaceutical plays an important role in the development of new drugs mainly due to the fact that an active pharmaceutical ingredient (API) can be crystallized with different conformers improving their physical and chemical properties (Vishweshwar *et al.*, 2006; Aakeröy *et al.*, 2010; Desiraju, 2013). The main route to obtain good crystalline products, with API, has been the formation of salts, an acid-base reaction between the API and an acidic or basic substance, which is favored by the fact that most pharmaceutical compounds possess either acidic or basic functionality. Functional groups that show a high tendency for multi-component formation include carboxylic acids, amines and amides (Almarsson and Zaworotko, 2004).

In particular, amino acids with oxalic acid form ionic ensembles assisted by hydrogen bonds, in which the oxalic acid exists as semi-oxalate or oxalate (Minkov *et al.*, 2012; Zakharov and Boldyreva, 2013; Braga *et al.*, 2013; Chimpri *et al.*, 2013).

An interesting group of amino acids, from the crystallographic point of view, are the isomers piperolic, 2-piperidinecarboxylic acid (Bhattacharjee and Chacko, 1979; Stapleton and Tiekink, 2001; Cuervo *et al.*, 2002), nipecotic, 3-piperidinecarboxylic acid (Brehm *et al.*, 1976) and isonipecotic, 4-piperidinecarboxylic acid (Delgado *et al.*, 2001; Mora *et al.*, 2002) acids. They all crystallize as zwitterions. The *ortho* and *meta* isomers have a chiral center, and two stereoisomers *R* and *S* are present in the racemic mixtures. These amino acids compounds are an active pharmaceutical ingredient (API) classified as generally regarded as safe (GRAS) and approved by the food and drug administration (FDA) (Stahl and Wermuth, 2002).

The *meta*-substituted isomer, (*RS*)-nipecotic acid, is used as a drug intermediate and in the synthesis of γ -aminobutyric acid (GABA) uptake inhibitors (Muralidhar *et al.*, 1994). For its

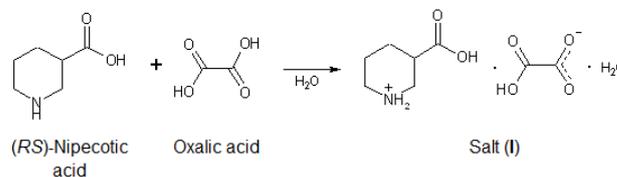
part, oxalic acid is a strong dicarboxylic acid capable of generating infinite anionic aggregates through the complementary hydrogen-bond functionalities of the carbonyl groups (Derissen and Smith, 1974).

In recent years, we have been interested in a systematic study of multi-component crystals containing amino acids, amines, amides and carboxylic acids (Belandria *et al.*, 2012; Mora *et al.*, 2013; Delgado *et al.*, 2015), and the present paper reports the crystal structure of the ionic ensemble formed between (*RS*)-nipecotic acid, oxalic acid and water.

MATERIALS AND METHODS

Synthesis

The multi-component crystal (see Scheme 1) was prepared as follows: equimolar quantities of (*RS*)-nipecotic acid (0.1 mmol, Aldrich, 98%) and oxalic acid (0.1 mmol, Aldrich, 99%) were pulverized in an agatha mortar with a pestle and dissolved in 10 mL of water. The mixture was placed in a reflux system for three hours at a constant temperature of 70 °C. Colorless crystals of suitable size for X-ray diffraction experiments were obtained by the slow evaporation during two months of the reflux solution. Melting point 225–226 °C.



Scheme 1. Synthesis of the multi-component (I).

Fourier transform infrared spectroscopy

The FT-IR absorption spectrum was obtained as KBr pellet using a Perkin-Elmer 1600 spectrometer. FT-IR; [3420 cm⁻¹ t, OH (acid group)], 3240 cm⁻¹ [t, OH (crystallization water)], 1728 cm⁻¹ [t, C=O (acid group from (*RS*)-

nipecotic and oxalic acid)], 2602 cm^{-1} , [t, N-H (amino group of (RS)-nipecotic acid).

Thermogravimetric Analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) of (I) was performed in a Perkin-Elmer TGA-7 thermobalance. A sample of 5.1 mg of the multi-component was placed in an aluminum pan and heated from 25 to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a rate of $0.04\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, under nitrogen flux of 50 mL min^{-1} . The TGA of (I) showed two transitions. The first one is associated with the exit of the water molecule from the crystal lattice at $101\text{ }^{\circ}\text{C}$. The second transition at $227\text{ }^{\circ}\text{C}$ results from melting and decomposition of (I).

Powder X-ray diffraction

The X-ray powder diffraction patterns for (RS)-nipecotic acid, oxalic acid and formed salt (I) were collected at room temperature in a Phillips PW-1250 goniometer using monochromatized $\text{CuK}\alpha$ radiation. A small quantity of each compound was ground mechanically in an agate mortar and pestle and mounted on a flat holder covered with a thin layer of grease. The samples were scanned from $5\text{--}65\text{ }^{\circ} 2\theta$, with a step size of 0.02 ° and counting time of 10s. Silicon was used as an external standard. X-ray powder patterns showed in Figure 1 pieces of evidence the formation of a new compound.

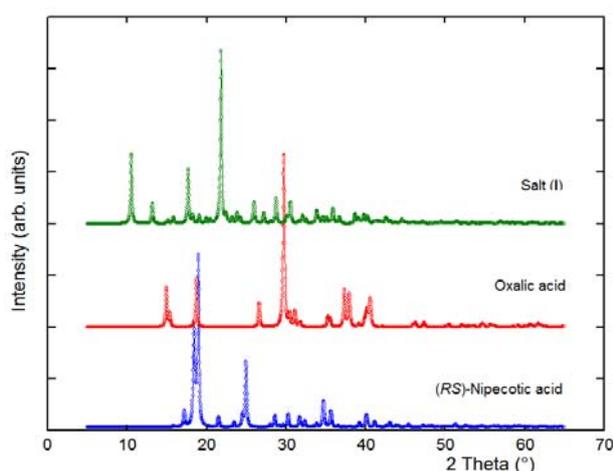


Figure 1. X-ray powder diffraction patterns for (RS)-nipecotic acid, Oxalic acid and Salt (I)

Single-crystal X-ray diffraction

Colorless block crystal of the title compound with dimensions $0.4 \times 0.2 \times 0.1\text{ mm}$ was used for data collection. Diffraction data were

collected at 298 K by ω -scan technique on a Rigaku AFC7 Mercury diffractometer equipped with $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). The data were corrected for Lorentz-polarization and absorption effects. The structure was solved by direct methods using the SHELXS program (Sheldrick, 2008) and refined by a fullmatrixleast-squares calculation on F^2 using SHELXL (Sheldrick, 2015). All H-atoms were placed in calculated positions and treated using the riding model, with C-H distances of $0.97\text{--}0.98\text{ \AA}$, N-H distances of 0.86 \AA and O-H distances of 0.82 \AA . The Uiso (H) parameters were fixed at 1.2 Ueq (C, N, O). The hydrogen atoms of the crystallization water molecule were localized in a difference Fourier map and refined isotropically in an independent manner. Table 1 displays the crystallographic data and the structure refinement parameters. Crystallographic data for the structure reported in this paper have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC No. 892976 (CSD, 2016).

RESULTS AND DISCUSSION:

In the asymmetric unit of the title salt (I) (see Figure 2) there are three components: one (RS)-nipecotic cation ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NH}_2^+$), one semi-oxalate anion (HC_2O_4^-), and one molecule of water (H_2O). Table 2 shows bond lengths, bond angles and torsion angles for (I).

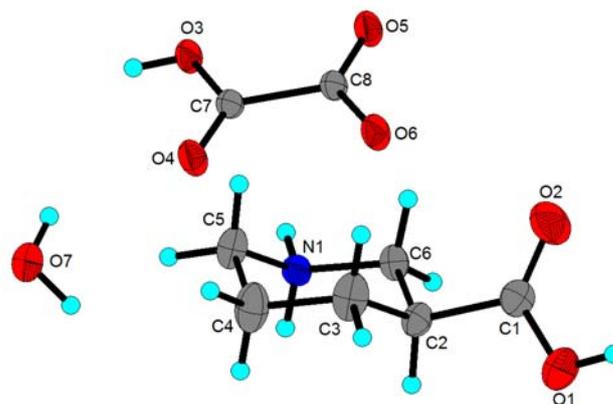


Figure 2. Asymmetric unit of Salt (I), showing the atom-labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 25% probability level

A search in the Cambridge Structural Database, version 5.37, May 2016 (CSD, 2016) shows only 5 structures with the nipecotic moiety. In the single molecule nipecotic is a zwitterionic amino acid with the carboxylate group in equatorial position (Brehm *et al.*, 1976). A similar zwitterionic conformation has been found in its

hydrogen-bonded crystals with *p*-hydroxybenzoic acid (Dega-Szafran *et al.*, 2007) and *m*-hydroxy benzoic acid, salicylic acid (Bartoszak-Adamska, *et al.*, 2009). However, in the multi-component crystal of nipecotic acid with hydrochloric (Narasegowda *et al.*, 2005) and tartaric acids (Bartoszak-Adamska *et al.*, 2011) the nipecotic acid are protonated to form salts. All these structures are dehydrated.

Table 1. Crystal data, data collection and structure refinement of (I)

CCDC	No. 892976
Chemical formula	C ₆ H ₁₂ NO ₂ ·C ₂ HO ₄ ·H ₂ O
Formula weight	237.21
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
<i>a</i> (Å)	11.184(4)
<i>b</i> (Å)	11.895(4)
<i>c</i> (Å)	16.781(6)
<i>V</i> (Å ³)	2232.4(1)
<i>Z</i>	8
<i>d_x</i> (g cm ⁻³)	1.412
<i>F</i> (000)	1008
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.125
<i>θ</i> range (°)	2.4-27.6
<i>hkl</i> range	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections	
Collected	23407
Unique (<i>R</i> _{int})	2318 (0.053)
With <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1634
Refinement method	Full-matrix on <i>F</i> ²
Number of parameters	153
<i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.071
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.180
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.16
Max/min Δρ (e Å ⁻³)	0.36/-0.22

The piperidinium ring in both nipecotinium cations (*R* and *S*) has a chair conformation with the carboxylic group in the equatorial position. The carboxylic O-H group has a *cis* orientation. The C1-O1 bond length of 1.292(4) Å suggests the protonation side at the O1 atom.

The semi-oxalate moiety is confirmed by the C-O distances: C7-O3 and C7-O4 are 1.298(3) and 1.212(3) Å, respectively, while for the oxalate ion C8-O5 and C8-O6 are 1.223(3) and 1.268(3) Å, respectively. The semi-oxalate anion has a planar conformation, with torsion angles O3-C7-C8-O5 -1.7(4)° and O4-C7-C8-O6

-1,1(4)°. A search in the CSD database (CSD, 2016) showed 94 structures with the semi-oxalate almost planar with torsion angles close to 0,0°. Table 3 shows the geometry of the hydrogen bonds in the multi-component salt (I). Figure 3 shows how the semi-oxalate moieties interact with each other through an O3--H3...O6 (-½+x, y, ½-z) hydrogen bond (see Table 3), forming semi-oxalate--semi-oxalate chains described by the graph-set C(5) (Etter, 1990).

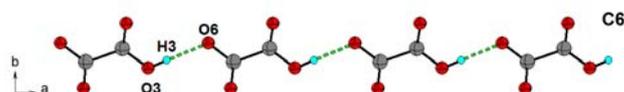


Figure 3. Catameric coiled chains of oxalate molecules link by hydrogen bonds of the type O3--H3...O6.

Figures 4 and 5 shows the various hydrogen bonds involved in the construction of one layer between the semi-oxalate chains, with intercalated *R* and *S* nipecotic molecules. Semi-oxalate anions interact with the water molecule through O7--H7A...O4 and O7--H7B...O5, forming by combination with N1--H1A...O5 and N1--H1B...O4 interactions, a ring with graph-set R²₄(8). Semi-oxalate anions also interact with the NH₂⁺ group of nipecotic molecules forming two bifurcated hydrogen bonds. For its part, -COOH group of the amino acid forms a hydrogen bond with the water molecule through O1--H1...O7. All these interactions form a packing made up of a chain of edge-fused rings with graph-set notation R²₁(5)-R²₄(8)-R⁵(Etter, 1990).

From a supramolecular point of view, the combination of these intermolecular interactions leads to the formation of a molecular assembly which can be described as a two-dimensional bilayer-like arrangement, parallel to *ca* plane (see Figure 5). The multi-component salt (I) packs in a bi-dimensional structure, with ribbed sheets running parallel to (010) plane, with the layers being separated by hydrophobic interactions at *c*/2 (see Figure 3).

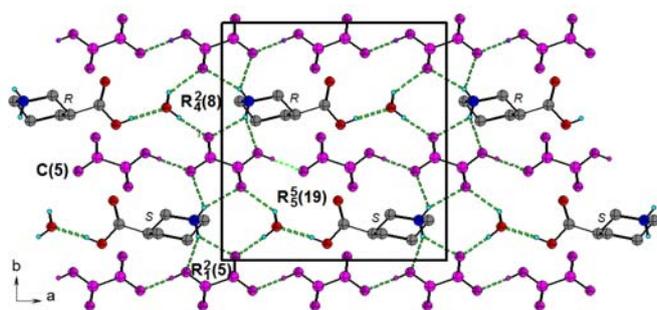


Figure 4. View of one of the ribbed sheets layers running in the *ba* plane, showing the alternating chains of *R* and *S* nipecotications and semi-oxalate anions. *H* atoms not involved in hydrogen bonding have been omitted for clarity

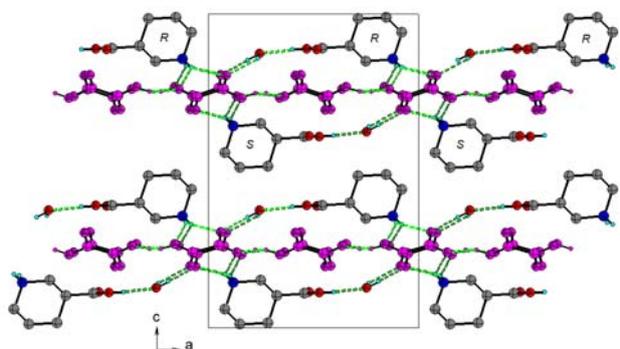


Figure 5. View of the two-dimensional crystal packing of (I) in the *ca* plane, showing the ribbed sheets separated by hydrophobic interactions.

CONCLUSIONS:

The formation of multi-component crystals have been studied during recent years from the applications points of view, and are particularly useful in the case of pharmaceutical co-crystals. In particular, the multi-component salt formed by (*RS*)-nipecotic acid, oxalic acid and water was synthesized and structurally characterized. This compound (I) crystallizes in the *Pbca* orthorhombic space group and consists of an ionic ensemble assisted by hydrogen bonds. The combination of the intermolecular interactions in the crystal leads to the formation of a molecular assembly which can be described as a two-dimensional bilayer-like arrangement.

ACKNOWLEDGMENTS:

This work was supported by CDCHTA-ULA (grant C-1968-16-08-B) and FONACIT (grant LAB-97000821).

REFERENCES:

- Vishweshwar, P., McMahon, J. A., Bis, J. A., Zaworotko, M. J. *J. Pharm. Sci.* **2006**, *95*, 499.
- Aakeröy, C. B., Champness, N. R., Janiak, C. *Cryst Eng Comm*, **2010**, *12*, 22.
- Desiraju, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9952.
- Almarsson, O., Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.* **2004**, *17*, 1889.
- Minkov, V. S., Boldyreva, E. V., Drebushchak, T. N., Gorbitz, C. H. *CrystEngComm*. **2012**, *14*, 5943.
- Zakharov, B. A., Boldyreva, E. V. *Acta Cryst.* **2013**, *B69*, 271.
- Braga, D., Chelazzi, L., Ciabatti, I., Grepioni, F. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 97.
- Chimpri, A. S., Gryl, M., Dos Santos, L. H. R., Krawczyk, A., Macchi, P. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2995.
- Bhattacharjee, S. K., Chacko, K. K. *Acta Cryst.* **1979**, *35*, 396.
- Stapleton, C. P. D., Tiekink, E. R. T. *Acta Cryst.* **2001**, *E57*, 075.
- Cuervo, J., Rincón, L., Almeida, R., Mora, A. J., Delgado, G. E., Bahsas, A. *J. Mol. Struct.* **2002**, *615*, 191.
- Brehm, L., Krogsgaard-Larsen, P., Johnston, G. A. R., Schaumburg, K. *Acta Chim. Scand.* **1976**, *30*, 542.
- Delgado, G. E., Mora, A. J., Bahsas, A. *Acta Cryst.* **2001**, *C57*, 965.
- Mora, A. J., Delgado, G. E., Ramírez, B. M., Rincón, L., Almeida, R., Cuervo, J., Bahsas, A. *J. Mol. Struct.* **2002**, *615*, 201.
- Stahl, P. H., Wermuth, C. G. *Handbook of Pharmaceutical Salts: Properties, Selection and Use*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.
- Muralidhar, T. G., Borden, L. A., Tyagarajan, S., Smith, K. E., Brancheck, T. A., Weinshank, R. L., Gluchowski, C. J. *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 2334.
- Derissen, J., Smith, P. *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2240.
- Belandria, L. M., Mora, A. J., Delgado, G. E., Briceño, A. *Acta Cryst.* **2012**, *C68*, o88.
- Mora, A. J., Belandria, L. M., Avila, E. E., Seijas, L. E., Delgado, G. E., Miró, A., Almeida, R., Brunelli, M., Fitch, A. N. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1849.
- Delgado, G. E., Varela, K. N., Mora, A. J., Bruno-Colmenárez, J., Atencio, R. *Mol.*

- Cryst. Liq. Cryst.* **2015**, 609, 218.
21. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
 22. Sheldrick G. M. *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3.
 23. CSD; *Cambridge Structural Database*, version 5.37, Crystallographic Centre for Diffraction Data, UK, 2016.
 24. Dega-Szafran, Z., Jaskólski, M., Szafran, M. *Pol. J. Chem.* **2007**, 81, 931.
 25. Bartoszak-Adamska, E., Dega-Szafran, Z., Krociak, M., Jaskolski, M., Szafran, M. *J. Mol. Struct.* **2009**, 920, 68.
 26. Narasegowda, R. S., Yathirajan, H. S., Bolte, M. *Acta Cryst.* **2005**, E61, o763.
 27. Bartoszak-Adamska, E., Dega-Szafran, Z., Jaskolski, M., Szafran, M. *J. Mol. Struct.* **2011**, 999, 98.
 28. Etter, M. C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120.

Table 2 Selected geometrical parameters (Å, °) for (I)

C1-O1	1.292(4)	C1-O2	1.204(4)
C7-O3	1.298(3)	C7-O4	1.212(3)
C8-O5	1.223(3)	C8-O6	1.268(3)
C5-N5	1491(4)	C6-N1	1.478(3)
O1-C1-O2	124.6(3)	C5-N1-C6	112.6(2)
O3-C7-C8-O5	-1.7(4)	O4-C7-C8-O6	-1.1(4)

Table 3 Hydrogen bonds geometry (Å, °)

D--H...A	D—H	H...A	D...A	D--H...A
O1--H1...O7	0.82	1.84	2.657(3)	175
N1--H1A...O3 ⁽ⁱ⁾	0.90	2.20	3.024(3)	151
N1--H1A...O5 ⁽ⁱ⁾	0.90	2.15	2.841(3)	133
N1--H1B...O4 ⁽ⁱⁱ⁾	0.90	2.16	2.976(3)	151
N1--H1B...O6 ⁽ⁱⁱ⁾	0.90	2.24	2.921(3)	132
O3--H3...O6 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.82	1.69	2.461(3)	157
O7--H7A...O4 ^(iv)	0.82(6)	2.27(6)	2.927(4)	137(5)
O7--H7B...O5 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.89(6)	1.91(6)	2.796(4)	176(6)

Symmetry codes: ⁽ⁱ⁾ 1/2+x,y,1/2-z, ⁽ⁱⁱ⁾ 1/2-x,1/2+y,z ⁽ⁱⁱⁱ⁾ -1/2+x,y,1/2-z ^(iv) -1/2-x,1/2+y,z.



ORDEM DE ESTABILIDADE CONFORMACIONAL DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS ACÍCLICAS REVISITADO: UM PROJETO DE APRENDIZAGEM DE ESTEROQUÍMICA BASEADO EM COMPUTADOR



CONFORMATIONAL STABILITY ORDER OF ACYCLIC ORGANIC MOLECULES REVISITED: A COMPUTER-BASED PROJECT IN LEARNING STEREOCHEMISTRY

TANIA, Lisa¹; SAPUTRA, Andrian^{1*}; SYAMSURI, M. Mahfudz Fauzi.¹; CANAVAL, Lorenz R.²

¹University of Lampung, Faculty of Teacher Training and Education, Chemical Education Department, Bandar Lampung, zip code 35145, Lampung, Indonesia
(phone: +62721-704624; fax: +55 84 2345 4030)

²Theoretical Chemistry Division, Institute of General, Inorganic and Theoretical Chemistry, University of Innsbruck, Innrain 80-82, A-6020 Innsbruck, Austria
(phone: +43-512-507-57102; fax: +43-512-507-57199)

* Corresponding author
e-mail: andriansaputra@fkip.unila.ac.id

Received 28 April 2017; received in revised form 18 May 2017; accepted in 25 May 2017

RESUMO

Aprendizagem estereoquímica hoje, especialmente no tópico da estabilidade conformacional, parece generalizar *anti*, *gauched*, conformações eclipsadas como uma ordem de estabilidade geral de todas as moléculas orgânicas acíclicas. Isto pode ser devido a que muitos manuais de química orgânicos só ênfase moléculas não polares simples, como propano ou butano, como exemplos para explicar este tópico que omite detalhes de polares. Este estudo propõe uma técnica baseada em computador simples como um projeto de estudantes na aprendizagem estereoquímica. Aplicando isto rápido, fonte aberta, e o software fácil de usar é altamente recomendado para promover o conceito e exatamente prever da estabilidade conformacional pelo experimento assistido por computador na sala de aula.

Palavras-chave: *Projeto Baseado em Computador, Química Orgânica, Estereoquímica, Estabilidade Conformacional*

ABSTRACT

Learning stereochemistry today, especially on the topic of conformational stability, seems to generalize *anti*, *gauche*, *eclipsed* conformations as a general stability order for all acyclic organic molecules. This may be due to the fact that many organic chemistry textbooks only emphasis simple non-polar molecules, like propane or butane, as examples to explain this topic omitting details for polar ones. This study proposes a simple computer-based technique as a project for students in learning stereochemistry. Applying this fast, open-source, and user-friendly software is highly recommended for promoting the concept and accurately predicting of conformational stability through computer-assisted experiment in the classroom.

Keywords: *Computer-Based Project, Organic Chemistry, Stereochemistry, Conformational Stability*

INTRODUCTION

Science of organic chemistry is based on the relationship of molecular structure and properties. Chemists realize that molecules are not flat, they move, collide, and react in three-dimensional (3D) space. Furthermore, 3D molecular structure is considered as an important factor to study chemical reactions. The scientific field focusing on the relationship between 3D molecular structure and chemical processes is called stereochemistry (Padalkar and Hegeraty, 2013; Cody *et al.*, 1990; Morisson and Boyd, 1990; Pribly and Bodner, 1987).

Generally, the topics studied in stereochemistry include chirality and nomenclature, conformational stability, racemization, stereoselectivity, etc. (Battle, 2010; Kurbanoglu *et al.*, 2006; Barta and Stille, 1994). On the topic of conformational stability, students will be taught that a molecule can adopt various Newmans' conformations. Moreover, they will be explained that those conformations have different energies and stability based on qualitative reasons, mainly steric effects (Hounshel *et al.*, 1978). As an example: butane adopt three different conformations i.e. *anti*, *gauche*, *eclipsed* which the last is the most unstable conformation caused by steric reasons. However, learning this topic by qualitative explanation causes students to become passive, bored, and leads to a reduction of cognitive and psychomotoric activities (Wingfield and Black, 2005). Students should be guided to discover concepts through investigation of phenomena from a small experiment in the classroom. Parrill and Gervay (1997) stated that discovery-based tutorials are better statistically compared to conventional instruction in teaching stereochemistry.

Additionally, another issue that should be clarified is manyorganic chemistry textbooks generalized *anti*, *gauche*, *eclipsed* as a common order of conformational stability for acyclic organic molecules (McMurry, 2008; Narain, 2008; Hart *et al.*, 1999). This issue arises because often only non-polar molecules (such as ethane, propane, butane, cyclohexane) are used to explain this topic while notes regarding polar molecules are often missing. Is the stability order for non-polar molecules similar to that for polar ones? How to explain the energy profile for polar molecules? These questions are still mystery for most of students and chemistry teachers. Based on the description above, studying conformational

stability should be designed to become a student's project using computer experiment in the classroom (Stieff *et al.*, 2005; Starkey, 2001).

Some researchers have studied the use of computational chemistry packages in teaching stereochemistry and found that this strategy is effective to enhance spatial ability (Pribly and Bodner, 1987), cognitive models of visualization (Stieff *et al.*, 2005), student' visualization skills (Starkey, 2001). This research proposes a simple procedure to explore conformational stability of all acyclic organic molecules using an open-source and user-friendly computational chemistry package.

MATERIALS AND METHODS

This research utilizes open-source software, namely Avogadro v1.1.1 (Hanwell *et al.*, 2012), ORCA Quantum Chemistry Package v3.0.3 (Neese, 2012), and Molden (Schafteenaar & Noordik, 2000). All the calculation processes have been run on a personal computer with an Intel® Pentium® 4 CPU 3,00 GHz (2 cores), 2GB RAM, and operating system Windows-7 64 bit. Molecular modeling on this research was conducted by following this procedure:

1. Design a molecular structure, optimize its geometry and generate ORCA input file (*.inp) using Avogadro. The input file contains information about the level of theory applied for the quantum calculations, basis set, convergence, commands for scanning the potential energy surface (PES), and the coordinates of the atoms. A detailed description of the input files is shown in Figure 1.
2. Quantum geometry optimization is then performed using the ORCA quantum chemistry package. ORCA binaries were executed using Windows PowerShell or Command Prompt by simply typing "*orca.exe *.inp*" on the active background.
3. The optimized structure generated resulting from the second step (*.xyz file) is visualized using Avogadro, also preparing an input file for the PES scan. After executing the scan, a bunch of output files is produced including a trajectory file (*.trj) which is used for the next step. A *.trj file contains sets of molecular coordinates with its related energy which has been generated for 100 times of dihedral

atoms changes.

- After the calculation is finished, a *.trj file is visualized and interpreted using Molden by simply typing "gmolden.exe *.trj" on the active Windows PowerShell background. The profile of the potential energy versus dihedral atoms changes at each point (See Supplementary Material) can be visualized by simply pressing the "Geom. Conv." button and clicking on the "Movie" button for a dynamic moving.

RESULTS AND DISCUSSION

Molecules studied in this research are eight disubstituted ethane (R1-CH₂-CH₂-R2) with the division of R1 and R2 in 3 groups i.e (a) alkyl groups, (b) polar groups with non-hydrogen interaction, and (c) polar groups with intramolecular hydrogen bond. It was believed that most of chemistry students would spontaneously argue *anti*, *gauche*, *eclipsed* as a correct conformational stability order for those molecules. However, exploring PES of molecules in this research found that the stability order highly depends on the interaction between substituents as shown in table 1.

Table 1. Conformational stability order of molecules (R1-CH₂-CH₂-R2)

Groups	R1	R2	Stability order
Alkyl	CH ₃	CH ₃	A → G → E1 → E2
polar groups with no intramolecular hydrogen bond	F	F	A → G → E1 → E2
	F	Cl	A → G → E1 → E2
polar groups with intramolecular hydrogen bond	Cl	Br	A → G → E1 → E2
	OH	OH	G → A → E2 → E1
	OH	OMe	G → A → E2 → E1
polar groups with intramolecular hydrogen bond	OH	F	G → A → E1 → E2
	OH	CN	G → A → E1 → E2

A = Anti, G = Gauche, E1 = Hydrogen-Substituent Eclipsed, E2 = Substituent-Substituent Eclipsed

Table 1 shows that alkyl and polar groups with no intramolecular hydrogen bond have the same stability order i.e *anti*, *gauche*, and then

eclipsed conformations which commonly understood as steric reasons for the first and dipole-dipole repulsion for the other. However, the third group showed a different pattern with *gauche* as the minimum. Although a *gauche* conformation also has a steric problem, an attractive interaction in the form of hydrogen bonding is established lead to increasing molecular stability. The PES graph for one molecule of (a) alkyl group, (b) polar groups with no intramolecular hydrogen bond, (c) polar groups with intramolecular hydrogen bond, is depicted in Figure 2.

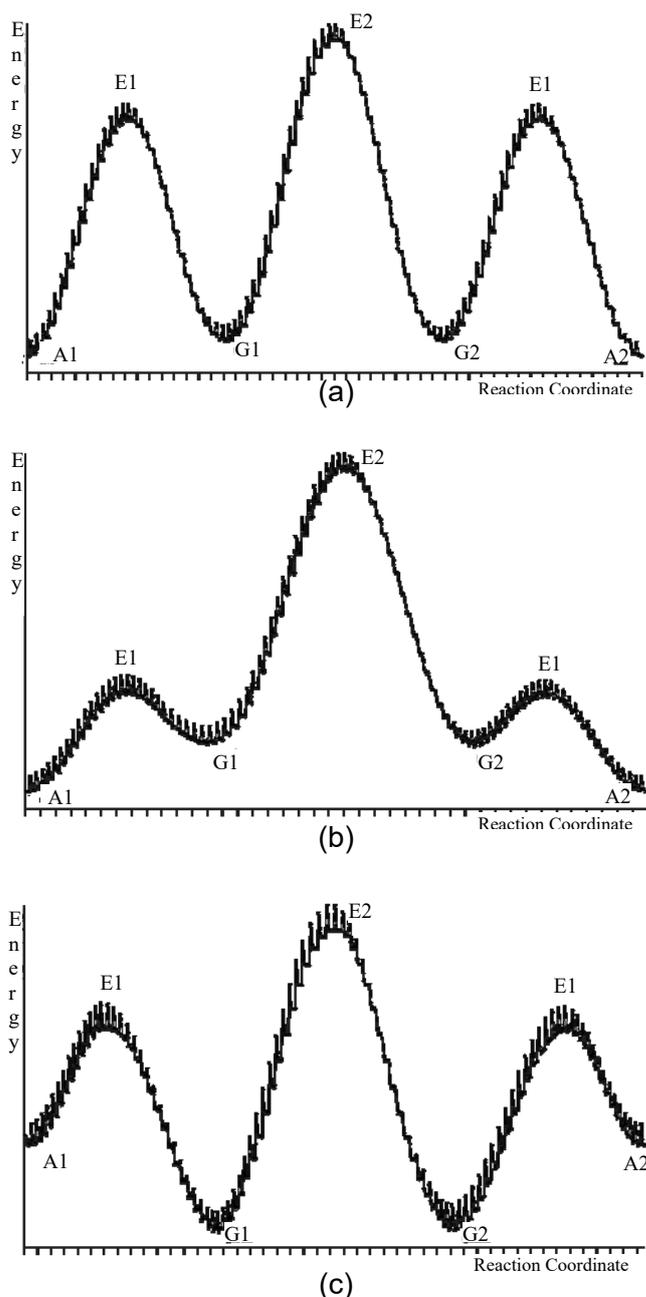


Figure 2. PES graph for (a) R1 = CH₃; R2 = CH₃, (b) R1 = F; R2 = F, (c) R1 = HO; R2 = F

CONCLUSIONS

The findings show that the stability order of conformers strongly depends on the interaction occurring between substituents. Substituents' interactions with intramolecular hydrogen bonds leads to reduced molecular energy so that a *gauche* conformation is more stable than *anti*. This study finds: (1) alkyl groups, the *anti* conformation is always more stable than *gauche* for steric reasons; (2) polar groups with no intramolecular hydrogen bonds such as F, Cl, Br, I, or Sr also *anti* conformer is more stable than *gauche* for dipole-dipole repulsion; (3) polar groups with intramolecular hydrogen bond such as the interaction of OH–OH, OH–F, OH–OMe, OH–CN showed the *gauche* conformer is the minimum. Hence, a simple computer technique provided in this paper is very recommended as a students' project in learning stereochemistry at Universities.

ACKNOWLEDGMENTS:

The authors declare many thanks to Mr. Fajar Arrasyid, a Graduate Students of Chemical Education, University of Lampung for his contribution in producing the high quality pictures in this manuscript.

REFERENCES:

1. Barta, N. S., & Stille, J. R. *J. Chem. Educ.*, **1994**, 71(1), 20.
2. Battle, G. M., Allen, F. H., & Ferrence, G. M. *J. Chem. Educ.*, **1994**, 87(8), 809-812.
3. Cody, J. A., Craig, P. A., Loudermilk, A. D., Yacci, P. M., Frisco, S. L., & Milillo, J. R. *J. Chem. Educ.*, **2011**, 89(1), 29-33.
4. Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R. *J. Cheminform.*, **2012**, 4(1), 17.
5. Hart, H., Craine, L. E., & Hart, D. J. *Organic Chemistry: A Short Course*, 13th ed. Boston: Houghton Mifflin. **1999**.

6. Hounshell, W. D., Dougherty, D. A., & Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100(10), 3149-3156.
7. Kurbanoglu, N. I., Taskesenligil, Y., & Sozibilir, M. Programmed instruction revisited: a study on teaching stereochemistry. *Chem. Educ. Res. Pract.*, **2006**, 7(1), 13-21.
8. Mc Murry, J. *Organic Chemistry*, 7th ed. Pacific Grove: Brooks/Cole Publishing. **2008**.
9. Morisson, R. T., & Boyd, R. N. *Organic Chemistry*, 5th ed. New Delhi-110001: Prentice-Hall India Private Limited. **1990**.
10. Narain, R. P. *Mechanisms in Advanced Organic Chemistry*. New Delhi-110002: New Age International Publishers. **2008**.
11. Neese, F. The ORCA program system. *Wires. Comput. Mol. Sci.*, **2012**, 2(1), 73-78.
12. Padalkar, S., & Hegarty, M. Proceedings of Episteme-5: *Fifth International Conference to Review Research on Science, Technology, and Mathematics Education*. India: CinnamonTeal Publishing. **2013**.
13. Parrill, A. L., & Gervay, J. Discovery-based stereochemistry tutorials available on the world wide web. *J. Chem. Educ.*, **1997**, 74(3), 329.
14. Pribyl, J. R., & Bodner, G. M. Spatial ability and its role in organic chemistry: A study of four organic courses. *J. Res. Sci. Teach.*, **1987**, 24(3), 229-240.
15. Schaftenaar, G. & Noordik, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures, *J. Comput. Aided Mol. Des.*, **2000**, 14(2), 123-134.
16. Starkey, L. S. The use of stick figures to visualize fischer projections. *J. Chem. Educ.*, **2001**, 78(11), 1486.
17. Stieff, M., Bateman Jr, R. C., & Uttal, D. Teaching and learning with three-dimensional representations. In J. K. Gilbert, *Visualization in Science Education* (93-120). Netherlands: Springer Netherlands. **2005**.
18. Wingfield, S. S., & Black, G. S. Active versus passive course designs: The impact on student outcomes. *J. Educ. Bus.*, **2005**, 81(2), 119-123.

```
! HF-3c OPT TightSCF
%geom scan
D 4 0 1 5 = 180, -180, 100 end
end
```

```
*xyz 0 1
C -6.23307 1.53825 -0.01761
C -4.67612 1.53257 -0.01330
H -6.58561 2.35848 -0.63726
H -6.59247 1.71652 0.99238
C -6.80545 0.19216 -0.55028
C -4.10374 2.87847 0.51984
H -4.31672 1.35465 -1.02335
H -4.32358 0.71212 0.60606
H -4.44052 3.70285 -0.10336
H -3.01656 2.86452 0.51858
H -4.44692 3.05630 1.53572
H -6.46168 0.01362 -1.56584
H -7.89262 0.20638 -0.54972
H -6.46927 -0.63192 0.07363
*
```

Figure 1. Example ORCA input file for Buthane generated by Avogadro



ESTUDO CINÉTICO NA REMOÇÃO DE CORANTE EM SOLUÇÃO AQUOSA PELO CARVÃO DE COCO DE BABAÇU MODIFICADO COM ÁCIDO CÍTRICO



KINETIC STUDY IN REMOVAL OF DYE IN AQUEOUS SOLUTION BY THE BABASSU COCONUT CHARCOAL MODIFIED WITH CITRIC ACID

SILVA, Isabel do Nascimento^{1*}; ALMEIDA, Janiele Mayara Ferreira de²; FERNANDES, Nedja Suely³.

^{1,2,3} Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Caixa Postal 1524 – Campus Universitário Lagoa Nova, CEP 590-970 | Natal/RN – Brasil.

* *Corresponding author*
e-mail: Isabel.ufrn@gmail.com

Received 30 March 2017; received in revised form 12 April 2017; accepted 12 April 2017

RESUMO

Os corantes estão entre a classe de compostos considerados perigosos para a flora e fauna aquáticas, por isso é importante tratar as águas residuais contaminadas por estas substâncias. Entre as diferentes técnicas de tratamento, a adsorção mostra um método eficiente e barato para tratar grande quantidade de resíduos. O carvão de coco de babaçu (CCB) surge como uma alternativa à produção de carvão vegetal, pois é uma biomassa bastante encontrada em várias regiões do Brasil. O CCB foi tratado com ácido cítrico e o carvão de coco de babaçu modificado com ácido cítrico (CCBMod) foi utilizado nos testes de adsorção com o azul de metileno (AM). Os resultados mostram que o ácido cítrico agiu sobre a superfície do carvão sem ser incorporado na sua estrutura. A cinética de adsorção neste estudo é regida pelo modelo de pseudo-segunda-ordem, onde a quantidade adsorvida no equilíbrio foi de $1,5424 \text{ mg g}^{-1}$ de acordo com o valor calculado para este modelo de $1,5625 \text{ mg g}^{-1}$. Dentre os modelos empregados neste estudo para isotermas de adsorção, o que melhor se aplicou aos dados experimentais foi o modelo de Langmuir, com um coeficiente de correlação de 0,9870.

Palavras-chave: *Carvão de coco de babaçu, azul de metileno, ácido cítrico, tratamento de efluentes.*

ABSTRACT

Dyes are among the class of compounds considered dangerous to aquatic flora and fauna, thus it is important to treat waste water contaminated by this substances. Among different treatment techniques, adsorption shows an efficient and inexpensive method for treating large amount of waste. Babassu coconut charcoal (BCC) arises as an alternative to charcoal production, because it is a quite biomass found in several of Brazil. The BCC was treated with citric acid and the babassu coconut charcoal modified with citric acid (BCCMod) was used in the adsorption tests with the methylene blue (MB). The results show that citric acid acted on the charcoal surface without being incorporated into their structure. The adsorption kinetics in this study is governed by the pseudo-second-order model, where the amount adsorbed in the equilibrium was 1.5424 mg g^{-1} agreement with the value calculated for this model 1.5625 mg g^{-1} . Among the models employed in this study for adsorption isotherms, what better applied to the experimental data was the Langmuir model, with a correlation coefficient of 0.9870.

Keywords: *Babassu coconut charcoal, methylene blue, citric acid, wastewater treatment.*

INTRODUCTION

There are several substances that are considered dangerous to aquatic life. The dyes are among the class of compounds which damage the aquatic plants and animals once form a pigment in the water surface that hamper the penetration of solar radiation and compromises the process of photosynthesis (Luna *et al.*, 2013). Moreover, the treating of the hydrous resources is characterized as an important step for survival on earth. It is estimated that our planet is constituted by 70% of water, of this total water available on the planet only 2.5% is potable water, in which approximately 98% is held in glaciers and deep subsoils (Projeto Brasil das águas, 2015).

Dyes have wide application potentiality including textile, cosmetics, plastics, food industry and among others sectors that use dyes to give color to their products. The main causes of water contamination occurs due disposal of textile waste without preliminary treatment once sewage treatment plants do not degrade the effluent and these end up contaminating water from rivers, ponds and others (Vieira *et al.*, 2011, Djilani *et al.*, 2015).

Several technologies are reported in the literature as a source of water treatment: biological treatments (Almeida e Corso, 2014; Chakraborty *et al.*, 2013), electrochemical degradation (Körbahti *et al.*, 2011; Torres e Gutiérrez, 2010), photocatalysis (Kant *et al.*, 2014; Mozia *et al.*, 2010), adsorption (Aboua *et al.*, 2015). Among these methods mentioned, adsorption appears as an effective alternative and low cost for waste treatment in aqueous solutions and increasingly their application has been highlighted in literature (Han *et al.*, 2016).

The babassu is a native palm tree of Latin America that can be easily found in Brazil in the Amazon, Atlantic Forest, Cerrado and Caatinga. This palm tree produces a fruit, the babassu coconut, which has wide potentiality since the production from farinaceous food up to the production of cleaning supplies such as shampoos, soaps and others (Carrazza *et al.*, 2012, Cruz *et al.*, 2012). In this perspective, the babassu coconut gains importance, because a large amount of agricultural waste can be generated after processing of babassu, so these residues can easily be used in coal production both for burning in furnaces and in the production activated carbon.

The goal of this work is to treat wastewater containing textile dyes with babassu

coconut charcoal (BCC) and to study its adsorption kinetics and isotherm.

MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

The BCC used in the study was obtained from the state of Maranhão, charcoal was crushed, pulverized and sieved and after treated with citric acid 1.0 mol L⁻¹ for 4 hours. Thus, it was obtained babassu coconut charcoal modified with citric acid (BCCMod).

2.2. Characterization of the material

The BCCMod was characterized by infrared spectroscopy (FTIR) Shimadzu, model FTIR- 8400S da série IRAffinity - 1 in the region 4000-400 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹ using KBr pellets. To characterize the crystalline structure, the parameters was used for Ray diffraction-X As on a Bruker D2 Phaser device using CuK α radiation ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) with a Ni filter, with step 0,02°, current of 10 mA, voltage 30kV using a Lynxeye detector. This procedure was performed in a Scanning Electron Microscope - model Philips XL-30. To obtain images, it was the following experimental conditions: 5 V, beam diameter 4.0 (increased according to the needs of each sample). Samples were affixed to the support using carbon tape. The images were processed in Philips XL software - 30.

2.3. Adsorption kinetics

The adsorption kinetic was obtained by suspending 100 mg of BCCMod in 30 mL of methylene blue (MB) in aqueous solution in the concentration of 6 mg L⁻¹ under agitation 150 rpm \pm 1. The tests were performed at room temperature and at natural pH of the solution (pH 6.0) in the time interval from 0 to 100 minutes. 5 mL aliquots of the adsorbate was collected each 10 minutes and centrifuged for 10 minutes. After separation, the supernatant solution was brought to the spectrophotometric determination in a spectrophotometer model UV-1800 from Shimadzu. The amount absorbed by unity mass of adsorbent in the equilibrium q (mg g⁻¹) it was obtained using Eq. 1.

$$q_e = \frac{V}{M}(C_i - C_e) \quad (\text{Eq. 1})$$

where C_i and C_e represent the dye initial and equilibrium concentrations (mg L⁻¹), respectively, V is the solution volume (L) and M is the mass of

adsorbent (g). In order to obtain kinetic parameters, the models of pseudo first order (Eq. 2), pseudo second order (Eq. 3) and intraparticle diffusion (Eq. 4) were applied.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$q_t = k_{\text{dif}} t^{0.5} + c \quad (\text{Eq. 4})$$

where q_e is the quantity of adsorbate adsorbed in equilibrium (mg g^{-1}), q_t the amount adsorbed at time t (mg g^{-1}) and k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) are the rate constants of pseudo first and pseudo second order. k_{dif} is the constant intraparticle diffusion expressed in ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$).

2.4. Adsorption isotherms

The adsorption isotherm was obtained following the experimental procedure similar to the adsorption kinetics. In this stage, it was used concentrations of MB from 2 to 16 mg L^{-1} in a time determined by the adsorption kinetic, suspending 100 mg of BCCMod in 30 mL of MB under agitation 150 rpm \pm 1 at room temperature. The solid was separated by centrifugation for 10 minutes and was brought to spectrophotometric determination in the visible region. In order to determine the constants involved in adsorption, it was applied the isotherm models of the *Langmuir* (Eq. 5), the *Freundlich* (Eq. 7) and *Temkin* (Eq. 8), respectively.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (\text{Eq. 5})$$

Where C_e (mg L^{-1}) and q_e (mg g^{-1}) are respectively, the concentration and the amount of adsorbate in the equilibrium, K_L is the *Langmuir* equilibrium constant and q_m is maximum amount of adsorbate which can be adsorbed. The *Langmuir* isotherm model can also be expressed in terms of adimensional constant (R_L) (Eq. 6), known as the separation factor, which can be used to determine if the adsorption is favorable or not.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (\text{Eq. 7})$$

C_e (mg L^{-1}) and q_e (mg g^{-1}) represent the same as has already been mentioned for the *Langmuir* model, K_F is the *Freundlich* constant that indicates the capacity of adsorption and n is the heterogeneity factor.

$$q_e = a_T \ln K_T + a_T \ln C_e \quad (\text{Eq. 8})$$

K_T is the *Temkin* binding constant in the equilibrium and a_T is associated to heat of adsorption.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1. Characterization of the material

The infrared spectrum (IR) (Figure 1) for BCCMod appear to be similar to the IR spectrum of BCC, indicating that there was not incorporation of citric acid in its structure, however, citric acid possibly acted causing a masking functional groups or lixiviation the surface, because after the treatment with citric acid IR results show a reduction in complexity of the bands. However, the main bands that characterize this type of plant material were not changed. The axial deformation of the group - OH in the region 3680-3166 cm^{-1} , bands between 2992 and 2840 cm^{-1} characteristic of the axial deformation of the CH_2 and CH_3 groups. A low intensity band at 1769 cm^{-1} characteristic of the axial deformation of the C = O group and 1566 cm^{-1} an axial deformation of the C = C bonds characteristic of aromatic rings (Silverstein *et al.*, 2006, Vieira *et al.*, 2009).

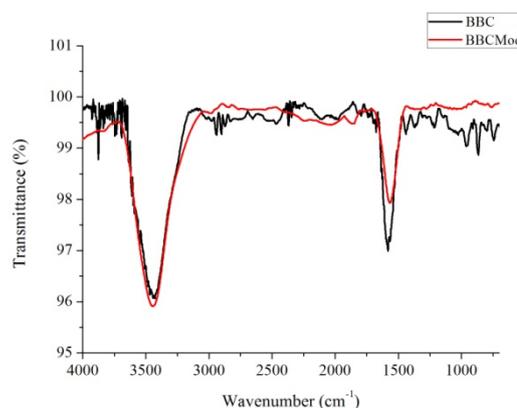


Figure 1. Infrared spectrum of BCC and BCCMod.

The X-rays' diffractograms (Figure 2) show that the amorphous carbon structure was not changed after treatment with citric acid, indicating again that there was not the incorporation of the acid in the charcoal structure. In the XRD were only observed reflections in 2θ near 23° and 43° as mentioned in the literature like a characteristic for this type of material (Shimabuku *et al.*, 2013).

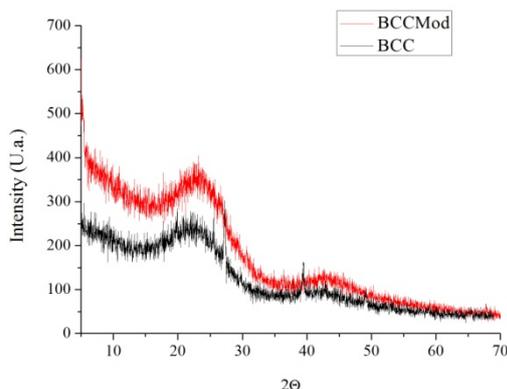


Figure 2. X-ray diffractograms of the BCC and BCCMod.

The Scanning Electron Micrographs (Figure 3) show that before treatment with citric acid, charcoal appearance was irregular with small heterogeneous and non-uniform cavities, in which after the acid treatment, the surface of the material appeared more uniform and regular, this being a good indication for the adsorption once that surface is better distributed and available to adsorb dye molecules in the effluent to be treated.

3.2. Adsorption kinetic

To investigate the best contact time for this study, it was necessary to get the equilibrium condition for the adsorption of the dye in BCCMod. The amount of dye q_e was established as a function of time t . The Figure 4 shows the curve indicating in which time occurred the adsorption equilibrium, as can be noted, this time was 60 minutes. Despite the system show certain linearity in points previous at 60 minutes, it was from this time that the points oscillate less in relation to each other and thus fixed the equilibrium in this time mentioned.

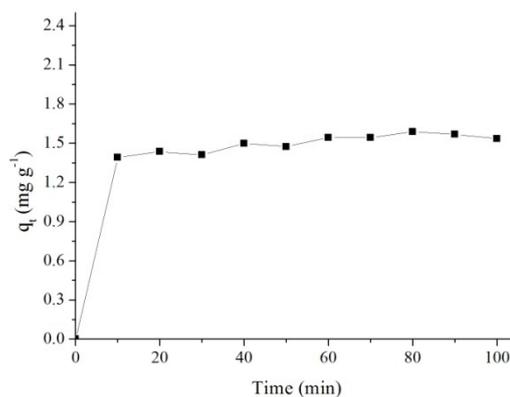


Figure 4. Adsorption of MB in aqueous solution on BCCMod in function of time, pH 6.0, temperature $25 \pm 1^\circ \text{C}$, agitation rate $150 \text{ rpm} \pm 1$.

To evaluate the mechanisms that control the adsorption kinetics were employed models of pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion. These models applied to the experimental data include the main actions that occur in the adsorption process: transport in solution, adsorption on the external surface and intraparticle diffusion and adsorption (Vucurovic *et al.*, 2014). The data obtained by the pseudo first-order model are not in agreement with the experimental data as shown in Table 1, especially the amount adsorbed in the equilibrium for this model was 0.1907 mg g^{-1} and experimental data was 1.5424 mg g^{-1} . The pseudo-second-order model showed a better fit to the experimental data, where q_e calculated for this model was 1.5625 mg g^{-1} and experimental data was 1.5424 mg g^{-1} as mentioned, indicating that this kinetic model can be used to describe the adsorption process as mentioned by (Carvalho, 2010). Others data obtained for this model are summarized in Table 1. Finally, it was also tested intraparticle diffusion model to the experimental data, with a linear correlation coefficient of 0.7186. This value indicates that even charcoals being porous materials, which would be an advantage for the intraparticle diffusion model, there is not applicability of this model to the experimental data, since this process is characteristic of an external diffusion and already proven by the application the pseudo-second-order data. Figures 5, 6 and 7 show the curves for the three models mentioned above.

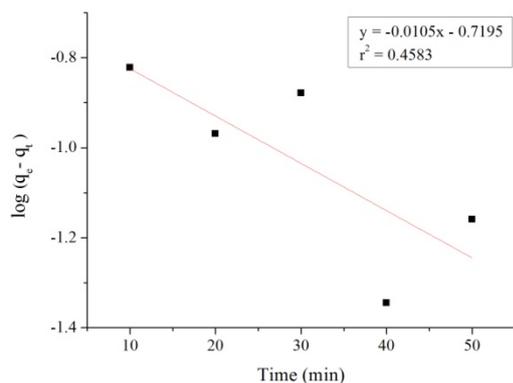


Figure 5. Kinetic model of pseudo-first-order in the adsorption of MB on BCCMod, pH 6.0, temperature 25 ± 1 °C, agitation rate 150 ± 1 rpm.

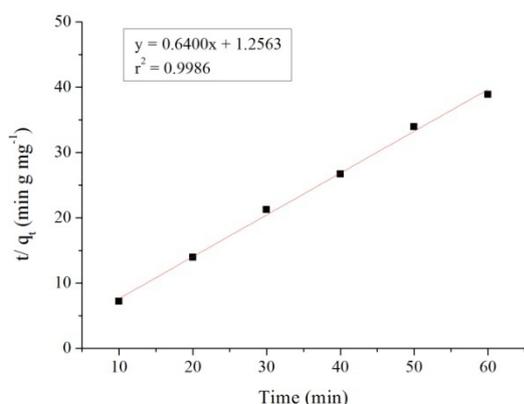


Figure 6. Kinetic model of pseudo-second-order in the adsorption of MB on BCCMod, pH 6.0, temperature 25 ± 1 °C, agitation rate 150 ± 1 rpm.

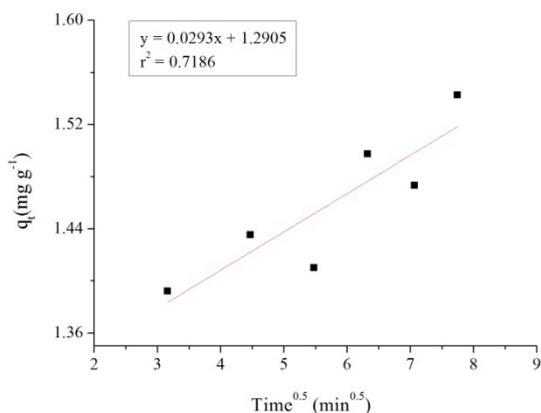


Figure 7. Intraparticle diffusion kinetic model of the adsorption of MB on BCCMod, pH 6.0, temperature 25 ± 1 °C, agitation rate 150 ± 1 rpm.

3.3. Adsorption isotherms

The isotherms models employed provide physical-chemical data on the adsorption process. Thus, to interpret the experimental data of the adsorption were used the *Langmuir*, *Freundlich* and *Temkin* isotherms. Among these models employed, what better applied to the experimental data was the Langmuir model (Figure 8), with a correlation coefficient of 0.9870. The maximum amount adsorbed q_m and constant Langmuir K_L are respectively 2.1612 mg g^{-1} and 4.4792 L mg^{-1} . These data provide this adsorption occurred by formation of monolayers homogeneously distributed over the surface of BCCMod as previously reported by the literature for this type of materials (Vucurovic *et al.*, 2014, Melo, 2016). The separation factor R_L is a dimensionless unit that can be classified as follows: If the value of ($R_L > 1$) the adsorption process is unfavorable, if ($R_L = 1$) the isotherm is linear, in cases where ($0 < R_L < 1$) the adsorption is favorable and for ($R_L = 0$) the adsorption process is irreversible (Vucurovic *et al.*, 2014). The R_L values obtained for the concentrations used in this study show a variation of (0.0263 - 0.5534), indicating that the adsorption process is favorable once it is in the range ($0 < R_L < 1$) as already mentioned above.

Freundlich (Figure 9) and Temkin (Figure 10) models showed a correlation coefficient values equal to 0.7568 and 0.7036 respectively, indicating that these values are widely dispersed not adapting the models presented. The summary of the data presented for each model are shown in Table 2.

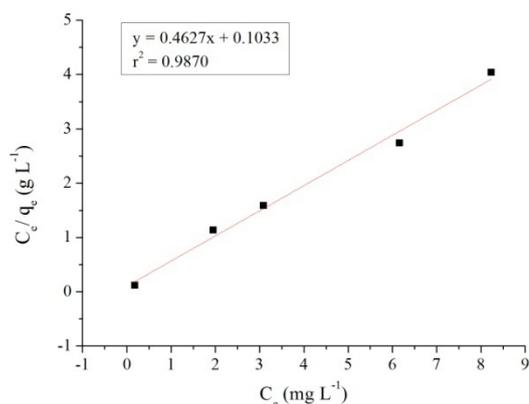


Figure 8. Isotherm linearized of Langmuir to adsorption of the MB on BCCMod, pH 6.0 temperature 25 ± 1 °C, agitation rate $150 \text{ rpm} \pm 1$.

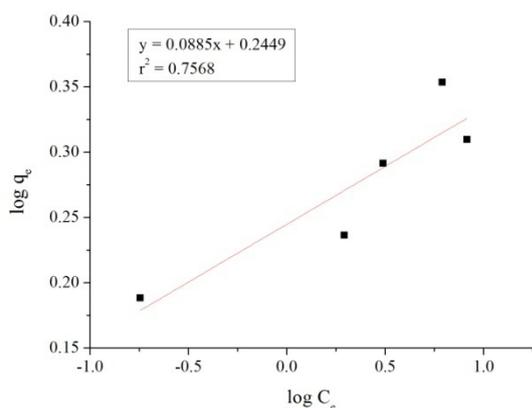


Figure 9. Isotherm linearized of Freundlich to adsorption of the MB on BCCMod, pH 6.0 temperature $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, agitation rate $150 \text{ rpm} \pm 1$.

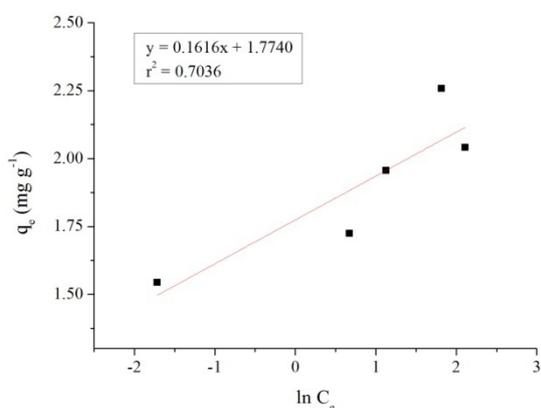


Figure 10. Isotherm linearized of Temkin to adsorption of the MB on BCCMod, pH 6.0 temperature $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, agitation rate $150 \text{ rpm} \pm 1$.

CONCLUSIONS

The results of this study show that acid treatment carried out with the charcoal did not generate impregnation of citric acid on the surface of BCC, acting only in the acid leaching in the material surface as shown by the data of IR, XRD and SEM. The pseudo-second-order equation is the model that best describes the adsorption kinetics of MB on BCCMod with a linear correlation coefficient of 0.9965 and the value of q_e is consistent with the value of $q_{e,exp}$ being 1.5625 and 1.5424 mg g^{-1} , respectively. The *Langmuir* isotherm model is the model that best describes the adsorption isotherm showing a linear correlation coefficient of 0.9870, featuring a homogeneous monolayer adsorption. It is

concluded that the BCCMod is a good adsorbent in the removal of MB.

ACKNOWLEDGEMENTS:

We thank CAPES, IQ - UFRN, FINEP, CNPQ, FAPERN and PETROBRAS by instrumental support.

REFERENCES:

- 1 Luna, M.D.G. de, Flores, E.D., Genuino, D.A.D., Futralan, C.M., Wan, M.W. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls – Optimization, isotherm and kinetic studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2013**, 44, 646.
- 2 PROJETO BRASIL DAS ÁGUAS, Consultado em 15 Agosto, 2015, em URL <<http://brasildasaguas.com.br/educacional/a-importancia-da-agua>>.
- 3 Vieira, A.P., Santana, S.A.A., Bezerra, C.W.B., Silva, H.A.S., Chaves, J.A.P., Melo, J.C.P., Silva Filho, E.C. da, Airoidi, C. Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (*Orbignya speciosa*). *Chem. Eng. J.*, **2011**, 173, 334.
- 4 Djilani, C. Zaghdoudi, R. Djazi, F. Bouchekima, B. Lallam, A. Modarressi, A. Rogalski, M. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2015**, 53, 112.
- 5 Almeida, E.J.R., Corso, C.R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. *Chemosphere*, **2014**, 112, 317.
- 6 Chakraborty, S., Basak, B., Dutta, S., Bhunia, B., Dey, A. Decolorization and biodegradation of congo red dye by a novel white rot fungus *Alternaria alternata* CMERI F6. *Bioresour. Technol.*, **2013**, 147, 662.
- 7 Körbahti, B.K., Artut, K., Geçgel, C., Özer, A. Electrochemical decolorization of textile dyes and removal of metal ions from textile dye and metal ion binary mixtures. *Chem. Eng. J.*, **2011**, 173, 677.
- 8 Torres, M.R., Gutiérrez, M.C. Colour removal of three reactive dyes by UV light

- exposure after electrochemical treatment. Chem. Eng. J., **2010**, 156, 114.
- 9 Kant, S., Pathania, D., Singh, P., Dhiman, P., Kumar, A. Removal of malachite green and methylene blue by Fe_{0.01}Ni_{0.01}Zn_{0.98}O/polyacrylamide nanocomposite using coupled adsorption and photocatalysis. Appl. Catal., B., **2014**, 147, 340.
 - 10 Mozia, S., Morawski, A.W., Toyoda, M., Tsumura, T. Integration of photocatalysis and membrane distillation for removal of mono- and poly-azo dyes from water. Desalination, **2010**, 250, 666.
 - 11 Cruz, E.T.L., Silva, G.M. da, Freitas, R. M., Silva Filho, E.C., Nunes, L.C.C. Uso do carvão ativo de babaçu na adsorção de Corante para o tratamento de resíduos industriais. Period. Tche Quim., **2012**, 18, 33.
 - 12 Aboua, K.N., Yobouet, Y.A., Yao, K.B., Goné, D.L., Trokourey, A. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macore fruit. J. Environ. Manage., **2015**, 156, 10.
 - 13 Han, H., Wei, W., Jiang, Z., Lu, J., Zhu, J., Xie, J. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/ hydrophilic silica aerogel. Colloids Surf., A. **2016**, 509, 539.
 - 14 Carrazza, L.R., Ávila, J.C.C., Silva, M.L. Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto e da folha do babaçu. 2ª ed. Brasília-DF, **2012**. Disponível em: < http://www.ispn.org.br/arquivos/Mont_babacu006.pdf> Acessado em: 01 nov. 2013.
 - 15 Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. LCT: 7ª ed, **2006**.
 - 16 Vieira, A.P., Santana, S.A.A., Bezerra, C.W.B., Silva, H.A.S., Chaves, J.A.P., Melo, J.C.P., Silva Filho, E.C. da, Airoidi, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. J. Hazard. Mater., **2009**, 166, 1272.
 - 17 Shimabuku, Q.L., Arakawa, F.S., Camacho, F., Nishi, L., Silveira, C., Bergamasco, R. Aplicação de carvão ativado impregnado com íons de zinco para remoção de cistos de *Giardia* SPP. E-xacta, **2013**, 6, 145.
 - 18 Vucurovic, V.M., Razmovski, R.N., Miljic, U.D., Puskas, V.S. Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., **2014**, 45, 1700.
 - 19 Carvalho, T.E.M de.; Dissertação de mestrado, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, Brasil, 2010.
 - 20 Melo, N.H. de, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Goiás, Brasil, 2016.
 - 21 Silva, I.N. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2015.

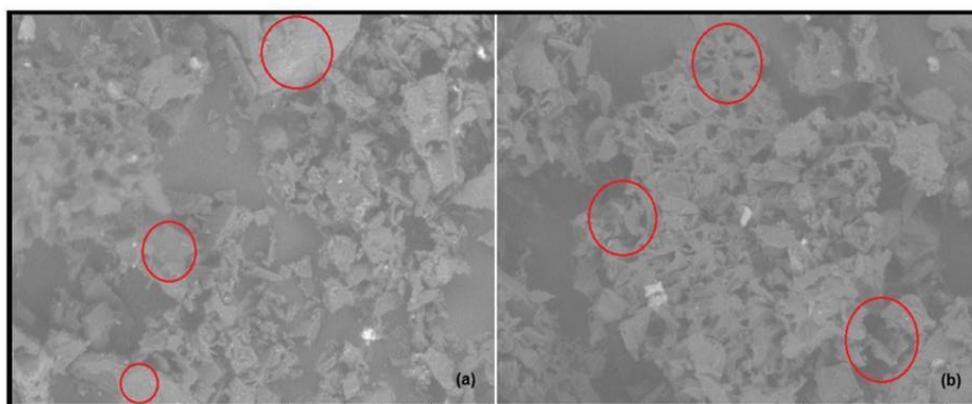


Figure 3. Scanning electron microscopy of BCC (a) e of the BCCMod (b).
Fonte: Silva, 2015.

Table 1 - Kinetic parameters obtained by removal of the MB from the BCCMod.

Kinetic models					
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)			1.5424		
Pseudo-primeira-ordem		Pseudo-segunda-ordem		Difusão intrapartícula	
k_1 (min ⁻¹)	0.0241	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.3260	k_{dif} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	0.0293
q_e (mg g ⁻¹)	0.1907	q_e (mg g ⁻¹)	1.5625	C	1.2904
r^2	0.4583	r^2	0.9965	r^2	0.7186

Table 2. Isothermal parameters obtained by removal the MB from the BCCMod.

Isotherms models					
Langmuir		Freundlich		Temkin	
k_L (L mg ⁻¹)	4.4792	K_F (L mg ⁻¹)	1.7575	α_T	0.1616
q_m (mg g ⁻¹)	2.1612	1/n	0.0885	k_T (L mg ⁻¹)	5.8554 x 10 ⁴
r^2	0.9870	r^2	0.7568	r^2	0.7036



ELABORAÇÃO DE REQUEIJÃO CREMOSO COM A INSERÇÃO DE TALOS DE HORTALIÇA



PREPARATION OF CREAM CHEESE WITH THE INSERTION OF STALKS OF VEGETABLES

SILVA, Elen Vanessa Costa da^{*1}; MARTINS, Dyule Anne Correa²; JUNIOR, Ronaldo Melquides Monteiro Pimentel²

^{1,2,3} Universidade do Estado do Pará, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Pedro Porpino da Silva - São José, cep 68744-000, Castanhal – PA, Brasil
(fone: +55 91 981140062)
* Autor correspondente
e-mail: elen.vanessa@bol.com.br

Received 29 March 2017; received in revised form 31 March 2017; accepted 25 May 2017

RESUMO

O mercado de laticínios está crescendo rapidamente devido sua produção significativa e composição nutricional do leite bovino. Com o objetivo de agregar valor ao leite, a pesquisa teve como objetivo elaborar um queijo fundido denominado de requeijão cremoso adicionado de talos de hortaliças como jambu (*Acmella oleracea*), coentro (*Coriandrum sativum*), couve (*Brassica oleracea*) e condimentos. Foram elaboradas duas amostras de requeijão cremoso com talos de hortaliças em diferentes quantidades. Após testes preliminares de análise sensorial foi escolhida a melhor formulação, na qual foram realizadas as análises físico químicas e microbiológicas. Aplicou-se também os testes de preferência, intenção de compra e intenção de consumo, além do cálculo de rendimento e custo. Nas análises físico químicas foram obtidos os seguintes valores para umidade: 67,1935%, lipídeos: 56,9106%, proteínas 11,9873%, Carboidratos 2,6461%, acidez 0,71% e resíduo mineral fixo 2,4501%. Nas análises microbiológicas não houve contaminação. Na sensorial 62% dos julgadores preferiram a amostra com maior quantidade de talos. O valor encontrado para o rendimento foi relativamente alto devido a adição dos talos e condimentos, sendo de 20,85%, com o custo de R\$ 17,13 por Kg. Portanto tem-se que há uma nova e viável alternativa para a indústria de lácteos

Palavras-chave: Queijo, Aproveitamento Integral, Jambu

ABSTRACT

The dairy market is growing rapidly due to its significant production and nutritional composition of bovine milk. With the objective of adding value to the milk, the research had as objective to elaborate a cheese called cream cheese curd added with stalks of vegetables such as jambu, coriander, cabbage and condiments. Two samples of cream cheese curd were prepared with vegetable stalks in different amounts. After preliminary tests of sensory analysis the best formulation was chosen, in which the physical and chemical analyzes were performed. We also applied the tests of preference, purchase intention and consumption intention, besides the calculation of income and cost. In the physical chemical analyzes the following values for moisture were obtained: 67.1935%, lipids: 56.9106%, proteins 11.9873%, Carbohydrates 2.6461%, acidity 0.71% and fixed mineral residue 2.4501%. In the microbiological analyzes there was no contamination. In the sensorial 62% of the judges preferred the sample with greater amount of stalks. The value found for the yield was relatively high due to the addition of stems and condiments, being 20.85%, with a cost of R \$ 17.13 per kg. Therefore, there is a new and viable alternative for the industry of dairy products

Keywords: Cheese, Full utilization, Jambu.

INTRODUÇÃO

Um dos derivados do leite com grande destaque é o queijo, produto com inúmeras variedades relacionadas ao clima, alimentação dos bovinos, raça e diferentes tipos de criação dos animais (Chalita *et al.* 2009). De acordo com Perry (2004) o queijo é um dos alimentos mais nutritivos conhecidos, composto de lipídeos, carboidratos, sais minerais e principalmente proteínas. Dentre os variados tipos de queijos podem ser citados os queijos fundidos, característicos por serem obtidos a partir da fusão da massa coagulada (ABIQ, 2014).

O requeijão cremoso é um dos queijos fundidos mais consumidos e está presente frequentemente na alimentação de brasileiros. É um produto característico por seu sabor e estrutura cremosa, possui vários nutrientes importantes como proteínas, lipídeos, carboidratos e sais minerais, porém não apresenta fibras (Taco, 2008). Devido a carência de fibras pensou-se em criar um produto mais completo, inserindo tal componente de maneira diferenciada, a partir de resíduos de hortaliças, a fim de melhorar seu rendimento e sua composição nutricional, pois segundo Ferreira *et al.* (2010) os vegetais possuem fibras naturalmente, além de outros componentes importantes para a dieta.

O desperdício de alimentos no Brasil é algo muito visível, sendo que cerca de 35% de produção agrícola vai para o lixo. Uma das causas são as falhas ocasionadas no próprio processo de desenvolvimento, porém pode ser ocasionado pelo desperdício contínuo de partes de vegetais que podem ser inseridos na alimentação (Goulart, 2008). Com o intuito de diminuir o desperdício de alimentos no Brasil e aumentar o rendimento do produto em questão optou-se por elaborar um requeijão com a adição de talos de hortaliças, além de analisar suas características físico-química, microbiológica, sensorial, custo e rendimento.

MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Para a elaboração do requeijão cremoso com talos de hortaliças, foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

Leite: O leite destinado ao processamento do requeijão foi oriundo do setor de bovinos do Instituto Federal do Pará (IFPA) – Campus Castanhal.

Creme de leite: adquirido em estabelecimento comercial.

Talos de hortaliças (couve, coentro e jambu) e condimentos: adquiridos junto ao refeitório do próprio IFPA, pois estes eram descartados.

Ácido Cítrico: O ácido cítrico utilizado foi o de padrão alimentar com 99,5% de pureza, sendo 0,25% em relação à quantidade de leite. O ácido foi diluído em água filtrada na proporção de 1:9 e foi adicionado ao leite aquecido a 82°C.

Citrato de Sódio: foram adicionados 3,5% deste sal em relação à massa para a produção do requeijão.

Cloreto de Sódio: foi adicionado 1,0% de NaCl em relação à massa para a produção do requeijão.

2.2. Métodos

A elaboração do requeijão cremoso com talos de hortaliças foi realizada no Laboratório de Agroindústria do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Pará - Campus Castanhal. Foram realizados testes preliminares, para que se pudesse alcançar as formulações desejadas. Após os testes, optou-se por elaborar 2 requeijões com diferentes porcentagens de talos (Tabela 1), os quais foram submetidos à análise sensorial para a escolha da melhor formulação.

Tabela 1: Formulações de requeijão com talos

Componentes	Formulação A	Formulação B
Leite	100%	100%
Ácido Cítrico	0,25%	0,25%
Creme de leite	35%	35%
Citrato de sódio	3,5%	3,5%
Cloreto de sódio	1%	1%
Água	30%	30%
Jambu	3%	5%
Coentro	1%	1%
Couve	2%	4%
Alho	0,5%	0,5%
Cebola	1%	1%

2.2.1 Descrição do processamento dos talos de hortaliças

Os talos, a cebola e o alho foram selecionados quanto ao seu estado de conservação e espessura. Em seguida, foram lavados para a remoção das sujidades e sanitizados em solução de hipoclorito a 150 ppm por 10 minutos e com posterior lavagem em água corrente e filtrada.

Em seguida foram cortados em pequenos cubos e submetidos ao processamento térmico com leite para aumentar as características sensoriais dos mesmos, em especial do jambu. Os talos, a cebola e o alho foram triturados em um processador (PHILCO) para que pudessem ser inseridos ao requeijão de forma mais homogênea.

2.2.2 Descrição da elaboração do requeijão

Inicialmente foi realizada a recepção do leite no Laboratório de Agroindústria oriundo do setor de bovinos do próprio Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Pará. O leite foi transportado resfriado a temperatura 5°C. Foi retirada uma amostra do leite para a realização de análises de rotina, acidez e densidade, em seguida o leite foi processado. O leite foi filtrado e submetido ao processamento térmico de pasteurização até a temperatura de 82°C. Após o leite alcançar a temperatura adicionou-se 0,25 % de ácido cítrico para que houvesse a coagulação ácida do leite. Aguardou-se de 15 a 20 minutos para que ocorresse a precipitação da massa.

A dessoragem foi realizada com o auxílio de um filtro para separar a massa do soro. Posteriormente a massa foi lavada com água para que a acidez fosse reduzida e em seguida pesada para se calcular as porcentagens de creme de leite, talos, citrato de sódio e cloreto de sódio que seriam utilizadas.

Na etapa seguinte foram adicionados à massa o creme de leite, citrato de sódio e cloreto de sódio. Em seguida os talos foram triturados separadamente e adicionados à mistura. A massa foi colocada em banho-maria sob agitação manual constante até que houvesse a fusão da massa, ao atingir 80°C o requeijão foi envasado em copos plásticos e armazenado sob refrigeração em câmara fria até o momento da análise sensorial.

2.3 Análises físico-químicas

Foram realizadas nos laboratórios do Instituto Federal de Ciências e Tecnologia do Pará. A metodologia adotada para realização das análises foram as recomendadas pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

Acidez: Foi determinada através de titulação com solução de NaOH 0,1 N usando fenolftaleína a 1 % m/v como indicador.

Umidade: Foi realizado através de estufa com circulação de ar à 105°C até peso constante em balança analítica de precisão.

Cinzas: A amostra foi carbonizada em uma mufla a uma temperatura de 600°C até incineração total da matéria orgânica.

Proteínas: Foi determinada pelo método *Kjeldahl*, em bloco digestor, utilizando fator 6,38 (%N x 6,38).

Lipídeos: foi realizada extração em Soxhlet.

Carboidratos: foi realizada o somatório dos teores de proteína, gordura, umidade e cinzas.

2.4 Análises microbiológicas

As análises realizadas foram as de coliformes a 35 °C e a 45 °C, conforme metodologia recomendada pela Instrução normativa nº 62, de 26 de agosto de 2003 (BRASIL, 2003) do Ministério da agricultura, Pecuária e Abastecimento. A análise foi feita de acordo com os parâmetros microbiológicos exigidos pela legislação vigente (BRASIL, 2001).

2.5 Análise sensorial

Para a escolha da melhor formulação foi realizada análise sensorial de requeijão por 60 provadores não treinados. Foi empregado o teste de escala hedônica estruturada de nove pontos ancorada pelos extremos desgostei extremamente (1) e gostei extremamente (9) para avaliar a aceitabilidade do produto entre as diferentes formulações em relação aos atributos aroma, sabor, aparência, textura e impressão global. Na mesma ficha avaliou-se a intenção de compra dos provadores, sendo utilizada escala de sete pontos, as quais variavam de nunca comeria (1 ponto) e comeria sempre (7 pontos) estando estes pontos fixados nos seus extremos

(Dutcosky, 2007).

2.2.6 Análise de Rendimento e Custo

Os cálculos de rendimento foram realizados através da relação entre o produto final e a quantidade inicial de matéria-prima (Santos, 1999). A análise de custo foi realizada a partir da soma dos valores dos componentes utilizados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises físico-químicas

As análises foram realizadas somente na formulação que obteve maior aceitação sensorial (Formulação B). Os resultados são mostrados na tabela 2.

Tabela 2 – Resultados das análises físico-químicas do requeijão cremoso com talos de hortaliças

Determinações	Formulação B (%)	Legislação (%)
Umidade	67,19±0,03	Máx. 65
Acidez	0,71±0,02	-
Matéria gorda no extrato seco	56,91±0,01	Mín. 55
Proteínas	11,98±0,03	-
Resíduo mineral fixo	2,4±0,01	-
Carboidratos	2,6±0,01	-

Segundo a Portaria Nº 359, (BRASIL, 1997) para a identidade e qualidade de requeijão cremoso, o limite máximo de umidade é de 65%, porém não é especificado para requeijão cremoso com talos de hortaliças. O valor encontrado de umidade pode ser justificado por Pereira (2013), onde seus resultados sobre o requeijão cremoso light com adição de fibras e baixo teor de sódio demonstraram que a composição química foi influenciada pela adição de fibras, sendo conseqüentemente aumentado o valor de umidade em média de 5 a 10%. Segundo Bosi (2008) as fibras possuem a capacidade de absorção de água devido a sua estrutura molecular. Nascimento *et al.* (2009) encontraram valores de umidade de 76,11 e 76,68% para o requeijão contendo trigo de soja.

O valor de acidez encontrado foi semelhante ao realizado por Bosi (2008) sobre requeijão light com fibras que foram de 0,57% a

0,74%. De acordo com Gomes e Penna (2010) a variação da acidez titulável está relacionada com a composição de cada produto, sendo que a presença de fosfatos, caseína, albumina, dióxido de carbono e citratos contribuem para o aumento da acidez.

O valor de encontrado de matéria gorda no extrato seco para o requeijão cremoso encontra-se dentro do padrão estabelecido pela legislação. O conteúdo de gordura influencia o sabor, a textura, a cremosidade, a aparência e a palatabilidade, pois o requeijão constitui sistema complexo composto de proteínas, gordura, água, sais minerais e outros ingredientes.

O valor de proteínas encontrado no requeijão cremoso com inserção de talos de hortaliças está próximo ao valor citado por Fernandes *et al.* (2014) sobre requeijão cremoso com adição de farinha de maracujá com os seguintes valores: 13,23% e 13,21%. Esses teores de proteína estão diretamente relacionados com as características de fusão da massa. Durante a fusão, o aquecimento e a adição de sais fundentes, resultam na peptização da massa, que aumenta a área superficial e a capacidade de retenção de água da proteína, provocando mudança na textura do produto final (Maurer-Rothmann e Scheurer, 2005).

A adição de fibras influenciou significativamente na quantidade carboidratos. Geralmente a quantidade de carboidratos encontrada no requeijão cremoso comum é baixa, sendo de 1 a 2%. No trabalho desenvolvido por Pereira (2013) os valores de carboidratos encontrados no requeijão com adição de fibras foram de 3,8% a 6,1%.

O valor de resíduo mineral fixo foi de 2,4501% tendo bastante influencia a adição de talos. Fernandes *et al.* (2014) encontraram no requeijão com talos, em todas as amostras analisadas valores na faixa de 2,2 a 2,4% de resíduo mineral fixo. O teor de minerais influencia o grau de fusão e derretimento do requeijão: quanto maior o teor de minerais menor será sua capacidade de derretimento (Silva *et al.* 2005).

3.2 Análises microbiológicas

Os índices de coliformes a 35°C e a 45°C estão dentro do limite máximo permitido que é de 100NMP/g (BRASIL, 2001). Nota-se então que o requeijão está apto para o consumo. No trabalho

realizado por Lins *et al.* (2008) de requeijão cremoso também não foi detectada a presença de coliformes a 35°C e a 45°C nas onze amostras.

3.3 Análise sensorial

A partir de ANOVA e teste de Tukey notou-se que não houve diferença significativa entre as amostras a nível de 5% de probabilidade, no entanto foi escolhida a Formulação B para a caracterização devido ter alcançado maior preferência (62%) pelos 60 provadores.

O resultado do teste de aceitação do requeijão cremoso com talos de hortaliças mostrou que 30% dos provadores gostou moderadamente, 27% extremamente, 25% ligeiramente e 18% regularmente, atestando a aceitação do produto.

Com base nos resultados obtidos observou-se que os provadores com certeza consumiriam o requeijão cremoso com talos de hortaliças, sendo que 42% comeriam sempre e 23% comeriam frequentemente. Portanto evidencia-se que o produto seria uma boa alternativa para a indústria de lácteos.

3.4 Análise de rendimento e custo

O requeijão cremoso é um produto lácteo com o rendimento relativamente baixo. Segundo Silva *et al.* (2012) geralmente são utilizados de 8 a 10 litros de leite para preparar 1 quilo de massa, que se transformará em aproximadamente 1,3 a 1,6 quilos de requeijão cremoso. A partir da inserção de talos de hortaliças e condimentos como alho e cebola foi possível aumentar rendimento do requeijão cremoso. Com 9,187 litros de leite obteve-se 1,916 Kg de requeijão. Alcançou-se em média 20,85% de rendimento, assim além de proporcionar características nutricionais e sensoriais melhores ao produto, obteve-se também a um bom rendimento.

O valor necessário para a elaboração de 1 kg de requeijão cremoso foi de R\$ 17,13 e quando se compara com produtos similares tem-se um valor mais baixo e acessível, sendo que possui fibras, um componente diferenciado e não comum aos produtos destas classes.

CONCLUSÕES

Os valores físico químicos encontrados foram satisfatórios e estavam dentro dos padrões da legislação brasileira. O requeijão desenvolvido apontou boa aceitação sensorial e intenção de compra, como também, apresentou boa qualidade microbiológica indicando idoneidade ao consumo. A adição de talos ao requeijão cremoso aumentou o rendimento e o valor nutricional do produto. Verificou-se ainda que, a adição de fibras ao produto é uma boa alternativa para o mercado de produtos inovadores

REFERÊNCIAS:

1. ABIQ. Associações Brasileiras da Indústria do Queijo. Disponível em: <<http://www.abiq.com.br>>, acessada em outubro de 2014.
2. BOSI, M. G. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2008.
3. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 359, de 04 de setembro de 1997. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade do Requeijão ou Requesón. Disponível em: <http://www.engetecno.com.br/port/legislacao/leite_queijo_requeijao.htm>. Acesso em: 14 out. 2015.
4. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 12, de 02 de janeiro de 2001. Regulamento técnico sobre os padrões microbiológicos para alimentos Brasília (DF).
5. BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 62, de 26 de agosto de 2003. Métodos analíticos oficiais para análises microbiológicas para controle de produtos de origem animal e água. Brasília (DF).
6. CHALITA, M.A.N. Informações Econômicas, 2009, 39, 77; FERREIRA, R.C; FARIA, F.O; SANTOS, G.G. Anuário da produção de iniciação científica discente, 2010, 14, 32; GOMES, R.G; PENNA, A.L.B. Bol. CEPPA, 2010, 28, 289; GOULART, R.M.M. Integração, 2008, 54, 285; NASCIMENTO, M.R.F.; WANG, S.H.; NASCIMENTO, K.O. Alim. Nutr., 2009, 20, 25. PERRY, K.S.P. Quím.

- Nova, 2004, 27, 293. SILVA. A. T.; VAN DENDER, A. G. F.; MELLO, F. M. Rev. Inst. laticínios *Cândido Tostes.*, 2005, 60, 414.
7. Dutcosky, S.D. Análise sensorial de alimentos. 2th., Curitiba: Champagnat, 2007.
 8. FERNANDES, A. Anais do 8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica. São Paulo. Brasil, 2014.
 9. Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para a análise de alimentos 3th, São Paulo, 2008.
 10. LINS, L.G. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Paulista, Brasil, 2008.
 11. MAURER-ROTHMANN, A.; SCHEURER, G. Estabilização dos sistemas proteicos do leite. Landerburg: BK Giulini, 2005.
 12. TACO. Tabela brasileira de composição de alimentos (TACO). 4 th. Campinas: Brasil, 2011.
 13. PEREIRA, F.C. Dissertação de Mestrado, Instituto Federal do Triângulo Mineiro, Brasil, 2013.
 14. PRENTICE, J. H. Dairy rheology: a concise guide. Cambridge: VCH, 1992.
 15. SANTOS, A. L. C. Monografia de Especialização, Universidade Federal do Pará, Brasil, 1999.
 16. SILVA, G.; SILVA, A.M.A.D; FERREIRA, M.P.B Catalogo EDUFRPE, Brasil, 2012.



PERCEÇÃO DO PROCESSO DE EDUCAÇÃO AMBIENTAL E DA PRODUÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS POR ALUNOS DO ENSINO FUNDAMENTAL



PERCEPTION OF ENVIRONMENTAL EDUCATION PROCESS AND PRODUCTION OF SOLID WASTE FOR ELEMENTARY SCHOOL STUDENTS

COSTA, Camila de Carvalho; ROCHA, José Roberto Caetano da*

Universidade Estadual do Paraná (UNESPAR) - Campus Paranaguá, Colegiado de Ciências Biológicas, Rua Comendador Correa Junior, 117, CEP 83.203-560, Paranaguá – PR, Brasil
(fone: +55 41 3423 3644; fax: +55 41 3423 1611)

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

January 2017; received in revised form 02 March 2017; accepted 10 March 2017

RESUMO

Nesse estudo avaliou-se o conhecimento que estudantes do ensino fundamental têm sobre o meio ambiente e sobre o processo de separação dos resíduos sólidos produzidos diariamente em suas residências. Esta pesquisa foi realizada com alunos dos 7º, 8º e 9º anos de uma escola estadual localizada no município de Paranaguá, PR. Nele ponderou-se sobre algumas medidas preventivas que possam amenizar o problema ocasionado pelo descarte inadequado desses materiais e se eles conseguem observar algum valor econômico nos resíduos sólidos produzidos. Assim no mesmo se teve como principais objetivos o questionamento sobre a quantidade de resíduos sólidos produzidos em seus lares. Avaliar se as pessoas realizam a separação seletiva dos mesmos. Além de quantificar e conhecer a destinação final dos resíduos sólidos produzidos diariamente por eles. Através da metodologia utilizada se percebeu que mesmo o questionário sendo aplicado em séries diferentes do ensino fundamental as respostas apresentadas demonstraram pouca variação de uma turma para outra. Portanto mesmo em séries subsequentes se percebe que ocorreu pouca interiorização dos conteúdos ambientais apresentados. Esse fato demonstra ainda que o processo cultural suplanta o processo ensino-aprendizagem, visto que as atitudes dos alunos contradizem o discurso que eles adquiriram em sala de aula.

Palavras-chave: Meio ambiente; processo ensino-aprendizado; contextualização; resíduos sólidos.

ABSTRACT

In this study evaluated the knowledge that elementary school students have about the environment and about the process of separating the solid waste produced daily in their homes. This research was carried out with students of the 7th, 8th and 9th years of a state school located in the city of Paranaguá, PR. In it we considered some preventive measures that could alleviate the problem caused by the inadequate disposal of these materials and if they can observe some economic value in the solid waste produced. Thus, the main objectives were the questioning about the amount of solid waste produced in their homes. Evaluate if people perform the selective separation of the same. In addition to quantify and know the final destination of solid waste produced daily by them. Through the methodology used it was noticed that even the questionnaire being applied in different series of elementary school the answers presented showed little variation from one class to another. Therefore even in subsequent series it is noticed that there was little internalization of the presented environmental contents. This fact also demonstrates that the cultural process supplants the teaching-learning process, since the students' attitudes contradict the discourse they have acquired in the classroom.

Keywords: Environment; teaching-learning process; contextualization; solid waste.

INTRODUÇÃO

O homem necessita de recursos naturais para produzir bens e serviços que lhe são úteis, sendo que os rejeitos de materiais e energia que não são utilizados no processo de extração retornam ao meio ambiente sem qualquer tratamento ou preocupação dos problemas ambientais ocasionados. Este fato acontecia de forma sistemática e contundente em todos os processos extrativistas, porém, ao longo da história, pesquisadores perceberam os graves problemas ambientais ocasionados por essa prática. E para reverter esses problemas refletiram criticamente sobre a relação entre ciência, tecnologia e sociedade e assim resgatou-se o papel da Educação Ambiental (SANTOS, 2007).

No Brasil, sobre o tema "Educação Ambiental" algumas leis foram promulgadas ao longo de sua história republicana. Porém a necessidade efetiva de legislação específica sobre Educação Ambiental surgiu com a Constituição Federal de 1988. Nela existem nove artigos (5, 20, 23, 24, 129, 170, 174, 216 e 225) que apresentam dispositivos referentes ao meio ambiente. Sendo que nos mesmos se discute as competências e as responsabilidades da União, dos Estados, dos Municípios e do Distrito Federal no tocante a preservação da natureza (BRASIL, 2012a).

A Lei de Diretrizes e Bases da Educação Brasileira, 9.394 de 1996, que deveria ter instrumentos relacionados a essa forma de ensino, não cita nenhum item específico sobre o tema de Educação Ambiental. Esse tema é tratado de forma menos contundente, porém bastante eficaz, quando considera a compreensão do ambiente natural na formação básica do cidadão naquele período escolar denominado de Ensino Fundamental no Brasil (MORADILLO e OKI, 2004).

A partir desse enfoque, outro fato importante que aconteceu foi a inclusão do Meio Ambiente como argumento contextualizador e motivador no processo ensino-aprendizagem. Esses conceitos são discutidos de forma incisiva nos Parâmetros Curriculares Nacionais do Ensino Fundamental de 1997. Nele a questão ambiental é considerada como um fato cada vez mais urgente e importante para a sociedade, pois o futuro da humanidade depende da relação

estabelecida entre a natureza e o uso pelo homem dos recursos naturais disponíveis. Por estas razões, verificou-se a importância e a necessidade de se incluir a temática do Meio Ambiente como tema dos currículos escolares, permeando toda prática educacional e não somente uma disciplina ou um núcleo comum (BRASIL, 1997).

Posteriormente, com a promulgação da lei 9.795 de abril de 1999 instituiu-se a Política Nacional de Educação Ambiental no Brasil. Assim o primeiro artigo dessa lei direcionou-se para os possíveis fatores positivos que a mesma produziria, ou seja, acreditava-se que com a implantação da mesma haveria a construção de valores sociais, conhecimentos, habilidades, atitudes e competências voltadas para a conservação do meio ambiente, assim esse bem que é considerado de uso comum do povo, e essencial à sadia qualidade de vida e de sua sustentabilidade.

Já no segundo artigo da mesma lei definiu-se o escopo e a abrangência que essa lei atingirá, ou seja, a

"educação ambiental será um componente essencial e permanente da educação nacional, devendo estar presente, de forma articulada, em todos os níveis e modalidades do processo educativo brasileiro, em caráter formal e não formal" (BRASIL, 1999).

Para fechar esse ciclo inicial o Plano Nacional de Educação – PNE (2001-2010) aprovado pelo Congresso Nacional (Lei 10.172/2001), além de cumprir uma determinação da LDBEN em seu art.87, fixou diretrizes, objetivos e metas para o período de 10 anos, garantindo assim a coerência nas prioridades educacionais para este período. Nos objetivos e metas para o ensino fundamental e ensino médio, o PNE definiu-se que:

"A Educação Ambiental, será tratada como tema transversal, e a mesma será desenvolvida como uma prática educativa integrada, contínua e permanente em conformidade com a Lei n.º 9795/99" (BRASIL, 2001).

Este plano discutido com todos os setores da sociedade envolvidos na educação representou um avanço da questão ambiental no

universo da educação.

Para evitar o equívoco inicial na LDB 9394 em 2012 o Art. 29 da Lei Nº 12.608 estabelece que as diretrizes e bases da educação nacional, passa a vigorar acrescido do seguinte § 7º "Os currículos do ensino fundamental e médio devem incluir os princípios da proteção e defesa civil e a educação ambiental de forma integrada aos conteúdos obrigatórios." (BRASIL, 2012b)

Para tanto, o processo de Educação Ambiental hoje deve ter conteúdo e aprendizado, motivo e motivação, parâmetro e norma. Esse processo necessita ir além dos conteúdos pedagógicos, deve interagir com o ser humano de forma que a troca seja uma retroalimentação positiva para ambos. Portanto os educadores ambientais devem ser pessoas apaixonadas pelo que fazem. E, para que o respeito seja o primeiro sentimento motivador das ações, se torna necessário que a escola mude suas regras para se fazer educação ambiental de uma forma mais humana (CARVALHO, 2006).

Alguns pesquisadores entendem que a escola é um espaço privilegiado para estabelecer conexões e obter informações. Neste espaço pode-se criar condições e alternativas que estimulem os alunos a terem concepções e posturas de diferentes vertentes filosóficas. E com elas torná-los cientes de suas responsabilidades e, principalmente, se perceberem como integrantes do meio ambiente. Não esquecendo do fato, de que a educação formal continua um importante espaço para o desenvolvimento de valores e atitudes comprometidas com a sustentabilidade ambiental e social (CUBA, 2010).

Dias (2004) é mais enfático quando indica que a Educação Ambiental na escola não deve ser apenas conservacionista. Não deve ser aquela educação cujos ensinamentos conduzem somente ao uso racional dos recursos naturais e à manutenção de um nível ótimo de produtividade dos ecossistemas naturais ou gerenciados pelo homem. Mas deve ser aquela educação voltada para o meio ambiente que implica em uma profunda mudança de valores, e em uma nova visão de mundo, o que ultrapassa bastante o estado conservacionista. Não somente conservar, mas antes prever e rever a necessidade e uso dos recursos naturais (BOMFIM, 2013).

Percebe-se ainda que a quantidade e o

destino dos resíduos produzidos nas casas dos estudantes, na maioria das vezes, não entram na pauta das discussões, seja no âmbito familiar, escolar e comunitário. As pessoas querem se ver livres do resíduo produzido e acumulado, porém as mesmas não têm e não querem ter a mínima ideia de onde e de que forma esses resíduos sólidos são descartados e/ou depositados. Muito menos conseguem diferenciar entre o que é um aterro sanitário e um lixão, bem como o tipo de destino físico existente em sua cidade.

Nesse sentido se torna importante que após o longo período de sua promulgação até os dias atuais se avalie o nível de abrangência que realmente foi atingido com a documentação relativa à Educação Ambiental (BRASIL 2010). Se os cidadãos que estão sendo formados no Ensino Básico realmente estão construindo valores sociais e socioambientais que garantam a qualidade de vida das gerações futuras. Inclusive verificar se os mesmos adquiriram habilidades, atitudes e competências voltadas para a conservação do ambiente onde vivem como preconizados nos documentos legislativos produzidos.

METODOLOGIA:

Esta pesquisa foi realizada com noventa alunos das três últimas séries do ciclo II do ensino fundamental localizada no município de Paranaguá, PR. Os alunos têm entre onze e quinze anos de idade, portanto já se percebe que alguns ultrapassaram a idade cronológica desejável para essa fase escolar. Para tanto, aplicou-se um questionário de múltipla escolha, visando observar o conhecimento dos alunos em relação aos aspectos socioambientais da cidade de Paranaguá em relação a produção e destinação dos resíduos sólidos. Durante a discussão sempre relacionou-se esses resíduos ao lixo sólido produzido. As questões versavam principalmente em relação a quantidade de resíduo sólido produzido por habitante e a destinação do mesmo. Bem como a avaliação das pessoas responsáveis por cada uma dessas etapas. Eram avaliadas ainda a questão do processo de reciclagem e de reuso desses materiais.

Na Tabela 1, apresentada nos anexo, é possível observar o teor das questões que foram dirigidas a esses alunos, visando principalmente identificar a quantidade de pessoas avaliadas,

bem como determinar a quantidade aproximada de resíduo sólido produzido por esse grupo de pessoas. Outro fator importante avaliado foi verificar se essas pessoas optam principalmente por diminuir a quantidade de resíduos produzidos ou se optam por reciclar o mesmo.

Nesse questionário prezou-se para que os alunos pesquisados ficassem anônimos e assim eles respondessem de forma mais livre e sincera cada uma das questões.

Ao final do processo, abriu-se para discussão para que fosse melhor detalhado cada uma das respostas. E assim se percebeu algumas incoerências que será relatada a seguir.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

De acordo com a Tabela 2, apresentada em anexo, é possível comparar o número de respostas que os alunos indicaram para cada um dos questionamentos indicados no questionário que foi apresentado na Tabela 1.

Ao avaliar as respostas da primeira questão proposta, é possível perceber que a maioria dos alunos se diz preocupada com o meio ambiente. Principalmente os alunos do 9º ano, no qual todos foram incisivos em responder que sim. Talvez devido a idade cronológica dos mesmos, ou ainda devido ao fato de que os conceitos ambientais permeiam os conteúdos programáticos nas diferentes disciplinas que os mesmos tiveram até aqui.

As respostas da pergunta sobre o destino final dos resíduos sólidos da cidade mostraram que esses alunos têm pouca ou quase nenhuma informação sobre o fato, visto que em torno de 50% deles responderam que não sabem sobre a destinação final dos resíduos. Avaliando especificamente as respostas dos alunos dos 7º e 8º anos se percebeu, durante as discussões, que parte dos 40% que responderam sim, apresentavam dúvidas sobre o destino final desses resíduos. Durante as discussões com os alunos do 9º ano se observou que alguns conhecem plenamente que em Paranaguá, os resíduos sólidos são depositados em um lixão. Fato esse que é extremamente questionável devido a vários fatores entre eles, proliferação de pragas e contaminação de recursos hídricos (TOZONI-REIS, 2002). Estas informações são facilmente verificadas avaliando os gráficos da Figura 1 em que estão representados os

resultados da questão sobre o conhecimento do destino dos resíduos sólidos produzidos na cidade.

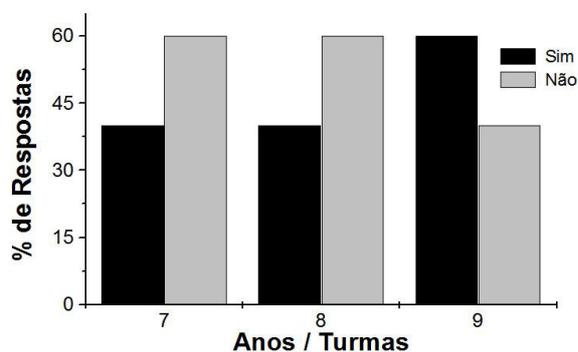


Figura 1: Respostas que os estudantes dos 7º, 8º e 9º anos do Ciclo II do Ensino Fundamental apresentaram para a segunda questão do questionário.

Sobre a preocupação da família e dos vizinhos com a produção e o destino dos resíduos sólidos se percebeu que os alunos do 7º ano, que em média são os mais jovens, se mostraram mais otimistas com essa preocupação, pois consideram que seus familiares e vizinhos são preocupados com a destinação desses resíduos apesar de não saberem o local onde os resíduos são depositados. Já os alunos dos 8º e 9º anos se mostraram mais céticos em relação a esse fato, visto que esses percebem a quantidade de resíduo que é descartada pelas ruas da cidade.

Avaliando as respostas da maioria dos alunos que estão indicadas na Figura 2, se percebe que os mesmos não auxiliam na separação dos resíduos produzidos em suas residências. Esse fato é mais intenso com os alunos dos 8º e 9º anos. Provavelmente devido ao fato de que em Paranaguá não existem programas específicos de separação e reciclagem desses materiais. Todo o processo ocorre devido a catadores que recolhem e comercializam os materiais sólidos que tem maior valor financeiro agregado. Os estudantes do 7º ano se mostraram mais habituados a separar esses materiais e demonstram estar mais engajados, provavelmente para auxiliar os catadores que passam em suas ruas arrecadando esses materiais para comercialização.

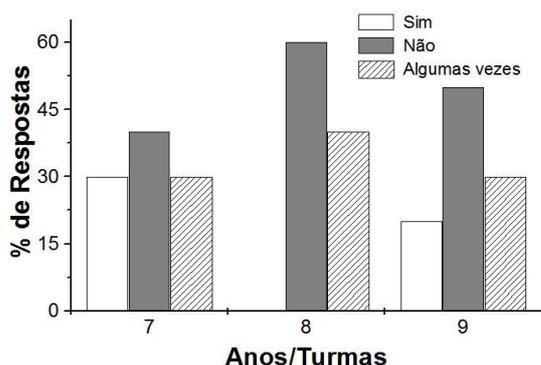


Figura 2: Respostas que os estudantes dos 7º, 8º e 9º anos do Ciclo II do Ensino Fundamental apresentaram para a quarta questão do questionário.

Na quinta questão avaliou-se quais seriam as pessoas que realizavam o processo de reciclagem de resíduos sólidos. A maioria dos alunos do 7º ano entende que esse processo somente é realizado pelos catadores, visto que 80% consideram essas as únicas pessoas que encaminham esses materiais para a indústria. Entendendo assim que esse processo somente acontece a partir desse momento, ou seja, a partir do momento em que essas pessoas retiram certos materiais com os quais conseguem algum lucro. Já os alunos dos 8º e 9º anos entendem que esse processo é iniciado por todas as pessoas e não somente pelos catadores, portanto entre os 7º e 8º anos foi introduzido algum conceito que permite aos alunos perceber que o processo de reciclagem é um processo de cidadania que deve ser iniciado dentro de suas próprias residências e assim reduzindo a contaminação ambiental (JACOBI, 2003).

Em torno de 75% dos estudantes avaliados nesse estudo indicam que se preocupam em reduzir a produção dos resíduos sólidos, porém durante o processo de discussão aberta, a maioria deles não consegue explicar de que forma os mesmos conseguiriam realizar esse processo. Durante a abertura de discussão se percebeu que alguns alunos do 8º ano e 9º ano são incisivos em afirmar que não se preocupam em reduzir esse tipo de resíduos, demonstrando assim que eles não foram atingidos pelo processo de Educação Ambiental que está presente, ou seja, o processo de Educação Ambiental produzido no Brasil ainda não é eficaz e muito menos suficiente para produzir nesses estudantes ações que os tornem

cidadãos conscientes com os problemas socioambientais ocasionados pelo descarte incorreto dos resíduos sólidos (GONZÁLEZ-GAUDIANO, LORENZETTI, 2009; OLIVEIRA, OBARA, RODRIGUES, 2007).

Ao avaliar a questão sobre o processo de reutilização de resíduos sólidos 80% dos alunos do 8º ano indicaram que não reutilizavam os materiais que eles compram. Assim os poucos que responderam que reutilizam não conseguiram, durante o processo de discussão, expressar o que e como reutilizam esses materiais. Já os alunos dos 7º e 9º anos se mostraram mais divididos em suas respostas, porém da mesma forma que os alunos do 8º ano, também não conseguiam expressar como e o que eles conseguem reutilizar. Assim, avaliando as suas respostas, se observa que os alunos que indicaram que reutilização os materiais adquiridos conseguem assimilar alguns conceitos ambientais, porém eles apresentam dificuldades em por em prática os mesmos.

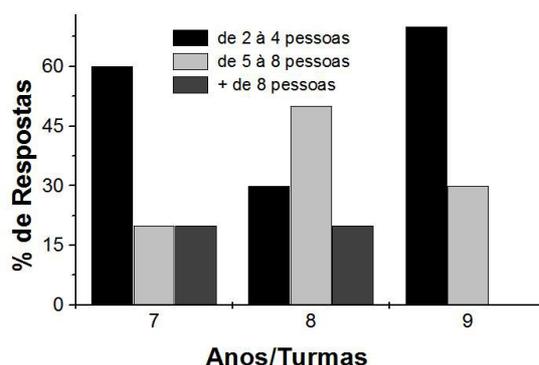


Figura 3: Respostas que os estudantes dos 7º, 8º e 9º anos do Ciclo II do Ensino Fundamental apresentaram para a oitava questão do questionário.

Na questão seguinte foi possível estimar a população envolvida direta e indiretamente nesse estudo. A princípio consideraram-se somente os 90 estudantes, mas durante suas respostas os estudantes envolveram também os seus familiares na produção de resíduos e essa população foi estimada em 354 a 540 pessoas. Para se obter esses valores foram avaliadas as informações da Tabela 2 e também da Figura 3. Obviamente é uma pequena população estatística quando, avaliados os dados produzidos pelo IBGE que estima a população de Paranaguá em 01 de julho de 2015 em 150.660 habitantes (IBGE, 2015). Portanto os valores

desse estudo serão entre 0,23 a 0,36% da população da cidade de Paranaguá, PR.

Outro dado estatístico importante obtido foi referente a quantidade de resíduos sólidos produzidos por essa população. Os dados da Figura 4 foram obtidos em números de sacolas de supermercados por dia produzidos de resíduos sólidos. Esses dados foram convertidos em Kg para relacioná-los com parâmetros da literatura. Com os dados apresentados na Tabela 2 e na Figura 4 foi possível estimar que essa população produziu 792 Kg/dia de resíduos sólidos.

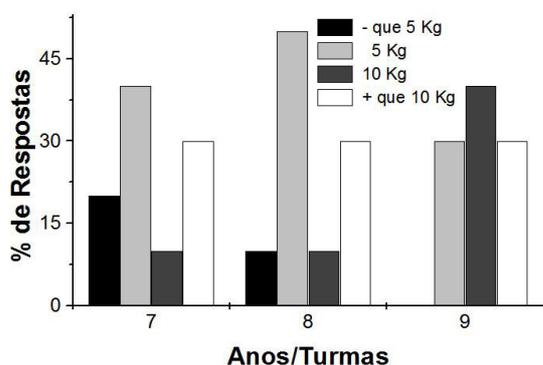


Figura 4: Respostas que os estudantes dos 7º, 8º e 9º anos do Ciclo II do Ensino Fundamental apresentaram para a nona questão do questionário.

Portanto quando se determina a produção diária de resíduos sólidos dessa população em estudo, verifica-se que os valores vão de 1,47 a 2,24Kg de resíduos sólidos/hab.dia. Verifica-se ainda que o valor médio então seja de 1,86Kg de resíduos/hab.dia. Esse valor é muito superior aquele preconizado e obtido de 1,21Kg/hab.dia (ABRELPE, 2014) na região sudeste do Brasil no ano de 2014. Já quando se compara com os valores do mesmo período na região sul a diferença é muito maior, visto que a média de resíduo é de 0,73Kg/hab.dia. Revelando assim que os hábitos de consumo e descarte dos moradores dessa cidade, ainda não refletiram as políticas implementadas para reduzir o volume de resíduos (ABRELPE, 2013).

Na penúltima questão se avaliou as possíveis formas de diminuir a quantidade de resíduos sólidos que são produzidos em cada residência, sendo que os resultados obtidos são

visíveis na Figura 5. Das opções indicadas percebe-se que 80% dos alunos dos 7º e 9º anos, bem como 100% dos alunos do 8º ano consideram que o processo de redução dos resíduos é eficaz quando se reutiliza e se recicla os mesmos, portanto se percebe aí uma visão conservacionista (SAUVE, 2008). É preocupante observar que ainda 20% dos alunos do 7º ano entendem que não é possível reduzir a produção desses resíduos. Embora seja tranquilizador perceber que 20% dos alunos pesquisados do 9º ano conseguem visualizar que é importante diminuir a quantidade de resíduos, comprando menos, ou seja, eles têm uma visão sustentável em relação ao meio ambiente. Adquirir somente aquilo que realmente é necessário, eliminando assim todo tipo de desperdício que está ligado a corrente de sustentabilidade (SAUVE, 2008)

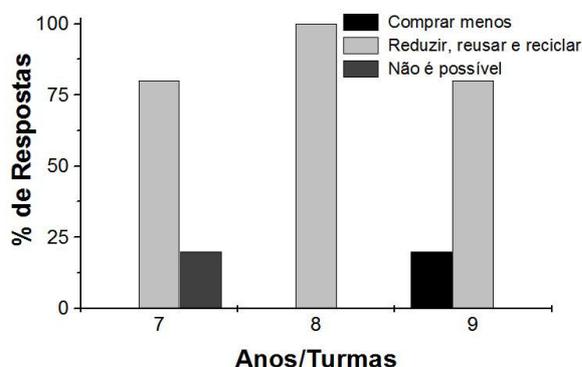


Figura 5: Respostas que os estudantes dos 7º, 8º e 9º anos do Ciclo II do Ensino Fundamental apresentaram para a décima questão do questionário.

Na última questão se verificaram quais seriam as pessoas que poderiam separar os resíduos sólidos, bem como o local aonde esses resíduos poderiam ser separados. A grande maioria dos alunos dos 8º e 9º anos entende que esse processo pode ser iniciado por qualquer pessoa e em todos os lugares. Uma pequena minoria dos alunos destas séries acredita que esse processo deve ser realizado em sua totalidade por empresas de reciclagem. Já os alunos do 7º ano foram mais divididos em suas respostas. Em torno de 50% acreditam que o processo deve ser realizado em sua totalidade nas empresas de reciclagem, da mesma forma que 100% e 75% dos 8º e 9º anos, respectivamente. Mas é preocupante como uma pequena percentagem ainda acredita que esse processo deve acontecer nos "lixões". Talvez

esses sejam alunos que vivem próximos ao "Lixão de Paranaguá", ou ainda, eles ou seus familiares sobrevivem da retirada dos materiais desse local.

Durante o processo de discussão, os alunos também indicaram por quais motivos é necessário se preocupar com a produção de resíduos sólidos. Entre os motivos os principais fatores foram: cuidar do meio ambiente, da cidade onde eles vivem, visto que, esta faz parte do meio ambiente e minimizar os odores desagradáveis e a proliferação de pragas e doenças endêmicas.

Normalmente espera-se que os conteúdos conceituais que auxiliam na construção ativa de capacidades intelectuais para operar símbolos, imagens, ideias e representações que permitam organizar as realidades, sejam importantes para os conteúdos procedimentais. Sendo que estes últimos auxiliam os alunos na construção de instrumentos para analisar, por si só, os resultados que eles obtêm, bem como perceber os processos que colocam em ação para atingir suas metas. Desta forma os conteúdos atitudinais estão relacionados com a formação de atitudes e valores em relação à informação recebida, visando a intervenção do aluno em sua realidade.

Um dos principais fatos relacionados a esses resultados é que na cidade, além dos depósitos de resíduos serem em "Lixões" a população tem como hábito descartar todos os materiais indesejáveis no meio fio de ruas, bem como em áreas onde não existem residências. Proliferando assim pragas, doenças e todo tipo de contaminação ambiental. Atualmente parte dos resíduos produzidos pela população local é encaminhada para um aterro sanitário, porém esta quantidade de resíduos é aquém daquela desejável.

Essa informação é corroborada pela quantidade de resíduos sólidos que são produzidos por habitante quando são avaliados os resultados desse estudo. Esses números são extremamente altos quando comparados com valores médios do país e do mundo. A média de resíduos produzidos e verificados nesse estudo foi de 1,86Kg/hab.dia enquanto que a média de resíduos produzidos em cidades com alto índice populacional é de 1,20kg/hab.dia. Portanto a população avaliada produz valores 55% maiores do que a média indicada.

Outro fator importante que foi discutido

diz respeito a forma de entendimento de conceitos ambientais. A maioria dos alunos que participaram desse estudo apresenta um discurso ambiental conservacionista, porém não apresentaram as mesmas atitudes. Embora se esperasse que eles tivessem tanto o discurso como a atitude de ambientalistas sustentáveis. Já a minoria não apresenta nenhuma atitude ambientalista.

Para que todos esses conceitos, discursos e atitudes sejam realmente assimilados deve se levar um tempo muito maior do que aquele recomendável, pois os estudantes não costumam separar os resíduos produzidos em suas casas. Apresentam um histórico de exemplos negativos de descarte de resíduos por parte dos cidadãos com mais tempo de vida. É possível questionar e realizar cobrança inclusive das escolas que esses alunos frequentam, mas seria extremamente simplório considerar a escola como única culpada desse processo. Desta forma novos trabalhos sobre o meio ambiente devem ser incentivados, principalmente aqueles que envolvam não somente os alunos mas também as suas famílias e a comunidade. Bem como realizar parcerias com outras Secretarias do Município de Paranaguá. Devendo ser um trabalho conjunto, longo e intensivo que faça com que essa realidade caótica pare de existir nesse município.

CONCLUSÕES:

Com este estudo foi possível concluir que os alunos dos 7º, 8º e 9º anos do Ciclo II do Ensino Fundamental da escola localizada no município de Paranaguá, PR, afirmam que estão preocupados com o meio ambiente. Porém, as atitudes não são condizentes com o discurso, visto que a maioria não sabe o local em que esses resíduos, produzidos diariamente por eles, são descartados. Essa discrepância entre o discurso e as atitudes talvez esteja relacionada com o fato de que os alunos conhecem e assimilam os conceitos e fala que lhes são passados, porém ainda não interiorizaram os mesmos. Conhecem o discurso, porém ainda não conseguem transformar o discurso em atitudes.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem aos alunos,

professores, funcionários e direção da escola estadual onde a pesquisa foi realizada pela colaboração durante esse trabalho.

REFERÊNCIAS:

1. ABRELPE, Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2013. São Paulo: Associação de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), 2013, 114p.
2. ABRELPE, Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2014. São Paulo: Associação de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), 2014, 40p.
3. Bomfim, A. M. Revista Brasileira de Pesquisa em Educação em Ciências. 2013, 12, 67.
4. Brasil. Legislação Brasileira sobre o Meio Ambiente: Série Legislação nº 45. 2ª Ed. Brasília, DF: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2010, 967p.
5. Brasil. PCNs Secretaria de Educação Fundamental. Parâmetros curriculares nacionais: meio ambiente, saúde, Vol. 9, Secretaria de Educação Fundamental, Brasília: 1997, 128p.
6. Brasil. Constituição da República Federativa do Brasil. 35ª Ed. Brasília, DF: Senado, 2012a.
7. Brasil. Lei Nº 9.795. Dispõe sobre a educação ambiental, institui a Política Nacional de Educação Ambiental e dá outras providências. Brasília, DF: Câmara, 1999.
8. Brasil. Lei Nº 10.172. Aprova o Plano Nacional de Educação e dá outras providências. Brasília, DF: Câmara, 2001.
9. Brasil. Lei Nº 12.608. Institui a Política Nacional de Proteção e Defesa Civil PNPDEC; dispõe sobre o Sistema Nacional de Proteção e Defesa Civil SINPDEC e o Conselho Nacional de Proteção e Defesa Civil CONPDEC; autoriza a criação de sistema de informações e monitoramento de desastres; altera as Leis nos 12.340, de 10 de dezembro de 2010, 10.257, de 10 de julho de 2001, 6.766, de 19 de dezembro de 1979, 8.239, de 4 de outubro de 1991, e 9.394, de 20 de dezembro de 1996; e dá outras providências. Brasília, DF: Câmara, 2012b.
10. Carvalho, I. C. M. Educação ambiental: a formação do sujeito ecológico. 6ª edição. Cortez: São Paulo, 2014.
11. Cuba, M. A. Revista Educação, Cultura e Comunicação. 2010, 1, 23.
12. Dias, S, G. F. Educação ambiental: princípios e práticas. 9ª edição. Gaia: São Paulo, 2004.
13. González-Gaudiano, E.; Lorenzetti, L. Educação em Revista. 2009, 25,191.
14. http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2015/estimativa_dou.shtm. Acessada em Janeiro de 2016.
15. Jacobi, P. Cadernos de Pesquisa, 2003, 118, 189.
16. Moradillo, E. F.; Oki, M. C. M. Química Nova, 2004, 27, 332.
17. Oliveira, A. L.; Obara, A. T.; Rodrigues, M. A. Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias. 2007, 6, 471.
18. Santos, W. L. P. Ciência & Ensino, 2007, 1.
19. Sauve, L. Uma Cartografia das Correntes em Educação Ambiental. In: Sato, M; Carvalho, I. C. M. (Orgs.). Educação Ambiental: Pesquisa e Desafios. Artmed: Porto Alegre, 2008.
20. Tozoni-Reis, M. F. C. Ciência & Ensino, 2002, 8, 83.

Tabela 1: Questionário realizado para avaliar o conhecimento, que os estudantes dos 7º, 8º e 9º anos do Ciclo II do Ensino Fundamental tem sobre o meio ambiente e sobre a separação dos resíduos sólidos produzidos diariamente em suas residências.

QUESTÕES	Idade:	Série:
1) Você se preocupa com o meio ambiente? () sim () não () algumas vezes		
2) Você sabe aonde vai parar o resíduo sólido produzido em sua casa? () sim () não		
3) No bairro onde você mora as pessoas se preocupam com o resíduo sólido produzido? () sim () não () algumas vezes		
4) Em sua casa o resíduo sólido é separado? () sim () não () algumas vezes		
5) Você sabe quem pode reciclar os resíduos sólidos? () catadores () não dá para reciclar () todas as pessoas		
6) Você se preocupa em reduzir o resíduo sólido produzido em sua casa? () sim () não () algumas vezes		
7) Você reutiliza alguma coisa que compra? () sim () não () algumas vezes		
8) Quantas pessoas moram em sua casa? () de 2 à 4 () de 5 à 8 () mais de 8		
9) Qual é o volume de resíduo sólido produzido em sua casa por dia? () menos do que 10 L () 10 L () 20 L () mais do que 20 L		
10) Como diminuir a quantidade de resíduos sólidos produzida em casa? () comprando menos () reduzindo, reutilizando e reciclando () não é possível		
11) Em que local se pode realizar a separação dos resíduos sólidos? () no lixão () nas empresas de reciclagem () em todos os lugares		

Tabela 2: Número de respostas obtido no questionário realizado e apresentado na Tabela 1.

Questões	7º ANO	8º ANO	9º ANO
1	(24) sim (0) não (6) às vezes	(21) sim (0) não (9) às vezes	(30) sim (0) não (0) às vezes
2	(12) sim (18) não	(12) sim (18) não	(18) sim (12) não
3	(15) sim (0) não (15) às vezes	(9) sim (9) não (12) às vezes	(6) sim (12) não (12) às vezes
4	(9) sim (12) não (9) às vezes	(0) sim (18) não (12) às vezes	(6) sim (15) não (9) às vezes
5	(24) catadores (0) não dá para reciclar (6) todas as pessoas	(6) catadores (0) não dá para reciclar (24) todas as pessoas	(6) catadores (3) não dá para reciclar (21) todas as pessoas
6	(24) sim (6) não (0) às vezes	(18) sim (9) não (3) às vezes	(18) sim (6) não (6) às vezes
7	(12) sim (12) não (6) às vezes	(6) sim (24) não (0) às vezes	(15) sim (12) não (3) às vezes
8	(18) de 2 à 4 (6) de 5 à 8 (6) mais de 8	(9) de 2 à 4 (15) de 5 à 8 (6) mais de 8	(21) de 2 à 4 (9) de 5 à 8 (0) mais de 8
9	(6) menos do que 10 L (12) 10 L (3) 20 L (9) mais do que 20 L	(3) menos do que 10 L (15) 10 L (3) 20 L (9) mais do que 20 L	(0) menos do que 10 L (9) 10 L (12) 20 L (9) mais do que 20 L
10	(0) comprando menos (24) reduzindo, reutilizando e reciclando (6) não é possível	(0) comprando menos (30) reduzindo, reutilizando e reciclando (0) não é possível	(6) comprando menos (24) reduzindo, reutilizando e reciclando (0) não é possível
11	(3) no lixão (15) nas empresas de reciclagem (12) em todos os lugares	(0) no lixão (6) nas empresas de reciclagem (24) em todos os lugares	(3) no lixão (6) nas empresas de reciclagem (21) em todos os lugares



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SAL DE TRANSFERÊNCIA DE PRÓTON DE ÁCIDO MALÔNICO 1:1 COM *P*-CLOROANILINA

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE 1:1 PROTON TRANSFER SALT OF MALONIC ACID WITH *P*-CHLOROANILINE

DELGADO, Gerzon E.^{1*}; BELANDRIA, Lusbelly¹; MORA, Asiloé J.¹; BRUNO-COLMENÁREZ, Julia²; MARROQUÍN, Gustavo³

¹Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela. (phone: +58 274 2401394; fax: +58 274 2401286)

²Centro de Investigación Tecnología de Materiales y Ambiente, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Maracaibo, Venezuela. (phone: +58-426-481766858)

³Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte, México DF, México. (phone: +52-55-2829141)

* Corresponding author
e-mail: gerzon@ula.ve

Received 14 January 2017; received in revised form 22 February 2017; accepted 25 February 2017

RESUMO

O design de cristais multicomponentes oferece um meio para modificar as propriedades físico-químicas dos cristais sem alterar as propriedades químicas de uma molécula particular. Neste estudo, um cristal multicomponente, o sal de ácido malônico com *p*-cloroanilina, foi sintetizado e estruturalmente caracterizado. O referido composto foi preparado por moagem em gral de ágata e sua estrutura foi estudada pelo pó e por difração de raios-X de um cristal individual. Este composto cristaliza no sistema monoclinico com o grupo espacial $P2_1/c$, $Z = 4$ e parâmetros da célula unitária $a = 12.9776(7)\text{Å}$, $b = 9.2308(5)\text{Å}$, $c = 8.5170(5)\text{Å}$, $\beta = 93.474(3)^\circ$. O composto multicomponente, semi-malonato de *p*-cloroanilínio, pode ser descrito como um conjunto iônico assistido por ligações de hidrogênio estabelecidas entre cátions de *p*-cloroanilínio e ânions de semi-malonato. A estrutura molecular e a embalagem de cristal são estabilizadas principalmente por interações intermoleculares O-H \cdots O e N-H \cdots O de ligações de hidrogênio. As moléculas formam uma montagem supramolecular com uma rede tridimensional ligada ao hidrogênio ao longo do plano *ca*.

Palavras-chave: Cristal multicomponente, cristalografia de raios-X, ligação de hidrogênio

ABSTRACT

The design of multicomponent crystals offers a means to modify the physicochemical properties of crystals without altering the chemical properties of a particular molecule. In this study, a multicomponent crystal, the salt of malonic acid with *p*-chloroaniline, was synthesized and structurally characterized. The title compound was prepared by grinding in an agate mortar, and its structure was studied by powder and single-crystal X-ray diffraction. This compound crystallize in the monoclinic system with space group $P2_1/c$, $Z=4$, and unit cell parameters $a = 12.9776(7)\text{Å}$, $b = 9.2308(5)\text{Å}$, $c = 8.5170(5)\text{Å}$, $\beta = 93.474(3)^\circ$. The multicomponent compound, *p*-chloroanilinium semi-malonate, can be described as an ionic ensemble assisted by hydrogen bonds established between *p*-chloroanilinium cations and semi-malonate anions. The molecular structure and crystal packing are stabilized mainly by intermolecular O--H \cdots O and N--H \cdots O hydrogen bonds interactions. The molecules construct a supramolecular assembly with a two-dimensional hydrogen bonded network along the *ca* plane.

Keywords: Multicomponent crystal, X-ray crystal structure, hydrogen bonding

INTRODUCTION

The design of multicomponent crystals provides a means to modify physicochemical properties of crystals without changing the chemical properties of the molecule of interest. This is particularly useful in the case of pharmaceutical co-crystals, which plays a significant role in the development of new drugs mainly due to the fact that an active pharmaceutical ingredient (API) can be crystallized with different conformers improving their physical and chemical properties (Desiraju, 2003; Aakeröy and Salmon, 2005; Vishweshwar *et al.*, 2006; (Grothe *et al.*, 2016).

The main route to obtain good crystalline products has been the formation of salts, favored by the fact that most pharmaceutical compounds possess either acidic or basic functionality (Stahl and Wermuth, 2002).

One of the most important reactions in chemistry and biochemistry is proton transfer between donor and acceptor (Deechongkit *et al.*, 2004). These interactions are playing an important role in various chemical and biological processes such as stabilizing the biomolecular structures, controlling the speed of the enzymatic reactions and constructing supramolecular structures (Parker *et al.*, 2006).

Two good candidates for the pharmaceutical co-crystal formation are the aniline derivative compounds and the dicarboxylic acids, due to their interesting hydrogen-bonding interactions. Aniline derivatives have wide applications in dyes and pigments, agricultural chemicals and pharmaceuticals (Rappoport, 2007). Dicarboxylic acids, one of the important API compounds, possessing very good donors and acceptors are of special interest in forming strong intermolecular hydrogen bonds between cations, anions or molecular constituents when they form salts or cocrystals with amines and amides (Remenar *et al.*, 2003).

From the interest in studying the formation of multicomponent crystals containing amino acids, amines, amides and carboxylic acids (Belandria *et al.*, 2012; Mora *et al.*, 2013; Delgado *et al.*, 2015), we report here the structure of the ionic ensemble formed between malonic acid (MAL) and *p*-chloroaniline (PCA), and its hydrogen-bonding patterns analysis.

MATERIALS AND METHODS

Synthesis

The multicomponent compound was prepared by mixing malonic acid and *p*-chloroaniline in a 1:1 molar ratio (Scheme 1). The reagents were ground in an agate pestle and mortar and dissolved in methanol/water mixture (1:1, 5 mL). Colorless crystals of **I** suitable for X-ray diffraction analysis were grown by slow evaporation.

X-ray powder diffraction

The X-ray powder diffraction patterns for malonic acid (MAL), *p*-chloroaniline (PCA) and *p*-chloroanilinium semi-malonate (MAL⁻:PCA⁺) were collected at room temperature in a Phillips PW-1250 goniometer using monochromatized CuK α radiation. A small quantity of each compound was ground mechanically in an agate mortar and pestle and mounted on a flat holder covered with a thin layer of grease. The samples were scanned from 5-55° 2 θ , with a step size of 0.02° and counting time of 10s. Silicon was used as an external standard. X-ray powder patterns showed in Figure 1 evidences the formation of a new compound.

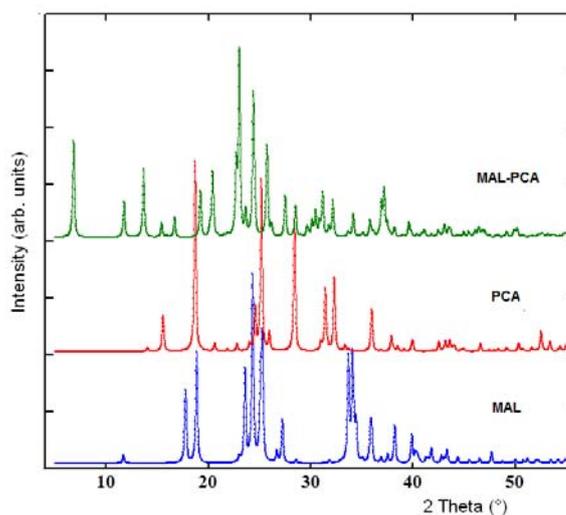


Figure 1. X-ray powder diffraction patterns for pure MAL, pure PCA and MAL⁻:PCA⁺(**I**)

X-ray single-crystal crystallography

Colorless block crystal of the title compound with dimensions 0.6×0.2×0.2 mm was used for data collection. Diffraction data were collected at 296(2) K by ω -scan technique on a

Bruker SMART APEX II CCD diffractometer (Bruker, 2009) equipped with MoK α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The data were corrected for Lorentz-polarization and absorption effects (Bruker, 2010). The structure was solved by direct methods using the SHELXS program (Sheldrick, 2008) and refined by a full-matrix least-squares calculation on F^2 using SHELXL (Sheldrick, 2015). All H atoms were placed at calculated positions and treated using the riding model, with C-H distances of 0.97-0.98 \AA , N-H distances of 0.86 \AA and O-H distances of 0.82 \AA . The Uiso (H) parameters were fixed at 1.2Ueq (C, N, O). Crystallographic data for the structure reported in this paper have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC No.1008424).

RESULTS AND DISCUSSION:

Figure 2 shows the molecular structure and the atom-labeling scheme of MAL $^-$:PCA $^+$ (I). Table 1 shows the crystallographic data and structure refinement parameters and Table 2 shows selected geometrical parameters for (I).

A search in the Cambridge Structural Database (version 5.37, May 2016) (Groom and Allen, 2014) shows 56 adducts containing malonic acid with anilines, and malonic acid exists in a diprotonated form (malonic) in 14 entries, in a monoprotinated form (semi-malonate) in 36 and in the form of a doubly charged anion (malonate) in 6 entries. Meanwhile, there are 13 structures containing *p*-chloroaniline adducts with carboxylates molecules, all of which are salts.

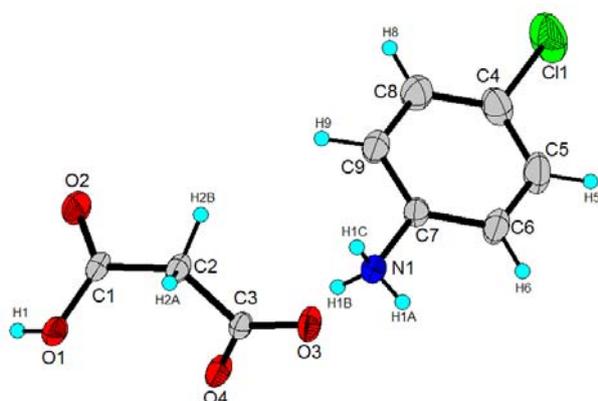


Figure 2. The molecular structure of (I), showing the atomic numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level. H atoms are shown as spheres of arbitrary radii

In this work, the multicomponent compound MAL $^-$:PCA $^+$ can be classified as a salt. A proton transfer from malonic acid to the aniline N atom occurred, resulting in the formation of a salt. The asymmetric unit consists of one MAL $^-$ anion acting as a semi-malonate ion and one PCA $^+$ *p*-chloroanilinium cation with a positive charge residing on atom N1. The existence of a semi-malonate ion is confirmed by checking the differences in the bond distances C1-O1 (1.304 \AA) and C1-O2 (1.221 \AA), with oxygen atom O1 being protonated. The remaining bond distances C3-O3 (1.246 \AA) and C3-O (1.265 \AA) are similar confirming delocalization of a negative charge on the other extreme of the molecule. On the other hand, the amino group is positively charged as it has three hydrogen atoms linked to the nitrogen atom N1. This salt can be described as an ionic ensemble assisted by hydrogen bonds.

The mean planes of the carboxylate and carboxyl groups of the semi-malonate anion form a dihedral of $67.43(8)^\circ$, in contrast to the molecule alone which is almost perpendicular with $85.34(7)^\circ$ (Jagannathan *et al.*, 1994). In contrast to the single molecule where it forms The molecular structure and crystal packing are stabilized mainly by five intermolecular interactions; one O \cdots H \cdots O and four N \cdots H \cdots O hydrogen bonds. One intramolecular interaction N \cdots H \cdots O hold together both semi-malonate and *p*-chloroanilinium molecules (Table 3). All these interactions are shown in Figure 3.

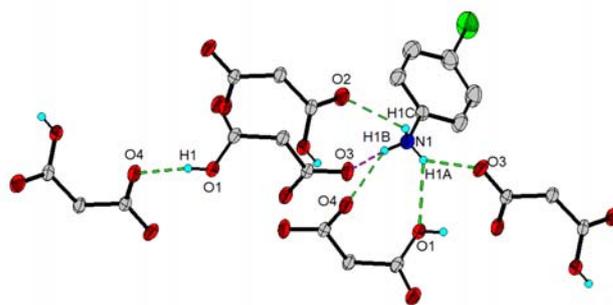


Figure 3. A portion of the crystal packing shows all, O \cdots H \cdots O and N \cdots H \cdots O, intermolecular and intramolecular hydrogen bonds formed in MAL $^-$:PCA $^+$

The MAL $^-$ molecules interact with each other by means of hydrogen bonds of the type O1 \cdots H1 \cdots O4 ($-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}-z$), forming linear \cdots semi-malonate \cdots semi-malonate \cdots chains extending along the *b* axis which can be described by the graph-set motif C(6) (Etter, 1990). Figure 4 shows the homomeric packing of the semi-

malonate anions.

On the other hand, Figure 5 shows how the homomeric *p*-chloroanilinium cations PCA^+ , form discrete molecules packing in the *bc* plane. The combinations of all interactions produce an bi-dimensional hydrogen bond network as shown in Figure 6.

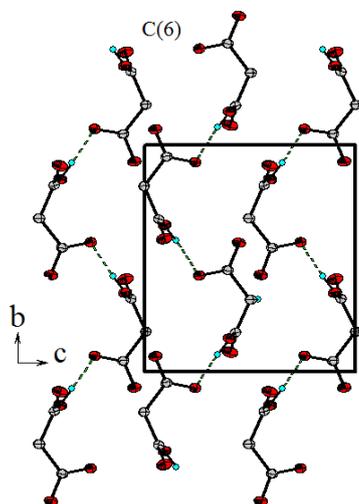


Figure 4. Packing of the homomeric MAL^- molecules shows the chain structures with graph-set motif $C(6)$ in the *bc* plane

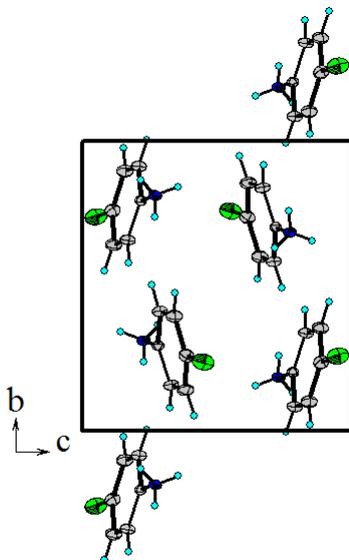


Figure 5. Packing of the homomeric PCA^+ interactions shows the discrete molecules in the *bc* plane

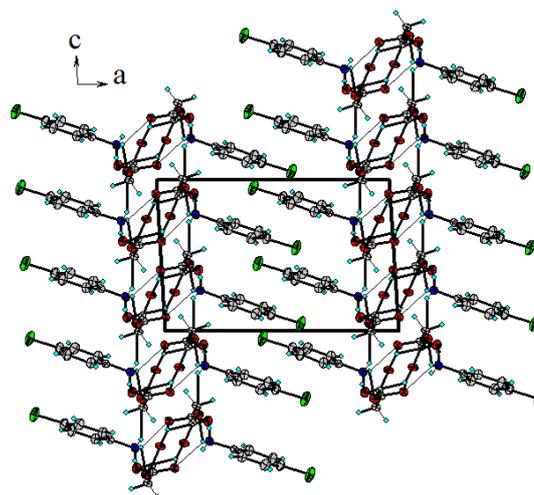


Figure 6. Packing of the two-dimensional hydrogen bond network in $\text{MAL}^-:\text{PCA}^+$ (I)

CONCLUSIONS:

The proton transfer salt *p*-chloroanilinium semi-malonate ($\text{MAL}^-:\text{PCA}^+$) was synthesized and characterized by X-ray diffraction techniques. Single-crystal XRD was carried out to characterize the structure, showing that the crystal belongs to the monoclinic system. The structure of (I) is built up from self-assembly of molecules via $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ interactions, forming a two-dimensional network.

ACKNOWLEDGMENTS:

This work was supported by CDCHTA-ULA (grant C-1968-16-08-B), FONACIT (grant LAB-97000821) and LOCTI (grant 2007-0003).

REFERENCES:

1. Desiraju, G. R. *Cryst Eng Comm.* **2003**, 5, 466.
2. Aakeröy, C., Salmon, D. *Cryst Eng Comm.* **2005**, 7, 439.
3. Vishweshwar, P., McMahon, J. A., Bis, J. A., Zaworotko, M. J. *J. Pharm. Sci.* **2006**, 95, 499.
4. Grothe, E., Meekes, Vlieg, E., ter Horst, J. H., de Gelder, R. *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 3237.
5. Stahl, P. H., Wermuth, C. G. *Handbook of Pharmaceutical Salts: Properties, Selection and Use*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.
6. Rappoport, Z. *The chemistry of anilines*, John Wiley & Sons, Ltd,

Jerusalem, 2007.

7. Deechongkit, S., Nguyen, H., Powers, E. T., Dawson, P. E., Gruebele, M., Kelly, J. *W.Nature* **2004**, 430,101.
8. Parker, L. L., Houk, A. R., Jensen, J. H.J. *Am. Chem Soc.* **2006**, 128,9863.
9. Belandria, L. M., Mora, A. J., Delgado, G. E., Briceño, A. *Acta Cryst.* **2012**, C68, o88.
10. *Bruker APEX2*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2010.
11. *Bruker SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2009.
12. Delgado, G. E., Varela, K. N., Mora, A. J., Bruno-Colmenárez, J., Atencio, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2015**, 609, 218.
13. Etter, M. C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120.
14. Etter, M. C., MacDonald, J. C., Bernstein, J. *ActaCryst.* **1990**, B46, 256
15. Groom, C. R., Allen, F. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 662.
16. Jagannathan, N. R., Rajan, S. S., Subramanian, E. *J. Chem. Cryst.* **1994**, 24, 75.
17. Mora, A. J., Belandria, L. M., Avila, E. E., Seijas, L. E., Delgado, G. E., Miró, A., Almeida, R., Brunelli, M., Fitch, A. N. *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 1849.
18. Remenar, J. F., Morissette, S. L., Peterson, M. L., Moulton, B., MacPhee, J. M., Guzmán, H. R., Almarsson, O. J. *Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8456.
19. Sheldrick G. M. *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3.
20. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.

Table 1. Crystal data, data collection and structure refinement of (**I**)

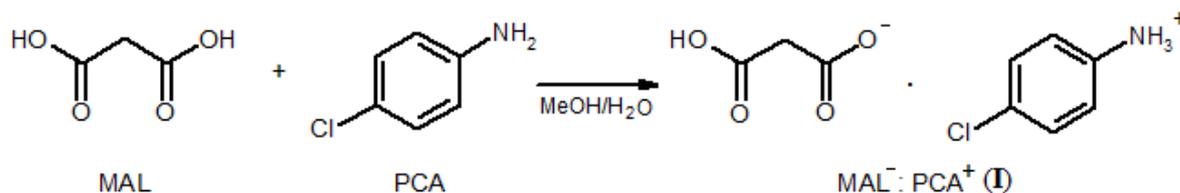
Chemical formula	C ₃ H ₃ O ₄ ⁻ ·C ₆ H ₇ ClN ⁺	CCDC	1008424
Formula weight	231.63	Radiation (MoK α)	λ = 0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	θ range (°)	1.6-31.6
Space group	P2 ₁ /c	hkl range	-18 \leq h \leq 19; -13 \leq k \leq 13; -12 \leq l \leq 12
a(Å)	12.9776(7)	Reflections	
b(Å)	9.2308(5)	Collected	31523
c(Å)	8.5170(5)	Unique (Rint)	3397 (0.025)
β (°)	93.474(3)	With I > 2 σ (I)	2811
V(Å ³)	1018.4(1)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Z	4	Number of parameters	138
dx (g cm ⁻³)	1.511	R(F ²) [I > 2 σ (I)]	0.0467
F(000)	480	wR(F ²) [I > 2 σ (I)]	0.1561
μ (mm ⁻¹)	0.119	Goodness of fit on F ²	1.02
Crystal size (mm)	0.60 x 0.18 x 0.17	Max/min $\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	0.44/-0.55

Table 2 Selected geometrical parameters (Å, °) for (**I**)

C1-O1	1.304(2)	C1-O2	1.221(2)
C3-O3	1.246(2)	C3-O4	1.265(2)
C1-C2	1.504(2)	C2-C3	1.527(2)
C7-N1	1.455(2)	C4-Cl1	1.739(2)
C1-C2-C3	115.2(1)	C6-C7-N1	119.2(1)
C5-C4-Cl1	119.7(1)	C8-C4-Cl1	119.0(1)

Table 3 Hydrogen bonds geometry (Å, °)

D--H...A	D--H	H...A	D...A	D--H...A	Symmetry codes
O1---H1...O4 ⁽ⁱ⁾	0.820	1.720	2.534(1)	179.0	⁽ⁱ⁾ -x, 1/2+y, -1/2-z
N1---H1A...O1 ⁽ⁱⁱ⁾	0.768(9)	2.316(5)	2.8768(16)	130.7(5)	⁽ⁱⁱ⁾ -x, 2-y, -z
N1---H1B...O4 ⁽ⁱⁱ⁾	0.768(7)	2.482(7)	2.9790(16)	123.9(6)	⁽ⁱⁱ⁾ -x, 2-y, -z
N1---H1A...O3 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.768(9)	2.192(7)	2.7660(16)	132.0(2)	⁽ⁱⁱⁱ⁾ x, 3/2-y, 1/2+z
N1---H1C...O2 ^(iv)	0.768(11)	2.312(5)	2.7891(16)	121.3(7)	^(iv) x, 5/2-y, 1/2+z
Intramolecular HB					
N1--H1B...O3	0.768(7)	2.358(7)	2.9696(17)	137.4(6)	-

**Scheme 1.** Synthesis of *p*-chloroanilinium semi-malonate (MAL⁻:PCA⁺)



DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO METRONIDAZOL POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS



DEGRADATION OF THE ANTIBIOTIC METRONIDAZOLE BY ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES

SILVA, Schirlei Diana Kleinubing¹; HASAN, Salah Din Mahmud²; ROSA, Mauricio Ferreira^{1,*}

¹ Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Rua da Faculdade 645, CEP 85903-000, Toledo – PR, Brasil
(fone: +55 453379 7074)

² Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rua da Faculdade 645, CEP 85903-000, Toledo – PR, Brasil
(fone: +55 453379 7000)

* Autor correspondente
e-mail: mauricio.rosa@unioeste.br

Received 14 February 2017; received in revised form 01 March 2017; accepted 24 March 2017

RESUMO

A indústria farmacêutica é um dos setores econômicos que mais crescem no mundo. A existência de medicamentos para as mais diferentes enfermidades fez o uso destes produtos crescer vertiginosamente nos últimos anos. Quando ingeridos estes compostos são parcialmente absorvidos pelo organismo, e parte excretada na sua forma original. As estações de tratamento de esgoto (ETE), com processos baseados na degradação biológica, não conseguem remover estes fármacos da água. Ao ser devolvida para o ambiente, ou destinada ao consumo humano, esta água contém pequenas quantidades destes compostos, que podem causar efeitos deletérios, tanto para o ser humano quanto para o ambiente. Nesta situação o emprego de métodos fotocatalíticos podem ser uma importante alternativa na remoção destes contaminantes do meio aquático. Este trabalho estudou a fotodegradação do antibiótico metronidazol (MNZ) em solução aquosa por métodos fotocatalíticos e fotocatalíticos (POA) empregando luz ultravioleta, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e dióxido de titânio (TiO₂). Os ensaios de fotocatalise na presença de H₂O₂ foram realizados nos valores de pH 4, 7 e 10. Nos experimentos de fotocatalise heterogênea foi realizado um planejamento experimental 2³ para avaliar a influência das variáveis pH, concentração de H₂O₂ e concentração do catalisador na fotodegradação do fármaco, que foi monitorada por espectrofotometria na região do UV-VIS. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem descreveu apropriadamente o comportamento da fotodegradação do fármaco. Nos resultados de fotocatalise unicamente na presença de H₂O₂, a maior taxa de degradação obtida foi de 8,66% em pH 4. Nos ensaios de fotocatalise heterogênea a maior taxa de degradação do MNZ foi de 72,1% quando empregou-se TiO₂ na concentração de 100 mg·L⁻¹, H₂O₂ na concentração de 1000 mg·L⁻¹ em pH 10. As análises estatísticas dos resultados mostraram que nos experimentos de fotocatalise heterogênea com TiO₂ apenas a interação pH/H₂O₂ não teve efeito significativo. Ensaio de citotoxicidade empregando *Artemia salina* verificou-se uma redução de 90% na toxicidade da amostra após o tratamento fotocatalítico.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes; fármacos; remediação

ABSTRACT

The pharmaceutical industry is one of the fastest growing economic sectors in the world. The existence of medicines for the most different diseases has made the use of these products grow vertiginously in recent years. When ingested these compounds are partially absorbed by the body, and part excreted in its original form. Sewage treatment plants (ETS), with processes based on biological degradation, can not remove these drugs from water. When it is returned to the environment, or intended for human consumption, this water contains small amounts of these compounds, which can cause deleterious effects to both humans and the environment. In this situation the use of photocatalytic methods can be an

important alternative in the removal of these contaminants from the aquatic environment. This work studied the photodegradation of the antibiotic metronidazole (MNZ) in aqueous solution by photolytic and photocatalytic methods (POA) using ultraviolet light, hydrogen peroxide (H_2O_2) and titanium dioxide (TiO_2). To investigate the photocatalytic process, an experimental design 2^3 was performed to evaluate the influence of the variables pH, hydrogen peroxide concentration and TiO_2 concentration over the photodegradation of drug, which was spectrophotometrically monitored in the UV-VIS region. The kinetic model of pseudofirst order described quite well the degradation behavior of the drug. The photocatalytic process only in presence of H_2O_2 , the highest rate of degradation obtained was 8.66% at pH 4. In the heterogeneous photocatalysis experiments the highest degradation rate of the MNZ was 72.1% when TiO_2 was used in concentration of $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 at the concentration of $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ at pH 10. The statistical analysis of the results showed that in the heterogeneous photocatalysis experiments with TiO_2 only the pH/ H_2O_2 interaction had no significant effect. Cytotoxicity assays employing *Artemia salina* as bioindicator showed a 90% reduction in sample toxicity after the photocatalytic treatment.

Keywords: emergent contaminants; pharmaceuticals; remediation

INTRODUÇÃO

Grande quantidade de medicamentos é produzida anualmente e utilizados na medicina humana e veterinária, representando um fator de grande preocupação em contaminação ambiental. Um ponto importante acerca da exposição ambiental por resíduos de medicamentos, é que estes são desenvolvidos para que tenham ótima estabilidade ou meia-vida prolongada. Este fato, aliado às propriedades físico-químicas, conferem a estes compostos químicos elevada tendência a bioacumulação. Segundo Sorensen e colaboradores (2009), 30% dos fármacos são lipofílicos, sedimentando-se em ambientes aquáticos ou transferindo-se para a fase biótica.

Estudos revelam que as classes de medicamentos mais impactantes são os antibióticos, os hormônios e os antidepressivos. Entre os antibióticos, 76,6% apresentam inerente risco ambiental (Binieka *et al.*, 2005).

Os antibióticos podem causar mudanças irreversíveis, a longo prazo, no genoma de microrganismos, tornando-os resistentes a estas substâncias, mesmo em baixas concentrações. Efeitos adversos no sistema reprodutivo de seres humanos e animais, além de efeitos carcinogênicos e mutagênicos, também têm sido relatados (Díaz-Cruz *et al.*, 2003; Boxall, 2004; Reis Filho *et al.*, 2006; Bila & Dezotti, 2003).

Os antibióticos utilizados na medicina humana são introduzidos no ambiente através da excreção pela urina e fezes e levados ao sistema de esgoto, chegando às Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), onde são submetidos aos processos convencionais de tratamento.

Contudo, esses processos, geralmente baseados na degradação biológica, não são eficientes para completa remoção de fármacos residuais, em decorrência de suas complexas estruturas químicas nem sempre passíveis de biodegradação, levando à contaminação de águas superficiais (Melo *et al.*, 2009).

A utilização de esterco animal contaminado com resíduos de medicamentos, para fertilização de solos agrícolas, representa uma importante via de contaminação ambiental, visto que há possibilidade de lixiviação e contaminação de águas profundas e do próprio solo (Halling-Sorensen *et al.*, 1998).

Resíduos de antibióticos têm sido detectados em níveis elevados em efluentes hospitalares ($0,003 - 101\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$) e efluentes de indústrias farmacêuticas ($0,026 - 43900\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$). Os efluentes de ETEs normalmente também contém elevadas concentrações de antibióticos ($0,002 - 64\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$), comprovando a ineficiência dos processos de tratamento normalmente utilizados (Kummerer, 2009).

Entre os antibióticos, merece destaque o composto metronidazol, detectado em águas residuais de efluentes hospitalares na faixa de $0,1$ a $90,2\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$ (Lindeberg *et al.*, 2004), em águas superficiais (água de rio) na faixa de 2 a $24\ \text{ng}\ \text{L}^{-1}$ (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2008) e em águas subterrâneas, indicando que ele não é removido pelos processos convencionais de tratamento empregados nas ETEs, podendo comprometer o equilíbrio ambiental, bem como elevar o risco de desenvolvimento de bactérias resistentes a este composto no ambiente.

O metronidazol (MNZ), de nome químico 1-(β-hidroxietil)-2-metil-5-nitroimidazol (Figura 1), pertence à classe dos nitroimidazóis, extensamente usado no tratamento de infecções causadas por bactérias anaeróbicas e protozoários, como a *Giardia lamblia* e *Trichomonas vaginalis*.

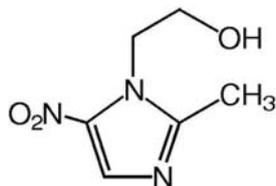


Figura 1 – Fórmula estrutural do metronidazol (MNZ)

Este composto apresenta baixa biodegradabilidade e solubilidade em água (Shemer *et al.*, 2006) favorecendo seu acúmulo nos ambientes aquáticos. Estudos relatam efeitos mutagênicos deste antibiótico em bactérias, nas quais provocam alterações ao nível do DNA (Çavas & Ergene-Gözükara, 2005), podendo exercer efeitos genotóxicos e carcinogênicos em outros organismos, tornando fundamental sua completa remoção dos efluentes aquáticos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido uma alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxila gerados possuem elevada reatividade e uma menor seletividade para remoção de poluentes recalcitrantes/refratários, mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental (Dantas *et al.*, 2010). Estes radicais são produzidos a partir de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), combinados ou não com catalisadores metálicos ou semicondutores e irradiação UV. Com a utilização destes processos, espera-se que os compostos orgânicos sejam oxidados a espécies intermediárias menos tóxicas e mais biodegradáveis, ou até mineralizados a CO_2 , H_2O e sais inócuos (Dantas *et al.*, 2010).

Esse radical possui a capacidade de reagir com água e íons hidroxila para formação de radical hidroxila, peróxido de hidrogênio e outras espécies reativas. O radical $\cdot OH$ e as outras substâncias formadas apresentam alto poder oxidante, e em contato com moléculas orgânicas podem levar à sua oxidação e, idealmente, sua

mineralização (Xavier *et al.*, 2005; Fujishima *et al.*, 2008).

O mecanismo de funcionamento do TiO_2 como fotocatalisador baseia-se na geração do par elétron-lacuna positiva, através da absorção de energia. Sob irradiação, elétrons da banda de valência recebem energia suficiente para transpor a lacuna de energia do TiO_2 e podem, desta forma, ser transferidos para a banda de condução. As lacunas positivas são fortes agentes oxidantes e são responsáveis pela mineralização de vários compostos orgânicos (Silva *et al.*, 2010).

O TiO_2 é amplamente utilizado devido ao custo relativamente baixo, à baixa solubilidade em água, à fotoestabilidade, à estabilidade química em ampla faixa de pH, à não toxicidade, à possibilidade de inativação sobre superfícies sólidas e a ativação pela luz solar, o que diminui consideravelmente os custos do processo (Nogueira *et al.*, 1997).

Em relação ao MNZ, estudos utilizando o processo de fotólise direta e de fotólise com a utilização do H_2O_2 foram realizados. Shemer e colaboradores (2006) estudaram a fotodegradação do MNZ e apenas 6% do antibiótico foi degradado. No entanto, quando combinaram o processo com H_2O_2 , obtiveram taxas de degradação superiores a 67%.

A grande preocupação em relação aos efeitos dos antibióticos nos ecossistemas aquáticos tem despertado interesse por estudos dos impactos causados nesses ambientes. Análises ecotoxicológicas vêm sendo empregadas no monitoramento de efluentes, para avaliar a qualidade dos mesmos e minimizar o impacto ambiental, além de verificar a eficiência dos processos de tratamento. Os ensaios ecotoxicológicos investigam os efeitos de poluentes químicos em organismos aquáticos e, conseqüentemente, no ambiente como um todo.

A *Artemia sp.* é um microcrustáceo empregado para monitoramento da remoção da carga tóxica de efluentes aquáticos. Ela pertence ao filo Arthropoda, classe Crustácea, subclasse Branquiopoda, ordem Anostraca, família Artemidae e Gênero Artemia (Leach, 1819). Possui distribuição cosmopolita e caráter extremamente eurialino (Veiga & Vital, 2002). Além disso, os organismos desse gênero atuam como elo trófico entre as comunidades planctônicas e as cadeias superiores.

Por se tratar de um microrganismo de fácil manutenção em condições de laboratório e de ampla distribuição, a *Artemia sp.* tem sido largamente utilizada em testes de toxicidade. Estes testes consistem na exposição dos náuplios na fase II ou III durante 24 e/ou 48 horas a concentrações crescentes da amostra que se pretende testar com análise do número de organismos mortos ao final do período de exposição (Veiga & Vital, 2002; CETESB, 1987).

Este trabalho tem como objetivo estudar as metodologias fotolíticas e fotocatalíticas para remoção do antibiótico MNZ do ambiente, diminuindo o impacto causado nos ecossistemas aquáticos e o risco potencial de contaminação da água de abastecimento público.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Reagentes

O metronidazol (MNZ) foi adquirido junto a empresa Sigma-Aldrich com grau de pureza 99,9%. Para os ensaios de oxidação foi utilizada uma solução de H₂O₂ (Anidrol) padronizado utilizando a técnica de titulação permanganométrica (Vogel, 1992). Para os ajustes de pH utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) (FMAIA) e ácido clorídrico (HCl) (Labsynth) ambos grau P.A.. Os ensaios de fotocatalise foram realizados utilizando-se TiO₂ obtido junto a Sigma-Aldrich (pureza de 99,9%).

2. Métodos analíticos

Foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601PC para a obtenção dos espectros na região UV-Vis das amostras iniciais de MNZ (10 mg·L⁻¹), bem como das amostras submetidas aos processos de degradação. Os espectros de absorção foram obtidos em intervalos de 10 minutos na faixa de comprimento de onda entre 200 e 400 nm.

3. Reator fotoquímico

Foi utilizado um foto-reator *lab-made* (SCHNEIDER *et al.*, 2014) equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio (Hg) de alta pressão de 125 W de potência, cujo bulbo externo foi removido para evitar o efeito de filtro da radiação ultravioleta (UV). A lâmpada de

vapor de Hg foi instalada a uma distância de 11 cm da amostra.

4. Preparo da amostra

A solução estoque de MNZ foi preparada dissolvendo-se 0,1g do antibiótico em 100 mL de água destilada, obtendo-se uma solução estoque de concentração 1,0 g L⁻¹. A solução foi submetida a um banho ultrassônico durante 25 minutos, a fim de garantir a completa solubilização da amostra. As soluções de trabalho, na concentração de 10 mg·L⁻¹, foram preparadas a partir da diluição da solução estoque.

Os ensaios foram realizados em 250 mL de solução aquosa contendo 10 mg·L⁻¹ de MNZ, as quais foram irradiadas durante 60 minutos em foto-reator. Em intervalos de 10 minutos eram retiradas alíquotas de 3,0 mL para realização de leituras espectrais utilizadas para o acompanhamento da cinética de reação.

Foram feitas medidas de absorvância das amostras no tempo inicial (A₀) e final (A_f) e relacionadas para a construção dos gráficos de ln(A₀/A_f) vs tempo (minutos) empregando-se os valores de absorção localizado no comprimento de onda de 320 nm. Os gráficos foram traçados empregando-se o programa Microsoft Excel[®] e o tratamento estatístico foi realizado por meio do *software* estatístico Statistica[®].

4.1. Fotólise utilizando luz UV, influência do pH

Foram realizados os ensaios de fotodegradação empregando-se luz UV em pH 4, 7 e 10, ajustados com soluções 0, 01mol L⁻¹ de HCl e 0, 01mol L⁻¹ de NaOH.

4.2. Fotólise utilizando H₂O₂ e luz UV, influência do pH

Os ensaios de fotodegradação utilizando o H₂O₂ foram realizados em pH 4, 7 e 10 e avaliadas as concentrações de 600 mg·L⁻¹ e 1000 mg·L⁻¹ de H₂O₂, com base em estudos preliminares.

4.3. Fotocatalise utilizando TiO₂ e luz UV, ausência ou presença de H₂O₂ e influência do pH

Para os estudos de fotocatalise utilizando o catalisador TiO₂, avaliaram-se os perfis de degradação nos pH's 4, 7 e 10 e a presença de

H₂O₂. Foram preparadas soluções aquosas de MNZ (10 mg·L⁻¹) contendo TiO₂ nas concentrações de 50 e 100 mg·L⁻¹. O pH foi ajustado para os valores desejados e a mistura foi mantida ao abrigo da luz, com agitação constante, durante 30 minutos até que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. Adicionou-se a quantidade necessária de H₂O₂ e, em seguida, a amostra foi submetida a irradiação UV, coletando-se alíquotas da solução irradiada em intervalos de 10 minutos. Para realização das leituras espectrais a amostra foi filtrada em filtros-seringa com poros de 0,22µm (Chromafil PVDF-20/15 MS), sendo transferida em seguida para um cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

4.4. Planejamento experimental 2³

Para os experimentos de fotocatalise utilizando TiO₂, foi realizado um planejamento experimental 2³, com triplicata no ponto central, a fim de avaliar os efeitos das variáveis pH, concentração de H₂O₂ e concentração do catalisador na degradação do MNZ. Os níveis das variáveis do processo estão representados na Tabela 1.

Os 11 experimentos do planejamento foram realizados de maneira aleatória. As três variáveis de processo variaram entre si nos dois níveis (-1 e +1) de concentração dos reagentes e do pH inicial, sendo realizada uma triplicata no ponto central, com objetivo de calcular o erro experimental e aumentar o grau de liberdade do modelo, conforme apresentado pela Tabela 3.

A variável resposta em todos os experimentos foi o percentual de redução da banda (%Red) centrada em 320 nm, calculado utilizando a Equação 1.

$$\%Red = [1 - (A_f/A_0)] \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Os resultados dos experimentos obtidos no planejamento experimental foram avaliados por meio do software estatístico *Statistica*[®], para dois níveis de variação, sendo realizadas análises dos efeitos, interações, superfície de resposta e análise de variância (ANOVA).

5. Avaliação da toxicidade utilizando *Artemia salina*

A metodologia utilizada para os ensaios de toxicidade utilizando *Artemia salina* foi

baseada em Meyer e colaboradores (1982), em Nascimento e colaboradores (1999) e nas normas da CETESB-SP (1991).

Dez náuplios de *A. salina* que apresentavam motilidade após transferidos para tubos de ensaio foram expostos por 48 horas a soluções aquosas de MNZ na concentração de 10 mg·L⁻¹ sem tratamento (controle positivo), outra de MNZ obtida após o tratamento que apresentou as melhores taxas de degradação do antibiótico (amostra) e água destilada (controle negativo). Os testes foram feitos em duplicata. Após 48 horas de exposição, foi feita a contagem de náuplios vivos e mortos, sendo considerados vivos todos aqueles que apresentassem qualquer tipo de movimento quando observados próximos a uma fonte luminosa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

1. Fotólise utilizando luz UV, influência do pH

Para avaliar a influência do pH no processo de degradação do antibiótico MNZ, foram preparadas soluções aquosas do fármaco, na concentração de 10 mg·L⁻¹, com pH ajustado em 4, 7 e 10. Após 60 minutos de irradiação foi calculado, conforme a Equação 10, o percentual de redução da intensidade da banda centrada em 320 nm.

No processo de fotodegradação, acompanharam-se os espectros de absorção em intervalos de 10 minutos. Todos os ensaios apresentam comportamento espectrofotométrico semelhante, diferindo-se apenas pelos valores de percentual de redução da absorbância. Foram obtidos, ao final de 60 minutos de irradiação, os valores de redução de 8,66%, 3,87% e 1,77% para valores de pH 4, 7 e 10, respectivamente.

Para obter a cinética da reação os dados experimentais de degradação do MNZ foram ajustados usando o modelo de pseudoprimeira ordem, representado pela Equação 2.

$$\ln(A_0/A_f) = k t \quad (\text{Eq. 2})$$

Na Figura 2 estão representados os gráficos de $\ln(A_0/A)$ em função do tempo para os três experimentos.

É possível verificar que o ensaio em pH 4 é o que apresenta maior valor de k , da ordem de

$1,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, o que significa que o MNZ é degradado mais rapidamente neste pH do que nos demais. Observando os valores dos coeficientes de correlação (R^2), representados na Tabela 3, é possível afirmar que as relações lineares entre $\ln(A_0/A)$ versus o tempo seguem uma cinética de pseudoprimeira ordem até 60 minutos de reação.

Shemer e colaboradores (2006), obtiveram uma porcentagem de remoção de 12% em pH 6,0. Esta diferença pode estar relacionada ao tipo de reator empregado, onde a superfície e a profundidade da solução a ser degradada eram muito menores do que as utilizadas no desenvolvimento desse trabalho, o que permite uma maior incidência de luz UV e, conseqüentemente, um maior percentual de degradação do fármaco.

Em relação a influência do pH na fotodegradação utilizando luz UV, Prados-Joya e colaboradores (2011), avaliaram a influência do pH no processo de fotodegradação de compostos nitroimidazólicos. Segundo estes autores, o pH da solução provoca variações no coeficiente de absorção molar e na constante de velocidade da reação. No entanto, estas mudanças dependem do pK_a do fármaco. Para o MNZ, os autores verificaram um aumento na fotodegradação em pH menor que 4, o mesmo comportamento foi observado neste trabalho.

2. Fotólise utilizando H_2O_2 e luz UV, influência do pH

A influência da adição de H_2O_2 no processo de fotodegradação foi avaliada em soluções aquosas de MNZ com pH's previamente ajustados em 4, 7 e 10.

A Tabela 3 apresenta os valores de %Red nas diferentes condições experimentais estudadas. Foram avaliadas as concentrações de 600 e 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , em pH 4, 7 e 10, bem como os valores obtidos nos experimentos de fotodegradação sem adição de H_2O_2 .

Para a determinação das constantes cinéticas (k) das reações, foram traçados os gráficos de $\ln(A_0/A)$ em função do tempo para todos os experimentos realizados, acompanhando-se o comportamento da banda centrada em 320 nm, o que permitiu a obtenção dos valores de R^2 .

Comparando-se os processos de fotodegradação em presença ou ausência de H_2O_2 , verifica-se que no pH 10 a cinética de degradação do processo utilizando o catalisador ($k = 1,23 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) é muito superior ao processo de fotodegradação na ausência do catalisador ($k = 2,97 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). Shemer e colaboradores (2006), também verificaram um aumento na degradação do MNZ quando o H_2O_2 foi adicionado ao processo. Isto ocorre em virtude do elevado rendimento quântico do H_2O_2 para se decompor e gerar radicais hidroxila (HO^\cdot) altamente reativos, quando expostos a radiação UV (Sánchez-Polo *et al.*, 2012).

A Figura 3 apresenta os efeitos das variáveis pH e H_2O_2 na análise estatística do planejamento experimental 2^3 . Observa-se um maior percentual de redução da absorbância em pH 10 e na maior concentração de H_2O_2 estudada (1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Segundo Melo e colaboradores (2009), em meio alcalino a dissociação do H_2O_2 é favorecida. Segundo Andreozzi, Raffaele & Nicklas (2003) e Cisneros, Espinoza e Litter (2002), isso se deve à formação do ânion HO_2^- , que apresenta maior coeficiente de absorvidade molar do que o próprio peróxido de hidrogênio.

3. Fotocatálise utilizando TiO_2 e luz UV

3.1. Efeito da concentração de TiO_2

O efeito da concentração de TiO_2 sobre a degradação do MNZ na concentração de 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, foi avaliada em pH 10. Na Figura 4 estão representados os gráficos de $\ln(A_0/A_f)$ em função do tempo para as concentrações de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 .

É possível verificar na Tabela 4 que o TiO_2 na concentração de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ apresenta um maior valor de k ($1,62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), o que significa que o MNZ é degradado mais rapidamente nesta concentração de catalisador. Observando os valores de %Red para as concentrações avaliadas, 50 e 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, verifica-se uma maior eficiência de degradação, 62,23%, após 60 minutos de exposição à luz UV, quando a concentração de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi utilizada.

Okhovate colaboradores (2015), analisaram o efeito da concentração de 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 1500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 3000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador e obtiveram uma melhor taxa de degradação, em torno de 80%, após 60 minutos de exposição à

luz UV, para a menor concentração de catalisador avaliada.

Farzadkia e colaboradores (2015), também avaliaram a eficiência de degradação do TiO_2 nas concentrações $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e obtiveram resultados semelhantes, ou seja, observaram uma melhor eficiência na degradação quando a concentração $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi empregada.

Segundo estes autores, o aumento na concentração do TiO_2 reduz a porcentagem de degradação, devido ao aumento da turbidez da solução e, conseqüentemente, a redução do poder de penetração da luz UV.

3.2. Efeito do pH

Para avaliar o efeito do pH na degradação fotocatalítica do MNZ, utilizou-se uma concentração fixa do catalisador, $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, variando-se o pH da solução de MNZ para valores de 4, 7 e 10. A maior eficiência de degradação foi obtida em pH 7. Isso pode ser explicado devido à variação das cargas elétricas sobre a superfície do MNZ, bem como sobre a superfície do TiO_2 em diferentes valores de pH.

Farzadkia e colaboradores (2015), obtiveram resultados semelhantes ao avaliar o efeito do pH. Segundo estes autores, o ponto de carga zero do TiO_2 é 6,52 e valor do pK_a do MNZ é 2,55. Portanto, em pH ácido, tanto o TiO_2 quanto o MNZ estão positivamente carregados, causando efeito negativo para a adsorção do MNZ sobre a superfície do TiO_2 . Em pH neutro no entanto, não ocorrem forças de repulsão entre o TiO_2 e o MNZ, favorecendo a adsorção do fármaco ao catalisador, aumentando a eficiência na remoção do MNZ da solução. Em pH básico, ambos, TiO_2 e MNZ, estão negativamente carregados, dificultando a adsorção do MNZ sobre a superfície do catalisador.

4. Fotocatálise utilizando TiO_2 e luz UV, em presença de H_2O_2 e a influência do pH

O processo fotocatalítico empregando o catalisador TiO_2 também foi avaliado na presença de H_2O_2 . Os resultados obtidos no planejamento experimental 2^3 , realizado a fim de avaliar os efeitos das variáveis pH, concentração de H_2O_2 e concentração do TiO_2 na degradação do MNZ, são apresentados na Tabela 5.

Para analisar a eficiência desse processo de fotodegradação, avaliou-se a %Red. Os resultados obtidos apresentaram variações de 38,76% a 71,2%.

A maior taxa de fotodegradação foi de 71,2%, obtida nos maiores níveis das variáveis avaliadas: pH 10, concentração de TiO_2 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentração de H_2O_2 de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Os valores previstos pelo modelo apresentaram boa correlação entre os valores previstos em função dos valores observados para %Red, conforme apresentados pela Figura 5.

As respostas experimentais baseadas nos valores de %Red obtidas no planejamento experimental permitiram o desenvolvimento de um modelo estatístico, com ajuste linear, além do cálculo dos efeitos das interações entre os coeficientes associados às variáveis utilizadas no processo de degradação, conforme apresentados na Tabela 6.

Observando os dados expressos na Tabela 6 conclui-se que, ao nível de significância de 5%, os parâmetros pH, H_2O_2 , TiO_2 , assim como as interações entre os parâmetros pH/ TiO_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ são significativas para o processo, de modo que com um aumento no valor de pH e na concentração de H_2O_2 , observa-se uma maior eficiência de degradação, assim como, o pH alcalino e a maior concentração do catalisador TiO_2 aumentam a eficiência do processo.

O valor de R^2 de 0,97838 indica que cerca de 97% da variabilidade na resposta pode ser explicada por meio do modelo calculado.

O ajuste do modelo, considerando apenas os parâmetros significativos do processo, resultaram na Equação 3.

$$\%Red = 51,598 + 4,787 \cdot \text{pH} + 4,132 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + 5,970 \cdot [\text{TiO}_2] + 7,300 \cdot \text{pH} \cdot [\text{TiO}_2] - 1,920 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{TiO}_2] \quad (\text{Eq. 3})$$

O efeito das variáveis significativas e suas interações são verificados aplicando a análise de variância (ANOVA), como apresentado na Tabela 7. Nas condições propostas o F_{Cal} (76,426) para o modelo é maior que o F_{Tab} (6; 4; 0,05 = 6,16), portanto, o modelo é válido para o nível de significância de 5%.

Os resultados experimentais obtidos no planejamento e a análise dos parâmetros operacionais do reator de fotodegradação podem ser melhores visualizados no gráfico da superfície de resposta.

Na Figura 6, foi analisado o efeito das variáveis significativas (pH e H₂O₂) do processo, mantendo-se a terceira variável (TiO₂) fixa no ponto central estabelecido no planejamento. Observa-se que em pH 10 obtém-se uma melhor eficiência do processo de fotodegradação, assim como, quando utiliza-se a concentração de 1000 mg·L⁻¹ de H₂O₂.

Tabela 10. %Red após 60 minutos de irradiação, para o MNZ em pH 10

Processo	%Red (%)
UV/ H ₂ O ₂	52,00
UV/ TiO ₂	62,23
UV/ TiO ₂ /H ₂ O ₂	71,20

8. Avaliação da toxicidade utilizando *Artemia salina*

Na Tabela 11 estão representados os resultados obtidos no ensaio de toxicidade realizados nas condições experimentais que apresentaram melhores taxas de degradação do MNZ, ou seja, pH 10, 1000 mg·L⁻¹ de H₂O₂ e 100 mg·L⁻¹ de TiO₂. Como controle negativo foi utilizado água destilada e como controle positivo uma solução aquosa contendo MNZ na concentração de 10 mg·L⁻¹ com pH ajustado previamente para 10. O H₂O₂ remanescente após o ensaio de fotocatalise foi eliminado pela adição de uma quantidade catalítica de MnO₂.

Tabela 11. Percentagem de mortalidade nos ensaios ecotoxicológicos.

Ensaio ecotoxicológico	Mortalidade (%)
Controle negativo	0
Controle positivo	90
Tratamento	20

O percentual de mortalidade obtido no controle positivo foi de 90%, indicando que a solução de MNZ é letal para os organismos testados. Na solução do antibiótico submetida ao processo de fotodegradação, apenas 20% dos organismos-testes estavam mortos após 24 horas, indicando que o tratamento realizado diminui a toxicidade para *A. salina*.

CONCLUSÕES:

O processo de degradação do MNZ empregando luz UV em diferentes valores de pH, apresentou maior eficiência e velocidade de reação em pH 4. Quando se adicionou o H₂O₂ ao processo, a maior percentagem de degradação foi em pH 10, utilizando 1000 mg·L⁻¹ de H₂O₂, obtendo-se um valor de *k* equivalente a 1,23x10⁻² min⁻¹, ajustado a uma cinética de pseudo-primeira ordem, muito superior àquele determinado para o processo empregando apenas a luz UV (*k* = 1,5 x 10⁻³ min⁻¹).

Nos ensaios de fotodegradação utilizando o catalisador TiO₂, em presença ou ausência de H₂O₂, em diferentes valores de pH, pôde-se verificar, por meio do planejamento experimental 2³, que os parâmetros pH, H₂O₂, TiO₂, assim como a interação entre os parâmetros pH e TiO₂ e H₂O₂ e TiO₂ são significativos para o processo, de modo que com um aumento no valor de pH e na concentração de H₂O₂, observa-se uma maior eficiência de degradação, assim como, em pH alcalino e na maior concentração do catalisador TiO₂ obtém-se melhor eficiência do processo. As taxas de degradação obtidas quando não se utiliza o H₂O₂ ao processo de fotocatalise, são maiores em pH 10 e concentração de TiO₂ igual a 100 mg·L⁻¹, porém, a eficiência do processo é menor.

No que se refere aos ensaios ecotoxicológicos, houve redução de 80% na toxicidade após o tratamento realizado em pH 10, utilizando 1000 mg·L⁻¹ de H₂O₂ e o catalisador TiO₂ na concentração de 100 mg·L⁻¹.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem a CAPES e a Fundação Araucária o auxílio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS:

1. ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS,

- P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, v. 50, p. 1319-1330, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00769-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00769-5).
2. BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, p. 523-530, 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000400015>.
 3. BINIECKA, M.; CAMPANA, P.; IANNILLI, I. The technological and economic management of the environmental variable in the pharmaceutical-chemical industry. *Microchemical Journal*, v. 79, p. 325-329, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.002>.
 4. BOXALL, A. B. A. The environmental side effects of medication. *EMBO Reports*, v. 12, p. 1110-1116, 2004. <http://dx.doi.org/10.1038/sj.embor.7400307>.
 5. ÇAVAS, T.; ERGENE-GÖZÜKARA, S. Induction of micronuclei and nuclear abnormalities in *Oreochromis niloticus* following exposure to petroleum refinery and chromium processing plants effluents. *Aquatic Toxicology*, v. 74, p. 264-271, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.06.001>.
 6. CETESB. Água do Mar: Teste de toxicidade aguda com *Artemia salina*. Norma CETESB L05.021/1987.
 7. CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere*, v. 48, p. 393-399, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00117-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00117-0).
 8. DANTAS, R. F.; ROSSITER, O.; TEIXEIRA, R. K. A.; SIMOES, A. S. M.; SILVA, V. L. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 158, p. 143-147, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.017>.
 9. DÍAZ-CRUZ, M. S.; DE ALDA, M. J. L.; BARCELÓ, D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends Analytical Chemistry*, v. 22, p. 340-351, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00603-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00603-4).
 10. FARZADKIA, M.; ESRAFILI, A.; MOHAMMAD ALI, B.; SHAHAMAT, Y. D.; OKHOVAT, N. Degradation of metronidazole in aqueous solution by nano-ZnO/UV photocatalytic process. *Desalination and Water Treatment*, v. 52, p. 4947-4952, 2014. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.810322>.
 11. FARZADKIA, M.; BAZRAFESHAN, E.; ESRAFILI, A.; YANG, J.; SHIRZAD-SIBONI, M. Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO₂ nanoparticle. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, v. 13, p. 35-43, 2015. <http://dx.doi.org/10.1186/s40201-015-0194-y>.
 12. FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, v. 63, p. 515-582, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.
 13. HALLING-SØRENSEN, B.; NORS NIELSEN, S.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN LÜTZHØFT, H. C.; JØRGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *Chemosphere*, v. 36, p. 357-393, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8).
 14. KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research*, v. 42, p. 3498-3518, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.026>.
 15. KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2354-2366, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>.
 16. LINDBERG, R.; JARNHEIMER, P. A.; OLSEN, B.; JOHANSSON, M.; TYSKLIND, M. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere*, v. 57, p. 1479-1488, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.015>.
 17. MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, p. 188-197, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000400015>.

- 40422009000100034.
18. MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; McLAUGHLIN, J. L. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. *Journal of Medical Plant Research*, v.45, p. 31-34, 1982.
<http://dx.doi.org/10.1055/s-2007-971236>.
 19. NASCIMENTO, I. A.; ARAÚJO, M. M. S. Testes Ecotoxicológicos Marinhos: Análise de Sensibilidade. *Ecotoxicology and Environmental Restoration*, v. 2, p. 41-47, 1999.
 20. NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. *Ciência e Cultura*, v. 49, p. 14-24, 1997.
 21. OKHOVAT, N.; HASHEMI, M.; GOLPAYEGANI, A. A. J. Photocatalytic decomposition of Metronidazole in aqueous solutions using titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Materials and Environmental Science*, v. 6, p. 792-799, 2015.
 22. PRADOS-JOYA, G.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; FERRO-GARCÍA, M. Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation. *Water Research*, v. 45, p. 393-403, 2011.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.015>.
 23. REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. *Química Nova*, v. 29, p. 817, 2006.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000400032>.
 24. SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. J. Metronidazole photodegradation in aqueous solution by using photosensitizers and hydrogen peroxide. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 87, p. 1202-1208, 2012.
<http://dx.doi.org/10.1002/jctb.3750>.
 25. SCHNEIDER, M. V.; ROSA, M. F.; LOBO, V. S.; BARICCATTI, R. A. Photocatalytical degradation of bentazone with TiO₂. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 19, p. 61-66, 2014.
 26. SHEMER, H.; KUNUKCU, Y. K.; LINDEN, K. G. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, v. 63, p. 269-276, 2006.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.029>.
 27. SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. NANOCOMPÓSITOS SEMICONDUTORES ZnO/TiO₂. TESTES FOTOCATALÍTICOS. *Química Nova*, v. 33, p. 85-89, 2010.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000100016>.
 28. SORENSEN, B.H., NIELSEN, S.N., LANZKY, P.F., INGERSLEV, F., LUTZHOFT, H.C.H., JORGENSEN, S.E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere*, v. 36, p.357-393, 1998.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8).
 29. VEIGA, L. F.; VITAL, N. 2002, Teste de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Artemia sp.* In: Nascimento, I. A.; Sousa, E. C. P.; Nipper, M. Métodos em ecotoxicologia marinha. Aplicações no Brasil. p.111-122.
 30. VEIGA, L.F.; VITAL, N.A.; PORTELA, M. R.; OLIVEIRA, F.F. (1989). Avaliação de faixa de sensibilidade de *Artemia salina* ao Lauril Sulfato de Sódio. PETROBRÁS/CENPES/SUPESQ/DITER, 64p. il. (Projeto 04.05.27).Rio de Janeiro.
 31. VOGEL, A. I. Análise Química Quantitativa. 5th ed.; JC Editora: Rio de Janeiro, Brasil, 1992.
 32. XAVIER, L. F. W.; MOREIRA, I. M. N.S.; HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J.C.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S. Fotodegradação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Placas de Sílica Impregnadas com Dióxido de Titânio. *Química Nova* v. 28, p. 409-413, 2005.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000300009>.

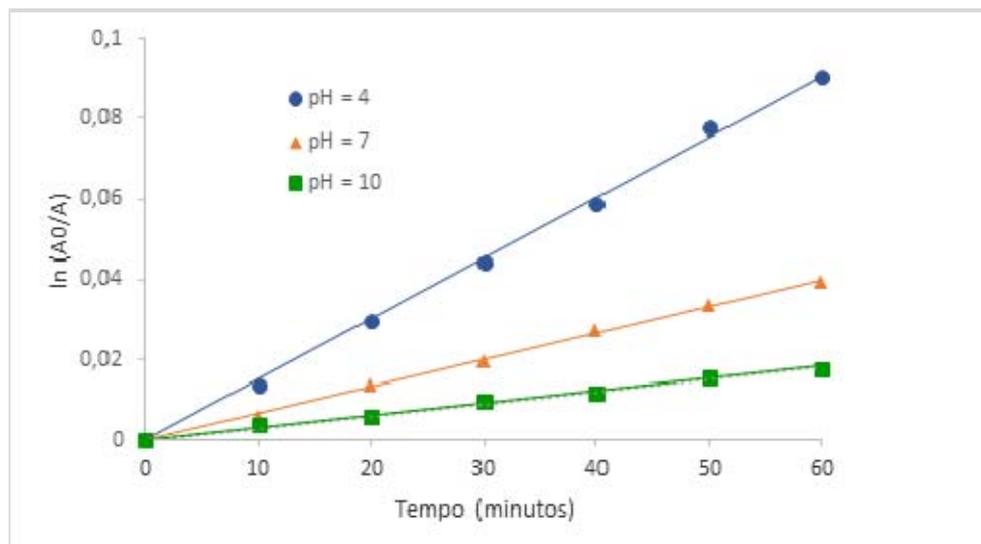


Figura 2. Ajustes lineares dos pontos do gráfico de $\ln(A_0/A)$ vs tempo (min) para as amostras com diferentes valores de pH

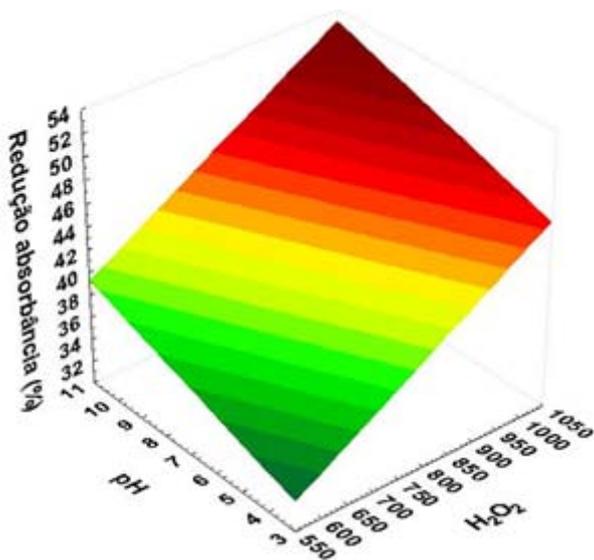


Figura 3. Superfície de resposta de porcentagem de redução da absorvância para as variáveis pH e concentração de H_2O_2

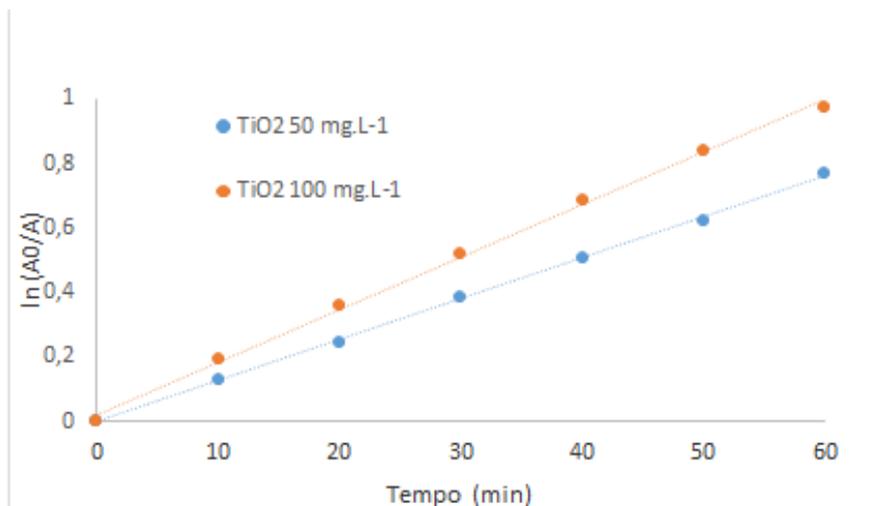


Figura 4. Ajustes lineares de $\ln(A_0/A)$ vs tempo para duas concentrações de TiO_2 em pH 10.

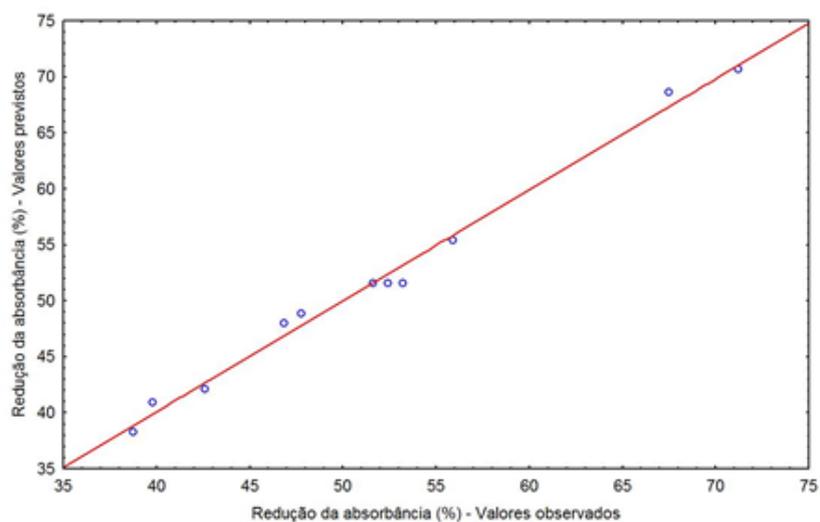


Figura 5. Valores previstos para o processo de fotodegradação em função dos valores observados para a redução da absorvância

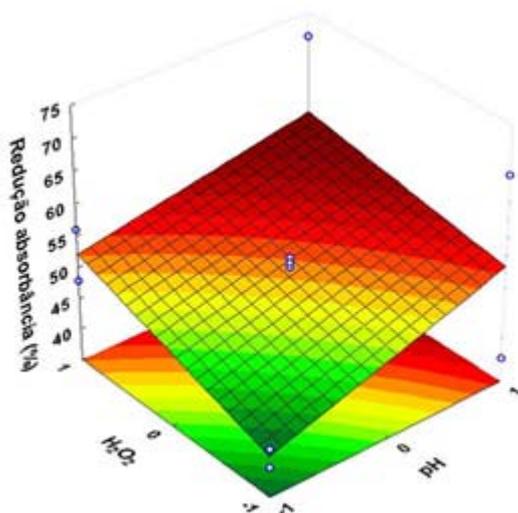


Figura 6. Superfície de resposta mantendo-se fixa no ponto central ($75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a variável TiO_2

Tabela 1. Níveis das variáveis (TiO₂, H₂O₂ e pH) utilizadas no planejamento experimental.

Variável	Níveis		
	-1	0	1
TiO ₂ (mg·L ⁻¹)	50	75	100
H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)	600	800	1000
pH	4,0	7,0	10,0

Tabela 2. Valores de percentual de redução da banda, constantes cinéticas e R² para os experimentos de fotólise utilizando luz UV e a influência do pH, após 60 minutos de irradiação.

pH	%Red (%)	k (min ⁻¹)	R ²
4,0	8,66	1,5 x10 ⁻³	0,998
7,0	3,87	6,69x10 ⁻⁴	0,998
10,0	1,77	2,97x10 ⁻⁴	0,992

Tabela 3. Valores de percentual de redução da absorvância, constantes cinéticas e R² para os experimentos de fotólise utilizando H₂O₂ e luz UV e a influência do pH, após 60 minutos de irradiação

pH	[H ₂ O ₂] (mg·L ⁻¹)	%Red (%)	k (min ⁻¹)	R ²
4,0	0	8,66	1,5x10 ⁻³	0,998
	600	36	7,43x10 ⁻³	0,998
	1000	45	9,79x10 ⁻³	0,998
7,0	0	3,87	6,69x10 ⁻⁴	0,998
	600	37	7,63x10 ⁻³	0,998
	1000	48	1,10x10 ⁻²	0,998
10,0	0	1,67	2,97x10 ⁻⁴	0,992
	600	39	8,37x10 ⁻³	0,990
	1000	52	1,23x10 ⁻²	0,990

Tabela 4. Valores de porcentagem de redução da absorvância (%Red) após 60 minutos de irradiação, k e R^2 , para o catalisador TiO_2 .

$[TiO_2](mg \cdot L^{-1})$	%Red (%)	$k (min^{-1})$	R^2
50	53,63	$1,27 \times 10^{-2}$	0,999
100	62,23	$1,62 \times 10^{-2}$	0,998

Tabela 5. Matriz de planejamento fatorial 2^3 com resultado de porcentagem de redução da absorvância em função do pH da solução, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de dióxido de titânio.

Experimento	pH	$H_2O_2 (mg \cdot L^{-1})$	$TiO_2 (mg \cdot L^{-1})$	%Red (%)
P1	-1	-1	-1	39,78
P2	-1	-1	1	42,60
P3	-1	1	-1	55,89
P4	-1	1	1	47,75
P5	1	-1	-1	38,76
P6	1	-1	1	67,50
P7	1	1	-1	46,86
P8	1	1	1	71,20
P9	0	0	0	51,63
P10	0	0	0	53,20
P11	0	0	0	52,41

Tabela 6. Efeitos e coeficientes das variáveis principais e das interações do processo de fotodegradação com irradiação artificial para redução da absorvância.

Variáveis e interações	Efeito da Variável	Coefficiente do modelo	Erro padrão do coeficiente	$t_{exp} (4)$	p -valor
Intercepto	51,598	51,598	0,461	111,916	0,000
pH	9,575	4,787	0,540	8,855	0,000
H_2O_2	8,265	4,132	0,540	7,644	0,001
TiO_2	11,940	5,970	0,540	11,042	0,000
pH/ H_2O_2	-2,365	-1,182	0,540	-2,187	0,093
pH/ TiO_2	14,600	7,300	0,540	13,503	0,000
H_2O_2/TiO_2	-3,840	-1,920	0,540	-3,551	0,023

$$R^2 = 0,97838$$

Tabela 7. Análise de variância do modelo previsto para o processo de fotodegradação na redução da absorvância.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F	<i>p</i> -valor
pH	183,361	1	183,361	78,421	0,000
H ₂ O ₂	136,620	1	136,620	58,430	0,001
TiO ₂	285,127	1	285,127	121,945	0,000
pH/H ₂ O ₂	11,186	1	11,186	4,784	0,093
pH/TiO ₂	426,320	1	426,320	182,331	0,000
H ₂ O ₂ /TiO ₂	29,491	1	29,491	12,613	0,023
Erro Padrão	9,353	4	2,338		
Total	1081,459	10			



BIORREMEDIÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES COM A UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ESTRUTURADOS



BIORREMEDIATION OF EMERGING POLLUTANTS WITH THE USE OF STRUCTURED MATERIALS

ROSA, Mirna Sales Loiola^{1*}; NUNES, Luís Antônio Oliveira²; SILVA, Ives Brian Campelo Leite³; FIGUEIREDO, Francisco Cardaso⁴; SANTOS JUNIOR, Jose Ribeiro dos⁵

^{1,3,5}Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella - Bairro Ininga -, cep 64049-550, Teresina, Piauí, Brasil
(fone: +55 86 3215-5525; fax: +55 863215-5526)

²Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Rua Aprígio Veloso, 882, Bairro Universitário, Campina Grande, Paraíba, Brasil, CEP 58429-140

(fone: (+55) 83 2101-1153)
e-mail: mirnasales01@hotmail.com

Received 01 February 2017; received in revised form 14 February 2017; accepted 22 February 2017

RESUMO

As atividades humanas na indústria, transporte, agricultura e urbanização vêm gerando o lançamento de poluentes emergentes, isto é, substâncias resistentes especialmente nos corpos hídricos, como fármacos, disruptores endócrinos, metais pesados, corantes têxteis, compostos clorados, nitro fenóis e pesticidas. Para o tratamento de sistemas atingidos por poluentes emergenciais, o processo de biorremediação tem sido mundialmente utilizado, e consiste no uso de micro-organismos que degradam poluentes. Esse processo pode ser potencializado utilizando materiais estruturados que imobilizam os micro-organismos por adsorção física ou química e os transporta até o poluente. Esta revisão destaca as caracterizações dos materiais estruturados imobilizados ou livres por Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e Transmissão (TEM), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDAX), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difractometria de Raios X (DRX) e a Influência do parâmetro pH no processo de imobilização e biorremediação.

Palavras-chave: poluentes *emergentes*, *materiais estruturados*, *biorremediação*.

ABSTRACT

Human activities in industry, transportation, agriculture and urbanization have been generating the release of emerging pollutants, in other words substances resistant especially in water bodies such as drugs, endocrine disruptors, heavy metals, textile dyes, chloride compounds, nitro phenols and pesticides. For the treatment of systems reached by these emerging pollutants, the bioremediation process has been used worldwide, and consists in using microorganisms that degrade pollutants. This process can be potentiated using structured materials that immobilize the microorganisms by physical or chemical adsorption and transports them to the pollutant. This review highlights the characterization of the structured immobilized or free materials by Scanning Electron Microscopies (SEM) and Transmission (TEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Energy Dispersive X-ray Analysis (EDAX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD) and the influence of the pH on immobilization and bioremediation processes.

Keywords: *emerging pollutants*, *structured materials*, *bioremediation*.

INTRODUÇÃO

O aumento populacional de 1 para 7 bilhões vem impulsionando o desenvolvimento descontrolado das múltiplas atividades humanas nos setores industrial, de transportes, na agricultura e urbanização (Gavrilescu *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2016). A demanda crescente de consumidores tem intensificado a poluição de moléculas de água com uma variedade de produtos químicos de limpeza, farmacêuticos, pesticidas, disruptores endócrinos (substâncias que mimetizam os hormônios dos seres vivos, alterando a sua produção e secreção), compostos clorados e nitrofenóis, e seus derivados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, corantes orgânicos têxteis, pesticidas e metais pesados, são os chamados poluentes emergentes (Gavrilescu *et al.*, 2015., Priya *et al.*, 2014., Odukkathil e Vasudevan, 2016., Cahana *et al.*, 2013., Saqib *et al.*, 2013).

Alguns destes poluentes não são degradados pelas etapas de tratamento de água tais como, pré-cloração, pré-alkalinização, coagulação, floculação, decantação, filtração, pós-alkalinização, desinfecção e fluoretação (SABESP, 2017). Logo, são resistentes em baixíssimas concentrações. Dessa maneira, após sua passagem pelas estações de tratamento, continuam livres no meio, podendo atingir as águas para abastecimento humano, e consequentemente gerar disfunção no sistema endócrino e reprodutivo de seres humanos e dos animais, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos e incidência de neoplasias malignas (Cahan *et al.*, 2013).

Para conter tais poluições, o processo de biorremediação vem sendo empregado mundialmente, e utiliza micro-organismos, tais como vírus, bactérias (Tuomela e Hatakka, 2011), protozoários (Martín-González *et al.*, 2006) fungos (as leveduras) e plantas para transformar compostos orgânicos ou metais tóxicos como o Cr^{6+} e As^{5+} existentes nos solos contaminados, aquíferos, lodos e resíduos, em formas menos ou não tóxicas Cr^{3+} e As^{+3} (Santaeufemia *et al.*, 2016). Dessa maneira, um composto orgânico tóxico é degradado e chega até a sua mineralização, isto é, os compostos originais como a H_2O , CO_2 e CH_4 . (Berezina, Yada e Lefebvre, 2015; Alvareza *et al.*, 2017). Entretanto, o processo de biorremediação por si só não é tão rápido e eficaz na degradação do

poluente. Logo, também vem sendo utilizado materiais estruturados imobilizantes, isto é, transportadores de micro-organismos até o poluente em questão (Berezina, Yada e Lefebvre, 2015; Alvareza *et al.*, 2017).

A imobilização de micro-organismos é um processo que produz biofilmes degradantes de contaminantes específicos promovendo significativamente a biorremediação (Zhong *et al.*, 2015; Linet *et al.*, 2014). Existem cinco principais técnicas de imobilização: adsorção, ligação em uma superfície de floculação (eletrostática ou covalente), natural ou artificial, aprisionamento e encapsulamento (Biswaset *et al.*, 2017). Dentre os métodos desenvolvidos de imobilização, a adsorção (fenômeno de concentração de uma substância na superfície de um sólido ou líquido) é o mais comum em virtude da espontaneidade do processo (Costa e Tavares, 2016).

Os sólidos utilizados para adsorver bactérias, vírus, fungos ou plantas no processo de imobilização são comumente materiais estruturados, tais como, argilominerais (vermiculita, montmorilonita, caulinita), resíduos de materiais lignocelulósicos (palha de arroz, turfa de coco, bagaço de cana de açúcar, dentre outros) e quitosana obtida a partir da desacetilação da quitina (Ali, Asim e Khan, 2012., Rajapaksha *et al.*, 2016).

A reversibilidade dessas reações é denominada dessorção, que pode ser definida como a liberação de uma substância ou material de uma interface entre uma superfície sólida e uma solução. (Vinha-Freitas I.C. *et al.*, 2010).

Partindo-se desse contexto, o objetivo principal desta revisão é apresentar e discutir os artigos mais recentes sobre os materiais estruturados naturais usados nos processos de biorremediação de poluentes emergentes. No artigo também são apresentados a caracterização dos materiais imobilizantes e a influência do parâmetro pH tanto na imobilização dos micro-organismos no material quanto na biorremediação do poluente.

DESENVOLVIMENTO OU MATERIAL E MÉTODOS OU PARTE EXPERIMENTAL

POLUENTES EMERGENTES

Os poluentes emergentes podem ser

definidos como qualquer substância química sintética ou natural ou qualquer microorganismo que não é monitorado no ambiente facilmente (Battaglin *et al.*, 2007) mas que recentemente foi detectado nos córregos, nas águas subterrâneas, na água potável, no ar, nos alimentos e nos produtos utilizados diariamente (Thomaidis, 2012). Uma das principais fontes de poluentes emergentes são os efluentes de águas residuais urbanas e de tratamento de águas residuais (ETAR) não tratadas (Petrovic, 2003). Eles caracterizam-se pela seguinte gama de substâncias: produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCP) (Mills e Gravell, 2015; Patiño, 2015; Chaukura *et al.*, 2016; Jiang, 2013), hormônios e esteroides (Henríquez-Hernández *et al.*, 2017; López-Doval *et al.*, 2017), benzotiazóis, benzotriazóis, naftalenos policlorados (PCNs), perfluorquímicos (PFCs), alcanos policlorados (PCAs) (Alneyadi e Ashra, 2016), polidimetilsiloxanos (PDMS) (Fernández-Cruz, Martínez-Carballo e Simal-Gándara, 2017), almíscares sintéticos (Mailler *et al.*, 2016) compostos quaternário de amônio (QAC), bisfenol A (BPA), triclosan (TCS), triclocarban (TCC), bem como pesticidas polares (Chaukura *et al.*, 2016), produtos veterinários (Ferreira *et al.*, 2016; Rodríguez-Rodríguez *et al.*, 2014) compostos/subprodutos industriais, plastificantes (Avio, Gorbi e Regoli, 2016), aditivos alimentares e nano-materiais de engenharia (Glassmeyer, 2007).

Dentre os poluentes emergentes, os disruptores endócrinos químicos (Gomis *et al.*, 2014) têm o potencial de afetar os processos hormonais, como a reprodução, pois os organismos aquáticos gastam seus ciclos de vida inteiros em contato contínuo com água, logo, seus efeitos na saúde são assustadores, incluindo uma gama de problemas reprodutivos, anormalidades no trato reprodutivo masculino e feminino, perda de fetos, problemas de menstruação, mudanças nos níveis hormonais, problemas comportamentais e cerebrais (Nurchia *et al.*, 2014).

Para conter tais problemas de saúde, uma variedade de diferentes processos físicos, químicos e biológicos vem sendo utilizados, tais como fotólise, hidrólise, biorremediação (Yusa, Ye e Calafat, 2012), volatilização, sorção e diluição simples para reduzir sua concentração no ambiente (Glassmeyer, 2007).

BIORREMEDIAÇÃO

A biorremediação é o uso de microorganismos, tais como, bactérias (Vidali, 2001; Hatzikioseyan, 2010), fungos (Malik, 2006; Prasad, 2011) e plantas (Malik, 2006; Banerjee *et al.*, 2016) para a degradação de produtos químicos perigosos no solo, sedimentos, água ou outros materiais contaminados (Bento *et al.*, 2003; Matsubara, Lynch e De Leij, 2006). Ela pode ser por atenuação natural (Rockne e Reddy, 2003) isto é, pouca ou nenhuma ação humana, bioestimulação ou bio-aumento, por adição deliberada de microorganismos naturais ou modificados e materiais estruturados para acelerar as capacidades catalíticas desejadas (Prasad, 2011; Singh *et al.*, 2014).

Como em boa parte dos processos de biorremediação os microorganismos degradam compostos orgânicos em componentes que podem ser absorvidos por outros microrganismos como nutrientes ou podem ser devolvidos ao ambiente de forma segura. Eles metabolizam os produtos químicos para produzir dióxido de carbono e água por mecanismo de respiração aeróbia (Gavrilescu *et al.*, 2014; Maszenana *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2017; Hong e Gu, 2009); metano, nitrogênio gasoso, ácido sulfídrico e metais reduzidos por mecanismo de respiração anaeróbia (Santini *et al.*, 2015); ácidos orgânicos, álcoois, dióxido de carbono e hidrogênio gasoso por fermentação (Ramírez *et al.*, 2014) consoante pode ser visto na Tabela 1. Entretanto, deve notar-se que em alguns casos, os metabolitos formados são mais tóxicos do que o composto original, como por exemplo, o percloroetileno e o tricloroetileno podem degradar-se para cloreto de vinilo (Samantaray, Mohapatra e Mishra, 2014).

De acordo com o local da biorremediação, ela pode ser de dois tipos, in-situ (Yadava, Mathur e Adamowsk, 2016) se o processo ocorre no mesmo local afetado pela poluição e ex-situ se houver a deslocalização do material contaminado (solo e água) para um local diferente para acelerar a biocatálise (Chen *et al.*, 2015; Bell *et al.*, 2011).

Boa parte dos avanços na biorremediação foi realizada através da assistência das áreas científicas de microbiologia, bioquímica, biologia molecular, química analítica, química e engenharia ambiental, dentre outras (Costa *et al.*, 2016). Estes diferentes campos, cada um com a sua própria abordagem individual, têm

contribuído ativamente para o desenvolvimento do processo de biorremediação nos últimos anos (Hatzikioseyan, 2010).

MATERIAIS ESTRUTURADOS

Os materiais estruturados são aqueles em que sua estrutura está associada à disposição do arranjo atômico dos elementos, da orientação cristalográfica e/ou da composição química dos cristaltos adjacentes. Logo, podem ser do tipo cristalino ou amorfo (Zhou *et al.*, 2017).

Nos sólidos cristalinos, os átomos ou moléculas se dispõem espacialmente numa forma geométrica ordenada cúbica, rômica, tetragonal ou hexagonal e suas unidades estruturais (átomos, moléculas ou íons) podem fazer ligações químicas com micro-organismos (Yaghmae e Baghbaderani, 2017).

Já nos sólidos amorfos, a disposição dos átomos ou moléculas não segue um padrão de cristalização, sendo, portanto, aleatória (Yaghmae Baghbaderani, 2017).

Esses materiais quando adicionados ao ambiente contaminado aumentam a permeabilidade, aeração do oxigênio e facilitam o contato da água e dos nutrientes com os micro-organismos, intensificando a atividade microbiana (Qian *et al.*, 2016). Além disso, são transportadores de bactérias, enzimas, fungos para transformar o poluente emergencial em formas menos ou não tóxicas e são classificados como orgânico e inorgânico, natural ou sintético, são não tóxico para o micro-organismo imobilizado e para o ambiente, facilmente encontrado na natureza, barato, estável (Li *et al.*, 2016; Boraha e Yadav, 2016).

Dentre os materiais estruturados, as argilas destacam-se como argilominerais, podendo conter ferro, alumínio e magnésio, matéria orgânica e sais solúveis e podem ser dos tipos 2:1 e 1:1. Como exemplos de argilas 2:1, temos as vermiculitas e montmorilonitas compostas por uma folha de octaedros de Al intercalada por duas de tetraedros de Si e argilas 1:1, a caulinita com estrutura filossilicatada formada pelo empilhamento regular de folhas de tetraedros de Si e octaedros de Al. Ambos os tipos apresentam uma carga de superfície negativa, a qual é a soma das cargas variáveis e permanentes. A carga permanente é devido à

presença de substituições isomórficas dos átomos centrais nas folhas octaédricas e/ou tetraédrica. Dessa maneira, as argilas têm uma capacidade de adsorção elevada, devido à sua estrutura lamelar, que proporciona elevadas áreas superficiais específicas (Errais *et al.* 2011). A quitosana é um biopolímero obtido através da desacetilação da quitina proveniente de rejeitos de indústrias pesqueiras e tem muita semelhança à celulose, diferenciando apenas no grupo funcional pendente ao carbono 2. A presença das hidroxilas e grupamento amina desse biopolímero favorece a adsorção através de interações por atração eletrostática (Silva *et al.*, 2011).

Já a fibra de coco verde, palha de arroz, bagaço de cana, musgo, microalgas são materiais que contém lignina e celulose em sua composição química e também tem sido empregada como materiais estruturados.

A celulose é um biopolímero cristalino fonte de matérias primas, sendo estruturada através de ligações 1,4-β-glucose nas unidades de anidrogucose, apresentando várias ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, que fornecem a grande estabilidade deste material (Errais *et al.*, 2011). Boa parte dos micro-organismos apresenta uma boa imobilização em celulose.

A lignina é um composto fenil propanoide e que apresenta estrutura amorfa, ao contrário da celulose que tem estrutura cristalina (Lee *et al.*, 2010). A estrutura da lignina pode variar dependendo do tipo e das espécies de plantas. Mundialmente a produção de lignina é cerca de 26 milhões de toneladas/ano pelo processo químico de polpação (Mäki-arvela *et al.*, 2010).

Outros materiais vêm sendo utilizados pela técnica de biorremediação, tais como, turfa, cavacos de madeira, flocos de farelo de trigo, algodão e diferentes tipos de resíduos agroindustriais (Lee *et al.*, 2010).

Na Figura 1, são mostradas as estruturas dos materiais utilizados como imobilizantes de micro-organismos em meio aquoso.

Na Tabela 2, dentre os diversos materiais apresentados, destaca-se a fibra de coco verde como imobilizante de micro-organismos para remoção de poluentes emergenciais, pois vem sendo o material mais procurado, devido ao

baixo custo e fácil disponibilidade na forma de resíduo.

CARACTERIZAÇÃO

Como foi visto anteriormente, a disposição atômica ou molecular determina a estrutura do material e para determinar tais estruturas é necessário utilizar as técnicas de caracterização, tais como, Difractometria de Raios X (DRX), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) ou Energia Dispersiva de Raios X (EDX, XEDS) ou Análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDAX) de materiais devem ser utilizadas (Angelim *et al.*, 2013).

A Difractometria de Raios X (DRX) é utilizada para determinar a estrutura cristalina ou amorfa do material (Sathvika *et al.*, 2015) e o Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para determinar a estrutura química do material a partir de seus grupos funcionais característicos (Deng *et al.*, 2016). Ambas são técnicas complementares para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

As técnicas MEV e TEM são comumente usadas para visualizar as características morfológicas da superfície do material e também avaliar a adesão de micro-organismos no material estruturado e a formação ou não de biofilmes (Sathvika *et al.*, 2015).

De acordo com a Tabela 3, observa-se que apenas o trabalho de Deng, *et al.*, 2016, propuseram as três técnicas de caracterização para os materiais estruturados e biofilmes, como são mostradas nas Figuras 2a, 3b e 4.

Na Figura 2a, são vistos os padrões de Difractometria de Raios X para o pó de casca de amendoim (PSP) e pó de casca de amendoim modificado com peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio (M-PSP). Os padrões mostram pico de difração 2θ em $15,5^\circ$ e $22,5^\circ$ atribuídos ao domínio cristalino da estrutura da celulose (Mututuvari e Tran, 2014; Sathvika *et al.*, 2015; Richarda *et al.*, 2014). No pó de casca de amendoim, a intensidade dos picos em $15,5^\circ$ e $22,5^\circ$ são 504 e 694; Já para o pó de casca de amendoim modificado são 464 e 595. A redução da intensidade dos picos para M-PSP indicam que o PSP tem maior caráter cristalino que M-PSP, estes resultados são provavelmente devido

à destruição de C=C e C-C do anel benzênico da celulose em M-PSP.

Na Figura 3b, são mostradas as principais alterações dos componentes químicos do PSP durante o tratamento até a formação de M-PSP. Consoante a Tabela 4, a banda em 1625 cm^{-1} é atribuída à absorção de O-H e C-O, em 1550 cm^{-1} à C=O e 1385 cm^{-1} são características de grupos C-H. A banda em 1030 cm^{-1} é atribuído ao alongamento C-O de um álcool tanto em celulose como em hemiceluloses. A atribuição da banda em 750 cm^{-1} é para =C-H do anel aromático da celulose (Sathvika *et al.*, 2015). Para PSP, as bandas em 1030 cm^{-1} e 750 cm^{-1} em espectros FTIR são significativamente melhoradas depois de modificados, que são tipicamente associados com grupos característicos C-O, C=O ou C-H. Estes resultados indicam que o C-O, C=O ou os grupos C-H no pó de casca de amendoim são reforçados com solução de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio. Esta troca pode ser devido à destruição do anel de benzeno na celulose. Os resultados de FTIR de PSP e M-PSP que mostra a presença de grupos funcionais do material estruturado cristalino celulose, corroboram com os resultados de DRX de PSP e M-PSP.

Na Figura 4, a imagem de MEV em (a) mostrou que o pó de casca de amendoim (PSP) tem menor porosidade que o pó de casca de amendoim modificado (M-PSP) com peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio em (b). Esse resultado mostra que a adsorção das células sobre M-PSP foi mais eficaz que em PSP. A confirmação da imobilização de células em M-PSP foi por imagens de MEV mostradas em (c), onde as bactérias estavam firmemente imobilizadas em M-PSP, visto por sua forma de haste de aproximadamente 1 mm de comprimento e 0,3 mm em diâmetro e com os resultados de DRX e FTIR nas Figuras 2 e 3.

De acordo com a Tabela 3, observa-se que Sathvika *et al.*, 2015, utilizaram as técnicas FTIR e MEV, como pode ser visto nas Figuras 5 e 6.

O espectro de FTIR na Figura 5 mostra alterações típicas nas frequências de vibração do grupo funcional após a adsorção de cromo sobre a superfície do biopolímero imobilizado por micróbios (Ji *et al.*, 2017). Conforme a Tabela 5, a absorção a $3326,4\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao grupo N-H na superfície da levedura e vibrações O-H tanto da levedura quanto da celulose (Calliari *et*

al., 2017). A mudança para $3314,8\text{ cm}^{-1}$ após a adsorção de Cr (VI) mostra o envolvimento de grupos amina e hidroxila das células de levedura na interação. A absorção a $2882,1\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao alongamento característico C-H de grupos CH_2 em celulose (Zhang, Jung e Zhao, 2017). A banda em $1634,3\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à banda amida-I da ligação proteína-peptídeo da biomassa fúngica. A banda em $1421,3\text{ cm}^{-1}$ na biomassa descarregada resulta de vibrações simétricas C=O (COO^-) no aminoácido terminal da biomassa. O deslocamento de $1030,6\text{ cm}^{-1}$ para $1024,3\text{ cm}^{-1}$ é uma indicação da participação do grupo C-O do polissacarídeo no processo de bioadsorção. A presença de uma pequena banda a $888,05\text{ cm}^{-1}$ na biomassa tratada com Cr (VI) é uma região característica Cr=O do cromo.

Na Figura 6, são representadas as características de superfície na matriz de celulose imobilizada por levedura em (A), aparecimento de alguns aglomerados distintos após a adsorção de cromo em (B) e análise de energia dispersiva de raios X (EDAX) com aparecimento de cromo, confirmando sua adsorção no biofilme com os resultados de FTIR na Figura 5.

Os trabalhos de Basak, Bhunia & Dey, 2014 e Singh & Balomajumder., 2016 propuseram morfologias de materiais imobilizados e não imobilizados por micro-organismo representadas nas Figuras 7, 8.

A partir da Figura 7, pode-se constatar em (a) a micrografia da partícula de bagaço de cana de açúcar antes da imobilização da levedura *Cândida tropicalis* PHB5, revela estrutura superficial porosa de células de talo de bagaço de cana de açúcar. Em (b) as células de levedura imobilizadas no talo de bagaço de cana de açúcar com firmeza e alta concentração de biomassa, indicadas por setas pretas.

A análise de MEV na Figura 8 (a) levou a conclusão que a superfície da bactéria *Pseudomonas putida* (MTCC 1194) é porosa, áspera e heterogênea com ampla rede de grumos, indicando também elevada área superficial para a ligação de poluentes em sua superfície. Na Figura 8 (b), após imobilização da bactéria na superfície do bioadsorvente foi formado um filme de micro-organismos na superfície do carvão ativado de casca de coco. Na Figura 8 (c), a morfologia da superfície da

bactéria imobilizada foi alterada de áspera à lisa sem nenhum grumos após a bioadsorção e bioacumulação de fenol e cianeto. Isto mostrou que o fenol e o cianeto foram amplamente impregnados na superfície celular de *P. putida* (MTCC 1194).

EFEITO DO pH NA IMOBILIZAÇÃO DE MICRO-ORGANISMO

No processo de bioadsorção, o pH da solução do poluente afeta a adsorção do micro-organismo na superfície do material (De Oliveira et al., 2017; Gao, Guo e Zhang, 2016; Brigante e Avena, 2016) e também a sua biorremediação por células livres e imobilizadas. A maioria das literaturas da Tabela 6, considerou que o pH da solução líquida é o parâmetro mais significativo.

Os estudos de Singh & Balomajumder (2016), Cristóvão et al., (2011), Basak, Bhunia & Dey, (2014) e Sathvika et al., (2015) realizaram testes de adsorção utilizando o pH como parâmetro (Chen et al., 2014), conforme a Tabela 6.

No estudo de Singh & Balomajumder (2016), a solução de fenol e cianeto com pH igual a 7,2, foi o pH ótimo para a imobilização por adsorção e para o crescimento de bactérias *Pseudomonas putida* em carvão ativado de casca de coco. Nestas soluções, a porcentagem de biorremediação de fenol aumentou de 57,03% em células livres para 69,43% em células imobilizadas e para o cianeto de 75,8% em células livres para 86,80% em células imobilizadas.

No estudo de Cristóvão et al., (2011), as soluções de corantes reativos RB5, RB114, RY14 ajustadas a pH igual a 7,5, foi o melhor pH para a adsorção de enzima lacase comercial em fibra de coco verde. Nestas soluções, aumentou também a degradação dos corantes por enzimas livres e imobilizadas em fibra de coco verde (Majeau, Brar & Tyagi, 2010). Os resultados foram 45, 49, 63% de remoção dos corantes RB5, RB114 e RY14 para lacase comercial livre e 90, 90, 80% de remoção dos corantes RB5, RB114 e RY14 para lacase comercial imobilizada.

No estudo de Basak, Bhunia & Dey, (2014), a solução de fenol com pH igual a 6,0, foi o ideal para imobilizar *Levedura Cândida tropicalis* em bagaço de cana de açúcar. Nessa

solução, a porcentagem de degradação de fenol tanto por leveduras livres quanto por leveduras imobilizadas foi cerca de 99%.

A imobilização de levedura em celulose, no estudo de Sathvika *et al.*, (2015), foi máxima em solução de cromo com pH igual a 2,5. Nessa solução, a porcentagem de remoção de cromo na forma de HCrO_4^- foi de 95% em células imobilizadas e a porcentagem de remoção de cromo em células livres não foi determinada.

A imobilização dos micro-organismos em soluções ligeiramente básicas acontece por quimissorção (Fan *et al.*, 2017), isto é, formação de ligação covalente e/ou ligação de hidrogênio entre o micro-organismo e a superfície do material (HU *et al.*, 2017). Por outro lado, em soluções ácidas, onde a concentração de íons H^+ é elevada, os íons hidroxila (OH^-) 2, 4 e 6 do material estruturado lignocelulósico e da quitosana ficará protonado (OH^{+1}), garantindo a imobilização por fisissorção (Santra e Sarkar, 2016) ou seja, adsorção por atração eletrostática entre a superfície do material protonado e a carga negativa do micro-organismo (Kurade *et al.*, 2016; Dos Santos *et al.*, 2017).

Deng *et al.*, (2016) e Cao *et al.*, (2016), não determinaram o pH ótimo para imobilização dos micro-organismos estudados.

CONCLUSÕES

Os estudos das literaturas mostraram que houve um aumento na produção e derramamento de fármacos provenientes da indústria farmacêutica, disruptores endócrinos, óleo diesel, compostos clorados e nitro fenóis, e seus derivados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, corantes orgânicos têxteis, pesticidas e metais pesados (poluentes emergenciais) em corpos hídricos, solos, aquíferos subterrâneos.

Praticamente todos os materiais estruturados utilizados como transporte para a biorremediação são resíduos naturais, não-tóxicos, de baixo custo, facilmente disponíveis na natureza.

As caracterizações de materiais por MEV e TEM com EDS ou EDAX, DRX e FTIR nos mostram que boa parte dos materiais estruturados com elevada área superficial, superfície porosa e áspera, cristalino e com

grupos funcionais hidroxila (OH^-) imobilizam por adsorção micro-organismos que crescem formando um biofilme na superfície do material.

Os resultados mostraram que o processo de biorremediação de poluentes é mais eficaz quando se utiliza um material transportador de micro-organismos e também quando se ajusta a solução do poluente ao pH ótimo para a adsorção que foi encontrado no estudo com vários valores de pH.

REFERÊNCIAS:

1. Alvarez, A., Saeza, M. J., Costa, D. S. J., Colina, L. V., Fuentes, S. M., Cuozzo, A. S., Benimeli, S. C., Polti, A. M., & Amoroso, J. M. (2017). Actinobacteria: Current research and perspectives for bioremediation of pesticides and heavy metals. *Chemosphere*, **2017**, 166, 41-62.
2. Ali, I., Asim, M., & Khan, A. T (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, **2012**, 113, 170-183.
3. Alneyadi, H. A., & Ashra, S. S. Differential enzymatic degradation of thiazole pollutants by two different peroxidases – A comparative study. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 303, 529-538.
4. Angelim, L. A., Costa, P. S., Farias, S. C. B., Aquino, F. L., & Melo, M. M. V. An innovative bioremediation strategy using a bacterial consortium entrapped in chitosan beads. *Journal of Environmental Management*, **2013**, 127, 10-17.
5. Avio, G. C., Gorbi, S., & Regoli, F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research*, 2016.
6. Basak, B., Bhunia, B., & Dey, A. Studies on the potential use of sugarcane bagasse as carrier matrix for immobilization of *Candida tropicalis* PHB5 for phenol biodegradation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2014**, 93, 107-117.
7. Battaglin, W., Drewes, J., Bruce, B., & McHugh, M. Introduction: contaminants of emerging concern in the environment. *Water Resources Impact*, **2007**, 9.
8. Banerjee, A. Roy, A., Dutta, S., Mondal, S. Bioremediation of hydrocarbon – a review. *International Journal of Advanced Research*, **2016**, 4, 1303-1313.
9. Bell, Y. K., Wells, M. J. M., Traexler, A. K., Pellegrin, M., Morse, A., Bandy, J. Emerging Pollutants. *Water Environment Research*, **2011**, 83, 1-79.
10. Bento, M. F., Camargo, O. A. F.; Okeke, B; Frankenberger-Júnior, T. W. Bioremediation of

- soil contaminated by diesel oil. *Brazilian Journal of Microbiology*, **2003**, 34, 65-68.
11. Bezza, A. F., Beukes, M., Chirwa, N. M. E. Application of biosurfactant produced by *Ochrobactrum intermedium* CN3 for enhancing petroleum sludge bioremediation. *Process Biochemistry*, **2015**, 50, 1911-1922.
 12. Biswas, B., Sarkar, B., McClure, S & Naidu, R. Modified osmium tracer technique enables precise microscopic delineation of hydrocarbon-degrading bacteria in clay aggregates. *Environmental Technology & Innovation*, **2017**, 7, 12-20.
 13. Berezina, N., Yada, B., & Lefebvre, R. From organic pollutants to bioplastics: insights into the bioremediation of aromatic compounds by *Cupriavidus necator*. *New Biotechnology*, **2015**, 32, 47-53.
 14. Boraha, D., & Yadav, S. N. R. Bioremediation of petroleum based contaminants with biosurfactant produced by a newly isolated petroleum oil degrading bacterial strain. *Egyptian Journal of Petroleum*, **2016**.
 15. Brigante, M & Avena, M. Biotemplated synthesis of mesoporous silica for doxycycline removal. Effect of pH, temperature, ionic strength and Ca^{2+} concentration on the adsorption behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 225, 534-542.
 16. Cao, W., Wang, Y., Sun, L., Jiang, J., & Zhang, Y. Removal of nitrogenous compounds from polluted river water by floating constructed wetlands using rice straw and ceramsite as substrates under low temperature conditions. *Ecological Engineering*, **2016**, 88, 77-81.
 17. Cahana, R., Steina, M., Anker, Y., Langzamb, Y., & Nitzan, Y. Innovative utilization of coal bottom ash for bioremediation of toxic organic pollutants. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2013**, 85, 421-428.
 18. Cahan, R., Stein, M., Anker, Y., Langzam, Y., & Nitzan, Y. Innovative utilization of coal bottom ash for bioremediation of toxic organic pollutants. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2013**, 85, 421-428.
 19. Costa, B. Z., Rodrigues, D. V., De Oliveira, M. V., Ottoboni, M. M. L., & Marsaioli, J. A. Enzymatic potential of heterotrophic bacteria from a neutral copper mine drainage. *Brazilian Journal of Microbiology*, **2016**, 47, 846-852.
 20. Caliari, P. I., Márcio H.P. Barbosa, P. H. M., Ferreira, O. S., Teófilo, F. R. Estimation of cellulose crystallinity of sugarcane biomass using near infrared spectroscopy and multivariate analysis methods. *Carbohydrate Polymers*, **2017**, 158, 20-28.
 21. Costa, F & Tavares, T. Biosorption of nickel and cadmium in the presence of diethylketone by a *Streptococcus equisimilis* biofilm supported on vermiculite. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2016**, 115, 119-132.
 22. Chaukura, N., Gwenzi, W., Tavengwa, N., & Manyuchi, M. M. Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: Opportunities and challenges for developing countries. *Environmental Development*, **2016**, 19, 84-89.
 23. Chen, J., Shu, C., Wang, N., Feng, J., Ma, H., & Yan, W. Adsorbent synthesis of polypyrrole/TiO₂ for effective fluoride removal from aqueous solution for drinking water purification: Adsorbent characterization and adsorption mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2017**, 495, 44-52.
 24. Chen, M., Xu, P., Zeng, G., Yang, C., Huang, D., Zhang, J. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs. *Biotechnology Advances*, **2015**, 33, 745-755.
 25. Cristóvão, O. R., Tavares, M. P. A., Brígida, I. A., Loureiro, M. J., Boaventura, R. A. R., Macedo, A. E., & Coelho, Z. A. M. (2011). Immobilization of commercial laccase onto green coconut fiber by adsorption and its application for reactive textile dyes degradation. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2011**, 72, 6-12.
 26. De Oliveira, T., Guégan, R., Thiebault, T., Le Milbeau, C., Muller, F., Teixeira, V., Giovanela, M., & Boussafir, M. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *Journal of Hazardous Materials*, **2017**, 323, 558-566.
 27. Deng, F., Liao, C., Yang, C. Guo, C., & Dang, Z. Enhanced biodegradation of pyrene by immobilized bacteria on modified biomass materials. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2016**, 110, 46-52.
 28. Dos Santos, M. M. R., Gonçalves, L. G. R., Constantino, L. R. V., Santilli, V. C., Borges, D. P., Jairo Tronco, & Pinto, G. F. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. *Applied Clay Science*, **2017**, 140, 132-139.
 29. Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., & Morvan, G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*, **2011**, 275, 74-81.
 30. Fan, S., Wang, Y., Wang, Z., Tang, J., Tang, J., & Xu, Li. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical*

- Engineering, **2017**, 5, 601-611.
31. Fernández-Cruz, T., Martínez-Carballo, E., & Gándara, J. Perspective on pre- and post-natal agro-food exposure to persistent organic pollutants and their effects on quality of life. *Environment International*, **2017**, 100, 79-101.
 32. Ferreira, L., Rosales, E., Danko, S. A., M., Sanromán, A., & Pazos, M. M. *Bacillus thuringiensis* a promising bacterium for degrading emerging pollutants. *Process Safety and Environmental Protection*, **2016**, 101, 19-26.
 33. Gao, Y., Guo, Y., & Zhang, H. Iron modified bentonite: Enhanced adsorption performance for organic pollutant and its regeneration by heterogeneous visible light photo-Fenton process at circumneutral pH. *Journal of Hazardous Materials*, **2016**, 302, 105-113.
 34. Glassmeyer, T. S. The cycle of emerging contaminants. *Water Resources Impact*. 2007, 9, 5-7.
 35. Gavrilescu, M., Demnerova, K., Aamand, J., Agathos, J., & Fava, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, **2015**, 32, 147-156.
 36. Gomis, J., Prevot, B. A., Montoneri, E., González, C. M., Amat, M. A., Mártire, O. D., Arquesa, A., Carlos, L. Waste sourced bio-based substances for solar-driven wastewater remediation: Photodegradation of emerging pollutants. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 235, 236-243.
 37. Hatzikioseyian, A. Principles of bioremediation processes. *Trends in Bioremediation and Phytoremediation*, **2010**, 23-54.
 38. Henríquez-Hernández, A. L., Montero, D., Camacho, M., Ginés, R., Bordón, R. B., D, L., Valerón, F. P., Almeida-González, M., Zumbado, M., Haroun, R., Luzardo, P. O. Comparative analysis of selected semi-persistent and emerging pollutants in wild-caught fish and aquaculture associated fish using Bogue (*Boops boops*) as sentinel species, **2017**, 581-582, 199-208.
 39. Hong, Y e Gu, D. J. Bacterial anaerobic respiration and electron transfer relevant to the biotransformation of pollutants. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2009**, 63, 973-980.
 40. Hu, B., Hu, Q., Xu, D., & Chen, C. (2017). Macroscopic and microscopic investigation on adsorption of Sr (II) on sericite. *Journal of Molecular Liquids*, **2017**, 225, 563-568.
 41. Ji, C., Xu, P., Wang, S., Feng, Y., Su, T., Yu, M., & Cong, X. Reducing HC emissions from a gasoline engine at the starting conditions through activated carbon adsorption. *Applied Thermal Engineering*, **2017**, 112, 124-132.
 42. Jiang, J. Q. The Role of Ferrate(VI) in the Remediation of Emerging Micro Pollutants. *Procedia Environmental Sciences*, **2013**, 18, 418-426.
 43. Kurade, B. M., Kim, R.J., Govindwar, P. S., & Jeona, H. B. Insights into microalgae mediated biodegradation of diazinon by *Chlorella vulgaris*: Microalgal tolerance to xenobiotic pollutants and metabolism. *Algal Research*, **2016**, 20, 126-134.
 44. Li, C., Wang, S., Du, X., Cheng, X., Fu, M., Hou, N., & Li, D. Immobilization of iron- and manganese-oxidizing bacteria with a biofilm-forming bacterium for the effective removal of iron and manganese from groundwater. *Bioresource Technology*, **2016**, 220, 76-84.
 45. Lin, M., Liu, Y., Chen, W., Wang, H., & Hu, X. Use of bacteria-immobilized cotton fibers to absorb and degrade crude oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2014**, 88, 8-12.
 46. Lee, Y. C., Shin, H. J., Ahn, Y., Shind, M. C., Lee, M., & Yang, W. J. Biodegradation of diesel by mixed bacteria immobilized onto a hybrid support of peat moss and additives: A batch experiment. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 183, 940-944.
 47. López-Doval, C. J., Montagner, C. C., Albuquerque, A. F., Moschini-Carlose, V., Umbuzeiro, G., Pompêo, M. Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment, **2017**, 575, 1307-1324.
 48. Mailler, R., Gasperia, J. Coquet, Y., Buleté, A., Vulliet, E., Deshayes, S., Zedek, S., Mirandebreta, C., Eudes, V., Bressye, A., Caupos, E., Moillon, R., Chebbo, G., Rocher, V. Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale. **2016**, 542, 983-996.
 49. Majeau, J. A., Brar, K. S., Tyagi, & D. R. Laccases for removal of recalcitrant and emerging pollutants. *Bioresource Technology*, **2010**, 101, 2331-2350.
 50. Malik, A. Bioremediation. *Environmental microbiology*, **2006**.
 51. Martín-González, A. Silvia Díaz, S., Sara Borniquel, S., Gallego, A., Juan Carlos Gutiérrez, C. J. Cytotoxicity and bioaccumulation of heavy metals by ciliated protozoa isolated from urban wastewater treatment plants. *Research in Microbiology*, 2006, 157, 108-118.
 52. Mäki-Arvelaa, P., Anugwoma, I., Virtanen, P., Sjöholm, R., & Mikkola, P. J. Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic. *Industrial Crops and Products*, **2010**, 32, 175-201.
 53. Maszenana, M. A., Liu, Y., Ng, J. W. Bioremediation of wastewaters with

- recalcitrant organic compounds and metals by aerobic granules. *Biotechnology Advances*, **2011**, 29, 111-123.
54. Matsubara, M., Lynch, M. J., De Leij, M. A. A. F. A simple screening procedure for selecting fungi with potential for use in the bioremediation of contaminated land. *Enzyme and Microbial Technology*, **2006**, 39, 1365-1372.
 55. Mills, G e Gravell, A. Active and Passive Sampling for Pollutants of Emerging Concern. *Natural Resource Wales*, **2015**.
 56. Mututuvvari, M. T., & Tran, D. C. Synergistic adsorption of heavy metal ions and organic pollutants by supramolecular polysaccharide composite materials from cellulose, chitosan and crown ether. *Journal of Hazardous Materials*, **2014**, 264, 449-459.
 57. Nurchia, M. V., Crespo-Alonso, M., Pilo, I. M., Spano, N., Sanna, G., Toniolo, R. Sorption of ofloxacin and chrysoidine by grape stalk. A representative case of biomass removal of emerging pollutants from wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. **2015**, 1-7.
 58. Odukkathil, G & Vasudevan, N. Residues of endosulfan in surface and subsurface agricultural soil and its bioremediation. *Journal of Environmental Management*, **2016**, 165, 72-80.
 59. Patiño, Y., Díaz, E., Ordóñez, S. Performance of different carbonaceous materials for emerging pollutants adsorption. *Chemosphere*, **2015**, 119, 124-130.
 60. Patiño, Y., Díaz, E., Ordóñez, S., Gallegos-Suarez, E., Guerrero-Ruiz, A. Rodríguez-Ramos, I. Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chemosphere*, **2015**, 136, 174-180.
 61. Petrović, M., Gonzalez, S., Barceló, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2003**, 22, 685- 696.
 62. Prasad, M. N. V. A State-of-the-Art report on Bioremediation, its Applications to Contaminated Sites in India. Ministry of Environment & Forests, **2011**.
 63. Priya, M., Gurung, N., Mukherjee, K., & Bose, S. Microalgae in Removal of Heavy Metal and Organic Pollutants from Soil. *Microbial Biodegradation and Bioremediation*, **2014**, 519-537.
 64. Qian, L., Zhang, W., Yan, J., Han, L., Gao, W., Liu, R., & Chen, M. Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*, **2016**, 206, 217-224.
 65. Rajapaksha, U, A., Chen, S. S., Tsang, W. C. D., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S., Gao, B., Bolan, S. N., & Ok, S. Y. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere*, 2016, 148, 276-291.
 66. Ramírez, M. E., Camacho, V. J., Rodrigo, R. A. M., Cañizares, C. P. Feasibility of electrokinetic oxygen supply for soil bioremediation purposes. *Chemosphere*, **2014**, 117, 382-387.
 67. Richarda, B., Quilèsc, F., Carteret, C., & Brendel. O. Infrared spectroscopy and multivariate analysis to appraise α -cellulose extracted from wood for stable carbon isotope measurements. *Chemical Geology*, **2014**, 381, 168-179.
 68. Rodríguez-Rodríguez, E. C., Lucas, D., Barón, E., Gago-Ferreroc, P., Molins-Delgado, D., Rodríguez-Mozaz, S., Eljarrat, E., Díaz-Cruz, S. M., Barceló, D., Caminal, G., Vicent, T. Re-inoculation strategies enhance the degradation of emerging pollutants in fungal bioaugmentation of sewage sludge. *Bioresource Technology*, **2014**, 168, 180-189.
 69. Rockne, J. K. e Reddy, R. K. BIOREMEDIATION OF CONTAMINATED SITES. **2003**, 1-22.
 70. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47/>>. acesso em: 09 de fev.2017.
 71. Saqi, S, N, A., Waseem, A., Khan, F. A., Mahmood, Q., Khan, A., Habib, A., & Khan, R. A. Arsenic bioremediation by low cost materials derived from Blue Pine (*Pinus wallichiana*) and Walnut (*Juglans regia*). *Ecological Engineering*, **2013**, 51, 88-94.
 72. Samantaray, D., Mohapatra, S., Mishra, B. B. 14 – Microbial Bioremediation of Industrial Effluents. *Microbial Biodegradation and Bioremediation*, 2014, 325-339.
 73. Santini, C. T., Kerr, L. J., Warren, A. L. Microbially-driven strategies for bioremediation of bauxite residue. *Journal of Hazardous Materials*, **2015**, 293, 131-157.
 74. Santaefemia, S., Torres, E., Mera, R., & Abalde, J. Bioremediation of oxytetracycline in seawater by living and dead biomass of the microalga *Phaeodactylum tricornutum*. *Journal of Hazardous Materials*, **2016**, 320, 315-325.
 75. Sathvika, T., Manasi, Rajesh. V., & Rajesh, N. Microwave assisted immobilization of yeast in cellulose biopolymer as a green adsorbent for the sequestration of chromium. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 279, 38-46.
 76. Santra, D & Sarkar, M. Optimization of process variables and mechanism of arsenic (V) adsorption onto cellulose nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*, **2016**, 224, 290-302.
 77. Silva, F. E. C., Monteiro, P. D. R., Sousa, K. S., & Airoldi, C. Ethylenesulfide as a useful agent for incorporation on the biopolymer

- chitosan in a solvent-free reaction for use in lead and cadmium removal. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2011**, 106, 369-373.
78. Singh, N., & Balomajumder, C. Simultaneous biosorption and bioaccumulation of phenol and cyanide using coconut shell activated carbon immobilized *Pseudomonas putida* (MTCC 1194). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2016**, 4, 1604-1614.
 79. Singh, R., Singh, P., Sharma, R. Microorganism as a tool of bioremediation technology for cleaning environment: A review. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, **2014**, 4, 1-6.
 80. Thomaidis, S. N., Asimakopoulos, G. A., Bletsou, A. A. Emerging contaminants: a tutorial mini-review. *Global Nest*, **2012**, 14, 72-79.
 81. Tuomela, M e Hatakka, A. 6.16 – Oxidative Fungal Enzymes for Bioremediation. *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, **2011**, 6, 183-196.
 82. Vidali, M. Bioremediation. An overview. *Pure Appl. Chem*, **2001**, 73, 1163-1172.
 83. Vinha-Freitas, I. C., Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir, *Agropecuaria tecnica*, 2010,154,153-163.
 84. Yaghma, S. M., & Baghbaderani, A. H. Thermodynamics modeling of cohesive energy of metallic nano-structured materials. *Materials & Design*, **2017**, 114, 521-530.
 85. Wang, X., Zhang, D., Pan, X., Lee, D. J., Al-Misned, A. F., Mortuza, G. M., Gadd, M. G. Aerobic and anaerobic biosynthesis of nano-selenium for remediation of mercury contaminated soil. *Chemosphere*, **2017**, 266-273.
 86. Wu, X., Hui, S. K., Lee, S. K., W. Chen, R. Z., Hwang, H. D., Cho, R. Y., & Son, Y. G. Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 180, 91- 98.
 87. Yadava, B., Ch, S., Mathur, S., Adamowsk, J. Estimation of in-situ bioremediation system cost using a hybrid Extreme Learning Machine (ELM)-particle swarm optimization approach. *Journal of Hydrology*, **2016**, 543, 373-385.
 88. Yusa, V., Ye, X., Calafat, M. A. Methods for the determination of biomarkers of exposure to emerging pollutants in human specimens, **2012**, 38, 129-142.
 89. Zhang, H., Tang, J., Wang, L., Liu, J., Gurav, G., R & Sun, K. A novel bioremediation strategy for petroleum hydrocarbon pollutants using salt tolerant *Corynebacterium variabile* HRJ4 and biochar. *Journal of Environmental Sciences*, **2016**, 47, 7-13.
 90. Zhang, H., Jung, J., & Zhao, Y. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals films incorporated with essential oil loaded β -chitosan beads. *Food Hydrocolloids*, **2017**, 69, 164-172.
 91. Zhong, L., Truex, J. M., Kananizadeh, N., Li, Y., Lea, S. A., & Yan, X. Delivery of vegetable oil suspensions in a shear thinning fluid for enhanced bioremediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, **2015**, 175 -176, 17 - 25.
 92. Zhou, K., Qi, Z., Zha, B., Lu, S., Wang, H., Liu J., & Yan, H. The influence of crystallinity on the electrochromic properties and durability of NiO thin films. *Surfaces and Interfaces*, **2017**, 6, 91-97.

Tabela 1 - Representação dos possíveis tipos de mecanismos de biorremediação, seus respectivos doadores e receptores de elétrons e o produto formado.

Mecanismo	Doador de elétron	Receptor elétron	de	Produto
Respiração aeróbica	Composto orgânico	Oxigênio		CO ₂ , H ₂ O
Respiração anaeróbica	Composto orgânico	NO ₃ , SO ₄ , Fe ³⁺ , Mn ⁴⁺ , CO ₂		N ₂ , H ₂ S, Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , CH ₄ ,
Fermentação	Composto orgânico	Composto orgânico		Ácidos orgânicos, álcoois, H ₂ e CO ₂

Fonte: adaptado Rockne e Reddy, 2003.

Tabela 2 - Materiais estruturados, micro-organismos imobilizados e poluentes emergenciais.

Materiais estruturados	Micro-organismo imobilizados	Poluentes emergenciais	Referências
Carvão ativado de casca de coco	Bactéria <i>Pseudomonas putida</i>	Fenol e cianeto	Singh & Balomajumder, 2016.
Fibra de coco verde	Enzima lacase comercial	Corantes (RB5), (RB114), (RY15).	Cristóvão <i>et al.</i> , 2011.
Pó de casca de amendoim modificada e não modificada	<i>Mycobacterium gilvum</i>	Pireno	Deng <i>et al.</i> , 2016.
Palha de arroz	Vegetais macrófitas aquáticas	Compostos nitrogenados	Cao <i>et al.</i> , 2016.
Celulose	Levedura	Cromo	Sathvika <i>et al.</i> , 2015.

Tabela 3: Materiais estruturados, micro-organismo imobilizados e suas respectivas técnicas de caracterização.

Materiais estruturados	Micro-organismo imobilizados	Técnicas de caracterização	Referências
Carvão ativado de casca de coco	Bactéria <i>Pseudomonas putida</i>	MEV	Singh; Balomajumder, 2016.
Fibra de coco verde	Enzima lacase comercial	ND	Cristóvão et al, 2011.
Pó de casca de amendoim modificada e não modificada	<i>Mycobacterium gilvum</i>	MEV FTIR DRX	Deng et al., 2016.
Palha de arroz	Vegetais macrófitas aquáticas	ND	Cao et al, 2016.
Celulose	Levedura	MEV FTIR	Sathvika et al, 2015.
Bagaço de cana de açúcar	<i>Levedura Cândida tropicalis</i>	MEV	Basak, Bhunia & Dey, 2014.

ND: não determinado

Tabela 4. Números de onda e suas respectivas atribuições.

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
1625	Absorção dos grupos O–H e C–O
1550	Absorção do grupo C=O
1385	Absorção do grupo C–H
1030	Alongamento C-O
750	=C–H do anel aromático da celulose

Tabela 5: Números de onda e suas respectivas atribuições.

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3326,4	Absorção dos grupos NH e vibrações OH da célula de levedura e celulose
2882,1	Alongamento C-H de grupos CH ₂ em celulose
1634,3	Banda amida da ligação proteína-peptídeo da biomassa fúngica.
1421,3	Vibrações simétricas C=O (COO-) no aminoácido terminal da levedura
1030,6	Alongamento do grupo C-O da celulose
888,05	Ligação Cr=O

Tabela 6: Material estruturado, micro-organismo, porcentagem de biorremediação do poluente por micro-organismos livres (BPML), porcentagem de biorremediação do poluente por micro-organismo imobilizado em materiais (BPMIM), pH ideal.

Material estruturado	Micro-organismos	% (BPML)	% (BPMIM)	pH	Referências
Carvão ativado de casca de coco	Bactéria <i>Pseudomonas putida</i>	Fenol 57,03% e cianeto 75,8%	Fenol 69,43% Cianeto 86,80%	7,2	Singh & Balomajumder, 2016.
Fibra de coco verde	Enzima lacase comercial	45% (RB5), 49% (RB114) e 63% (RY15).	90% (RB5), 90% (RB114) e 80% (RY15).	7,5	Cristóvão et al., 2011.
Pó de casca de amendoim modificada e não modificada	<i>Mycobacterium gilvum</i>	ND	ND	ND	Deng et al., 2016.
Palha de arroz	Vegetais macrófitas aquáticas	ND	ND	ND	Cao et al., 2016.
Celulose	Levedura	ND	95% de cromo	2,5	Sathvika et al., 2015
Bagaço de cana de açúcar	<i>Levedura Cândida tropicalis</i>	99,9%	99,7% de fenol	6	Basak, Bhunia & Dey, 2014.

ND: não determinado

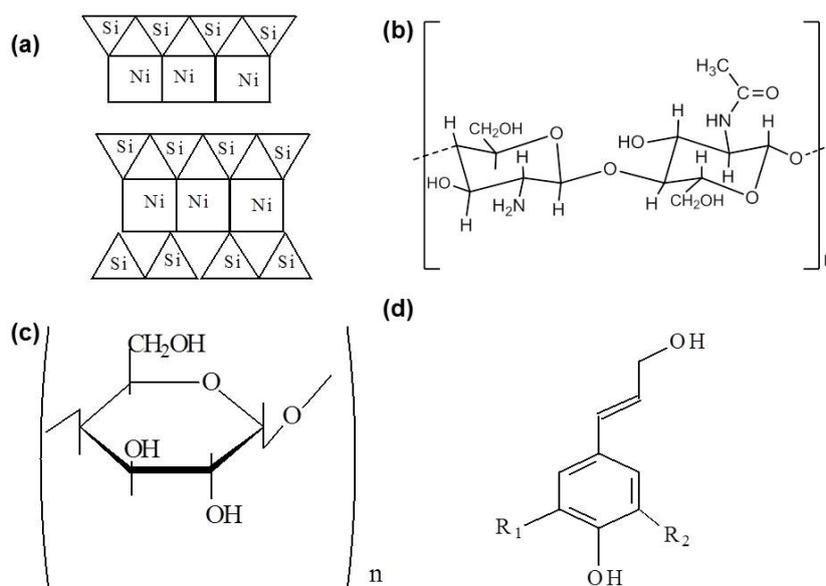


Figura 1. Representação das estruturas dos materiais estruturados (a) argila lamelar 1:1 e 2:1, (b) quitosana (c) celulose e (d) lignina.

Fonte: autoria própria

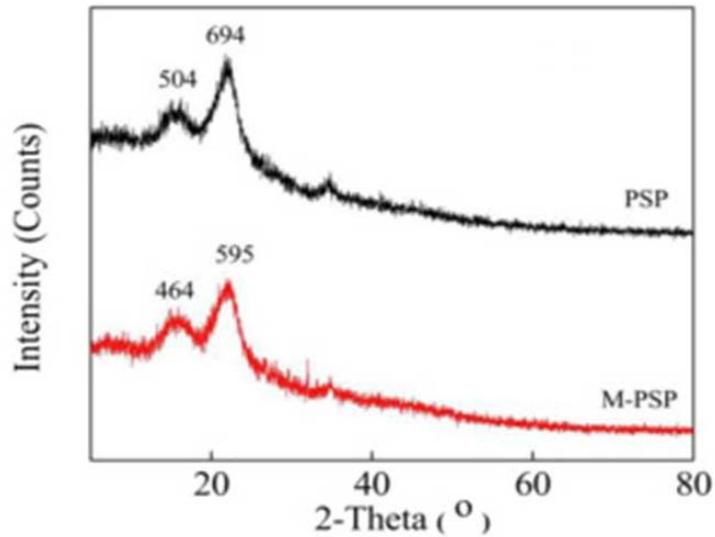


Figura 2: Padrões de DRX (a) do PSP e M-PSP.
Fonte: Deng et al., 2016.

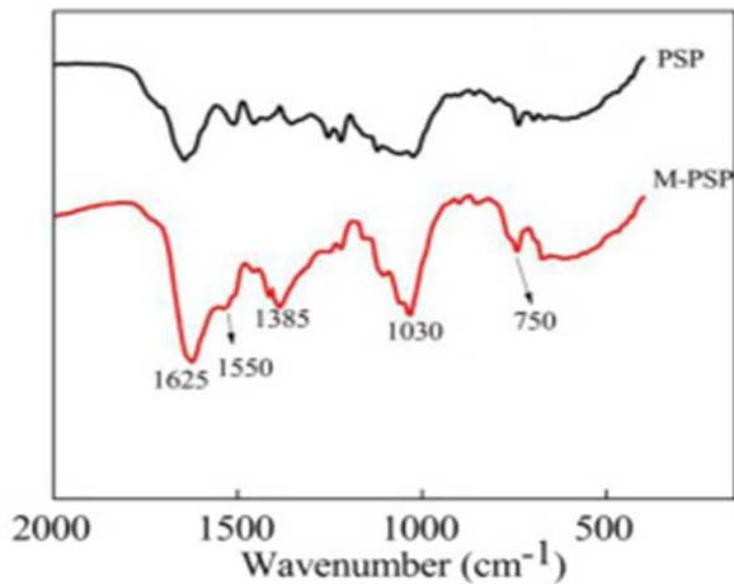


Figura 3: Espectros FTIR (b) de pó de casca de amendoim e pó de casca de amendoim modificado.
Fonte: Deng et al., 2016.

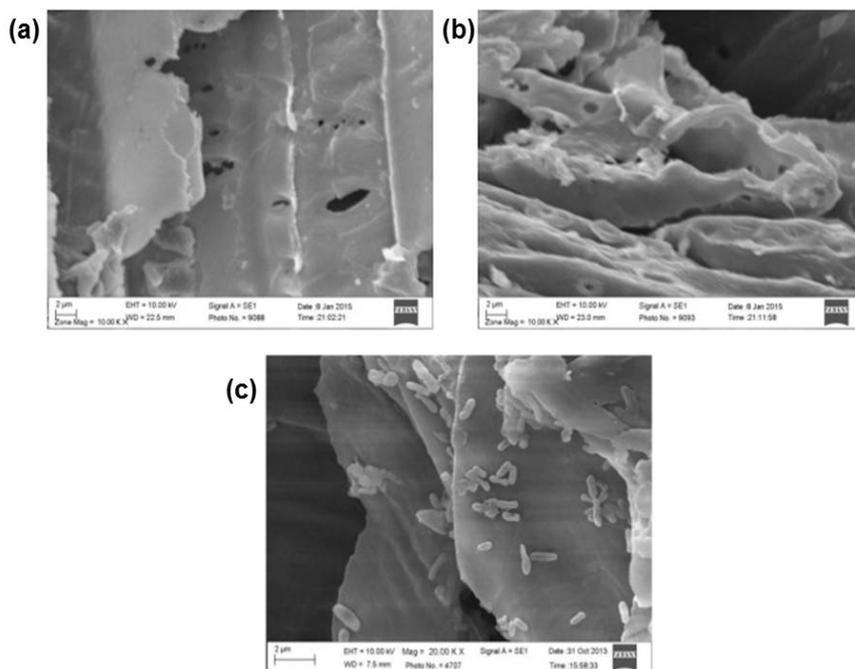


Figura 4: (MEV) de: pó de casca de amendoim (PSP) (a); pó de casca de amendoim modificada (M-PSP) (b); E imobilização de *Micobactérias gilvum* CP13 em pó de casca de amendoim modificado (c). **Fonte:** Deng et al., (2016).

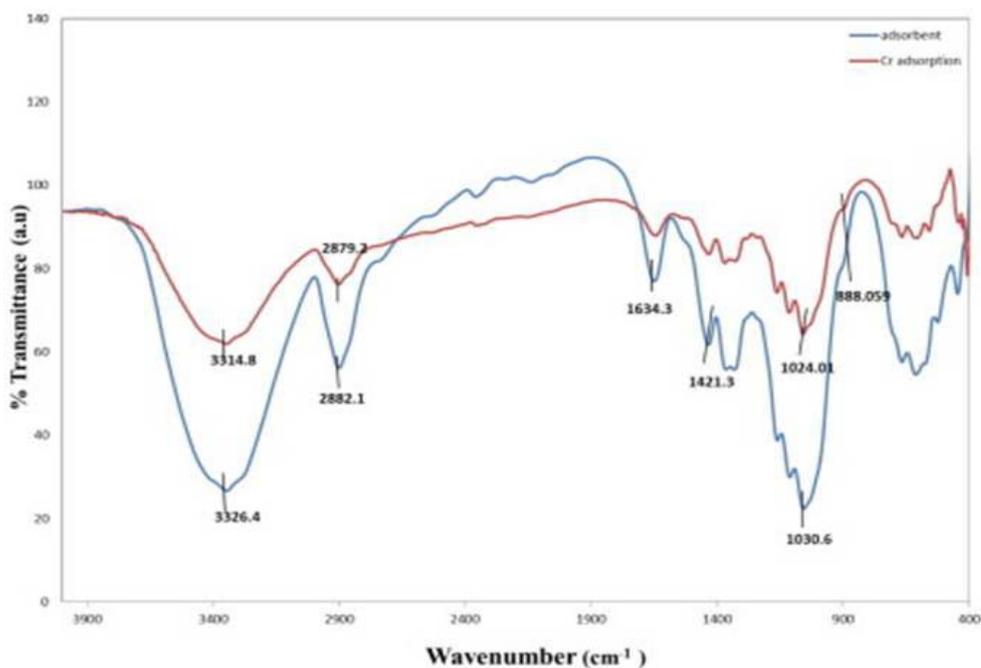


Figura 5: Espectro FTIR de levedura imobilizada em celulose e após adsorção de cromo.

Fonte: Sathvika et al., 2015.

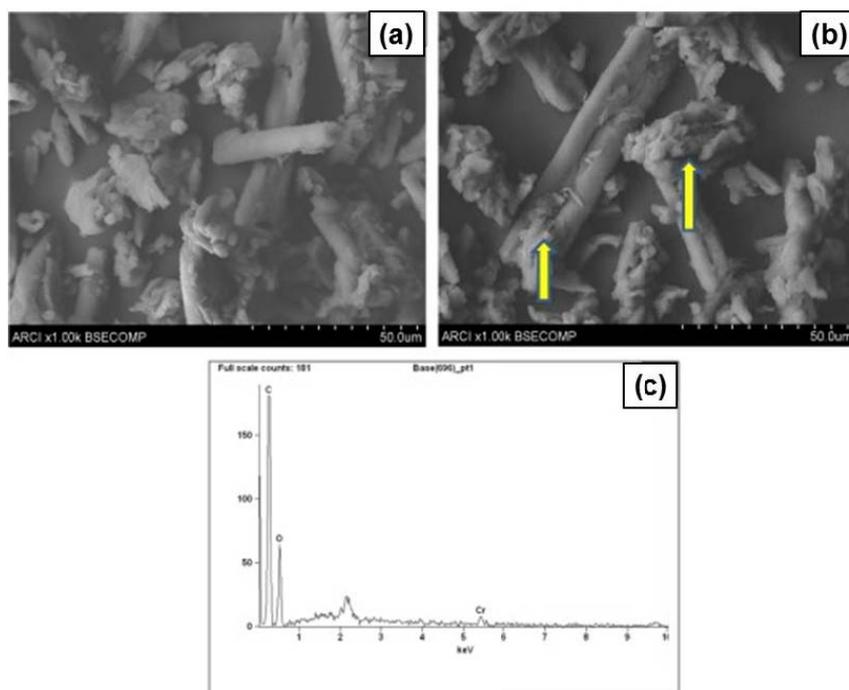


Figura 6: *Imagens MEV de biofilme celulose-levedura (A) após adsorção de cromo (B) e EDAX (C) após adsorção de cromo.*

Fonte: Sathvika *et al.*, 2015.

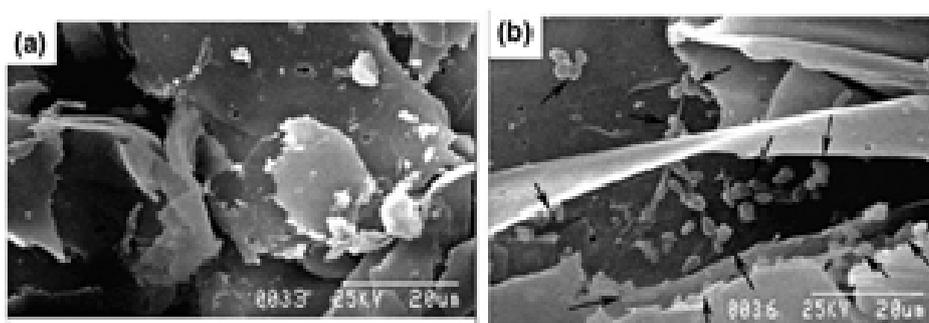


Figura 7: *a) Micrografia eletrônica de varredura do bagaço de cana-de-açúcar; (b) células Candidas tropicalis PHB5 imobilizadas (indicadas com setas pretas) que foram incorporadas na matriz de bagaço de cana-de-açúcar.*

Fonte: Basak, Bhunia e Dey, 2014.

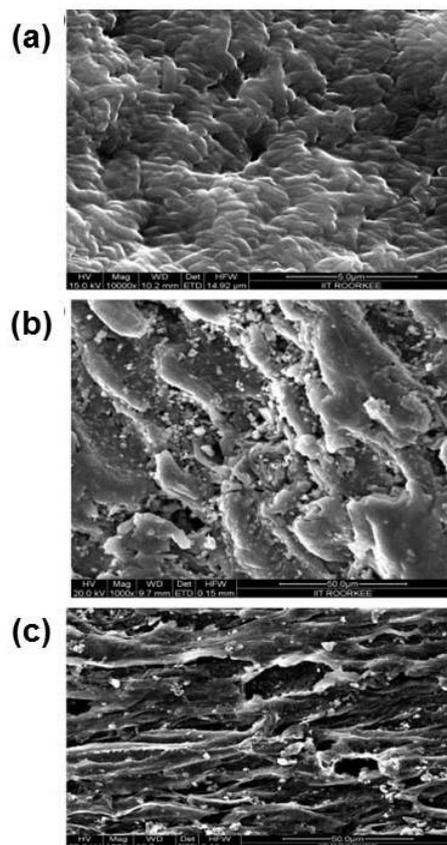


FIGURA 8: (a) imagem MEV de *Pseudomonas putida* (MTCC 1194). (b) imagem MEV após imobilização de *Pseudomonas putida* (MTCC 1194) em carvão ativado de casca de coco. (c) imagem MEV após bioissorção e bioacumulação de fenol e cianeto.

Fonte: Singh e Balomajumder, 2016.



PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN PARA A REMOÇÃO ELETROKINÉTICA DE ALUMÍNIO DO LODO GERADO POR ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

BOX-BEHNKEN EXPERIMENTAL DESIGN FOR ELECTROKINETIC REMOVAL OF ALUMINUM FROM DRINKING WATER TREATMENT SLUDGE

MARDER, Fernanda¹; STÜLP, Simone¹; HILGEMANN, Maurício^{1*}

¹Centro Universitário UNIVATES, Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, Av. Avelino Talini, 171, CEP 95914-014, Lajeado – RS, Brasil
(fone: +55 5137147000, ramal 5957)

* Autor correspondente
e-mail: mauricio.hilgemann@univates.br

Received 14 February 2017; received in revised form 18 June 2017; accepted 18 June 2017

RESUMO

A remediação eletrocinética é uma tecnologia emergente que pode ser usada para remover contaminantes de solos ou lodo pela aplicação de um campo elétrico. Neste trabalho, foram investigados os efeitos do potencial aplicado, tempo de eletrólise e quantidade de eletrólito sobre a remoção eletrocinética de alumínio presente em lodo gerado por Estação de Tratamento de Águas (ETA), usando o planejamento experimental estatístico Box-Behnken. A análise multivariada forneceu um modelo significativo, no qual a parte quadrática, em particular, foi a mais significativa, justificando, assim, as experiências de otimização. Como não houve aparente falta de ajuste (*lack of fit*), o modelo pode ser considerado válido e seus resultados interpretados mais detalhadamente. Os valores dos coeficientes- β e sua significância indicam que os coeficientes mais significativos são os efeitos quadráticos do potencial aplicado e do tempo de eletrólise. A superfície de resposta mostrou um rendimento ótimo previsto de 60,5% para o potencial aplicado de 25 V, tempo de eletrólise de 72 h e quantidade de eletrólito de 90%.

Palavras-chave: *quimiometria, Box-Behnken, remediação eletrocinética, ETA.*

ABSTRACT

Electrokinetic remediation is an emerging technology that can be used to remove contaminants from soils or sludge by application of an electric field. Here, we investigated the effects of potential applied, electrolysis time and electrolyte content upon electrokinetic removal of aluminum from drinking water treatment sludge using the statistical Box-Behnken Design. The analysis gave a significant model, in which the quadratic part in particular was significant, thus justifying the optimization experiments. Since there was no apparent lack of fit, the model could be considered valid and its results interpreted more thoroughly. The values of the β -coefficients, and their significance indicates that the most significant coefficients are the quadratic effects of potential applied and electrolysis time. The response surface showed an optimum predicted yield of 60.5% for a potential applied of 25 V, an electrolysis time of 72 h and 90% electrolyte content.

Keywords: *chemometrics, Box-Behnken, electrokinetic remediation, WTP*

INTRODUÇÃO

Os centros urbanos e o rápido crescimento populacional exercem grande demanda por água potável, o que exige a exploração de recursos hídricos e o desenvolvimento eficiente de um sistema de tratamento e distribuição de água ao grande público. As Estações de Tratamento de Água (ETA) convencionais são os meios de tratamento de água bruta, os quais envolvem os processos de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção (Ahmad *et al.*, 2016).

Como subproduto do processo de tratamento de água, há a geração de lodo, composto por sólidos e precipitados químicos (Tartari *et al.*, 2011), decorrente da adição de coagulantes, como os sais de ferro ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3) e/ou alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, cloro-sulfato de alumínio parcialmente hidrolisado e policloreto básico de alumínio (PAC)) (Vaz *et al.*, 2010). A concentração de sólidos nos decantadores varia entre 0,1% a 4%; já na água de lavagem de filtro, a porcentagem é de 0,004% a 0,1%. Normalmente, 75-90% desses valores representam sólidos suspensos e 20-35% de compostos voláteis (Julio *et al.*, 2009).

Devido ao processo de tratamento da água bruta, o lodo químico proveniente de ETA é constituído por um material extremamente gelatinoso, composto por hidróxidos de alumínio e ferro, partículas inorgânicas como argila e silte, colóides com coloração e microrganismos, incluindo plâncton (Moreira *et al.*, 2009). O lodo possui uma característica bastante similar aos solos quando comparado ao lodo gerado em tratamentos de efluentes, ou seja, o nitrogênio e o carbono orgânicos são mais estáveis, menos reativos e em menores concentrações que lodos provenientes de esgotos (Portella *et al.*, 2003).

As disposições inadequadas dos resíduos de ETA estão associadas aos aspectos visuais desagradáveis no manancial receptor e ao uso da água a jusante como fonte de abastecimento de outras comunidades e para o sistema de irrigação (Fadanelli e Wiecheteck, 2010). Na flora, o alumínio pode causar a redução da taxa de crescimento radicular de plantas sensíveis, afetando o alongamento e a divisão celular. Essa restrição causa a diminuição da capacidade da planta de obter água e nutrientes do subsolo, em virtude do enraizamento superficial, tornando-a, assim, menos produtiva e mais susceptível à seca (Ferreira *et al.*, 2006). Em seres humanos,

o alumínio pode ocasionar danos neurológicos, como perda de memória e um possível aumento na incidência da doença de Alzheimer (Baird, 2002). Conseqüentemente, é crescente a preocupação com o destino final do lodo de ETA, uma vez que, se disposto inadequadamente, pode prejudicar o meio ambiente e a saúde humana. A busca por soluções para atender à legislação e por uma destinação adequada é uma das preocupações atuais, conforme a NBR10004 (ABNT, 2004), que classifica o lodo como resíduo sólido, e a Lei nº 12.305 (BRASIL, 2010), que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. No entanto, alternativas vêm sendo buscadas para realizar o reaproveitamento deste material, dando-lhe um destino mais nobre e não só acondicionando-o em aterros controlados.

A técnica de remediação eletrocinética vem ganhando atenção nos últimos anos. O processo de remediação consiste na aplicação de uma corrente contínua de baixa intensidade entre os pares de eletrodos enterrados na zona contaminada ou potencial. A água subterrânea e/ou um fluido fornecido externamente fornecem a condutividade necessária para a realização do tratamento. Isso faz com que os contaminantes sejam conduzidos para os eletrodos por migração iônica e/ou eletro-osmose. Nos eletrodos, além da provável deposição catódica, o principal processo que ocorre é a eletrólise da água (Bard *et al.*, 2008).

Os estudos envolvendo a remediação eletrocinética têm mostrado que o processo ocorre em todas as espécies que formam íons em ambientes aquáticos, podendo ser aplicado a vários contaminantes, tais como ânions e cátions inorgânicos; ácidos carboxílicos orgânicos, fenóis; compostos alifáticos e aromáticos, como alguns corantes sulfonados; detergentes e alguns pesticidas, como o paraquat e diquat (Lageman *et al.*, 2005).

A técnica de remediação eletrocinética tem sido amplamente utilizada para separar e extrair os contaminantes de solos contaminados com metais pesados (Yu e Neretnieks, 1997; Sah e Chen, 1998; Page e Page, 2002; Wang *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2015; Rosistolato *et al.*, 2015).

No entanto, poucos estudos têm sido realizados para a remoção de metais presentes em lodo gerado por Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) e/ou ETA através desta técnica (Wang *et al.*, 2005; Yuan e Weng, 2006; Ferri *et al.*, 2009; Ebbbers *et al.*, 2015), e poucos são os

trabalhos que investigam a remoção de metais pesados de ETA, em especial, de alumínio. (Cherifi *et al.*, 2009; Cherifi *et al.*, 2011; Cherifi *et al.*, 2016) Nesses trabalhos, Cherifi *et al.* investigaram a influência de fatores como temperatura, quantidade de água e pH do lodo e presença de diferentes complexantes sobre a remoção eletrocinética de Al de lodos formados por ETA.

A metodologia de superfície de resposta, como o Box-Behnken (BBD), é uma ferramenta poderosa para a otimização dos parâmetros de um tratamento. O método gera um modelo matemático que consegue prever a condição ótima de operação de processos de remoção de poluentes (Tak *et al.*, 2015).

Assim, o objetivo deste trabalho foi utilizar o planejamento BBD para avaliar a eficiência do método de remediação eletrocinética na descontaminação do lodo de uma ETA que utiliza sulfato de alumínio no processo de coagulação/floculação durante o processo de beneficiamento da água.

MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Amostragem do Lodo na ETA

As amostras de lodo oriundo dos processos de coagulação/floculação e decantação foram coletadas em unidades de tratamento de água no estado do Rio Grande do Sul. As amostras foram acondicionadas a 4°C até a sua utilização.

2.2. Descontaminação dos Materiais

Previamente às análises, todos os materiais foram lavados e descontaminados. Todo o material sem resíduos, vidro ou plástico, foi lavado com água e detergente e então foi mergulhado na respectiva solução ácida de descontaminação, permanecendo pelo período de no mínimo 24 h. As vidrarias foram descontaminadas em solução aquosa de HNO₃ 1% (v/v), e os materiais plásticos foram postos em solução alcóolica contendo HNO₃ 10% (v/v). Após, o material era retirado da solução e enxaguado com água ultrapura.

2.3. Limpeza e Regeneração das Membranas

A limpeza e regeneração das membranas

catiônica e aniônica foi realizada com a imersão em solução de HCl 5% por 15 min e então em solução de NaCl 5% por 30 min. Antes de serem utilizadas, as membranas eram colocadas em solução de Na₂SO₄ 3% por 24 h.

2.4. Quantificação de Alumínio

Previamente ao processo de digestão, a amostra de lodo foi filtrada a vácuo e seca em mufla a 60°C por 24 h. O processo de digestão das amostras foi realizado de acordo com o método EPA 3050B (EPA, 1996), o qual consiste em uma digestão úmida com mistura oxidante de HNO₃-H₂O₂.

Após a etapa de digestão, a quantidade de alumínio presente nas amostras foi analisada pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama (FAAS), utilizando o equipamento Pin AAcle 900T (Perkin Elmer).

2.5. Delineamento Experimental

Para otimizar as condições do processo de remoção de alumínio, foi utilizado o planejamento experimental Box-Behnken. Foram realizados 12 experimentos com 3 replicatas do ponto central. Os três fatores independentes foram analisados em três níveis de variação (níveis inferior, superior e médio) e estão apresentados na Tabela 1. A montagem da matriz experimental, bem como o tratamento de dados, foi realizada com o auxílio do software The Unscrambler X (CAMO).

Tabela 1. Fatores de controle e níveis para o planejamento BBD

Fatores	Nível inferior (-1)	Nível superior (+1)
Potencial aplicado (V)	5,0	25
Tempo (h)	15	72
Eletrólito (%)	70	90

O tratamento eletroquímico foi realizado com o arranjo experimental mostrado na Figura 1. Ele consiste em três seções de 4 × 4 × 4,5 cm confeccionadas em acrílico, com

aproximadamente 72 mL de capacidade para cada compartimento. No centro, coloca-se a amostra a ser remediada e nas extremidades deste reator, são posicionados dois compartimentos, ambos contendo solução de Na₂SO₄ 3%. No compartimento anódico é inserida uma placa de titânio e rutênio (70TiO₂/30RuO₂, DSA® De Nora), que servirá como ânodo, enquanto no compartimento catódico é inserida uma placa de Ti, que servirá como cátodo. Nesta câmara é extraída a solução de Na₂SO₄ 3% juntamente com o contaminante.

Os eletrodos de Ti e Ti/Ru foram escolhidos por serem inertes no meio e às condições aplicadas ao processo. Cada eletrodo possui uma área de 80 cm², com 15 cm² de contato com a solução de Na₂SO₄. Os eletrodos foram previamente lavados com água ultrapura (ASTM, 2011), imersos em solução de HCl 5% (v/v) por um período de 10 minutos e novamente lavados com água. Foi aplicada uma diferença de potencial (ddp) entre os eletrodos durante um período (Nadal EQ030), determinada de acordo com a matriz de planejamento, assim como a quantidade de eletrólito que foi adicionada ao lodo seco a fim de fornecer a condutividade ao meio reacional. Membranas catiônicas e aniônicas foram introduzidas entre a amostra contaminada e os compartimentos catódico e anódico, respectivamente. A membrana aniônica (Selemion AMV) e catiônica (Selemion CMV) possuíam 12,57 cm² de área de contato, e espessura 100 µm. Ao final do processo de remediação eletrocinética, a amostra do lodo sofreu digestão para a posterior quantificação de Al residual.

A avaliação da eficiência do método foi realizada através da diferença da quantidade de Al após o processo de remoção eletrocinética, em relação à quantidade de alumínio do lodo de ETA *in natura*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na Tabela 2 é apresentada a matriz experimental utilizada no planejamento BBD, assim como as respostas obtidas – remoção de alumínio – em cada um dos 15 experimentos realizados.

Tabela 2. Planejamento BBD: efeito do potencial aplicado (X_1), do tempo de eletrólise (X_2) e da quantidade de eletrólito (X_3) na resposta obtida (Y , remoção de Al)

Exp.*	X_1	X_2	X_3	Y(%)
1 (5)	0	-1	-1	42,4
2 (8)	0	+1	-1	35,8
3 (7)	0	-1	+1	35,3
4 (15)	0	+1	+1	53,1
5 (3)	-1	0	-1	38,7
6 (12)	+1	0	-1	46,9
7 (6)	-1	0	+1	48,2
8 (14)	+1	0	+1	43,4
9 (11)	-1	-1	0	56,4
10 (1)	+1	-1	0	36,0
11 (4)	-1	+1	0	44,0
12 (10)	+1	+1	0	52,4
13 (9)	0	0	0	24,0
14 (2)	0	0	0	28,4
15 (13)	0	0	0	36,8

* Os números entre parênteses representam a ordem em que os experimentos foram realizados

O modelo multivariado obtido expressa o erro, os fatores significativos e a influência das correlações entre as variáveis independentes na resposta obtida. A equação quadrática para os termos significativos é apresentada na Equação 1 (fatores com $p > 0,1$ foram excluídos):

$$Y = 29,73 + 7,20 \cdot X_1 \cdot X_2 + 6,10 \cdot X_2 \cdot X_3 + 10,06 \cdot X_1^2 + 7,41 \cdot X_2^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde X_1 , X_2 e X_3 correspondem ao potencial aplicado (V), ao tempo de eletrólise (h) e à quantidade de eletrólito (%), respectivamente. Y corresponde à remoção de alumínio (%).

A análise de variância ANOVA mostrou que o modelo foi significativo ($p = 0,05093$), enquanto a falta de ajuste no modelo (*lack of fit*) não foi significativa ($p = 0,8258$). A falta de ajuste no modelo prova se o erro na previsão de resposta é principalmente devido à variabilidade experimental ou a uma forma inadequada do modelo. Se o valor de p por falta de ajuste for menor do que 0,05, significa que o modelo não descreve a forma verdadeira da superfície de resposta. Assim, o modelo pode ser confiável para descrever a superfície de resposta adequadamente.

Os efeitos lineares dos três fatores investigados não tiveram efeitos significativos ($p > 0,1$), enquanto os fatores quadráticos do potencial aplicado ($p = 0,01143$) e do tempo ($p =$

0,03494) mostraram-se significativos, assim como as interações entre as variáveis potencial aplicado e tempo ($p = 0,03362$) e tempo e quantidade de eletrólito ($p = 0,05718$). O coeficiente de determinação (R^2) foi 0,8948, explicando 89,48% da variabilidade da resposta. Pela Tabela 2, pode-se observar que as amostras centrais mostram bastante variação. É por isso que poucos efeitos no modelo são muito significativos, existindo uma grande quantidade de variabilidade experimental.

As superfícies de resposta mostradas na Figura 2 são baseadas na Eq. 1 e mostram a influência das variáveis sobre a remoção de alumínio, com uma variável sendo mantida constante em seu nível ótimo, enquanto se alteram as outras duas dentro do domínio experimental. As superfícies de resposta mostram, nas Fig. 2A-C, as interações entre potencial aplicado e tempo, potencial aplicado e quantidade de eletrólito e tempo e quantidade de eletrólito, respectivamente.

A superfície de resposta para a remoção de alumínio não apresenta nenhum pico dentro do domínio experimental. A remoção de alumínio aumenta com o aumento do potencial aplicado, à medida que o tempo de eletrólise e a quantidade de eletrólito aumentam para seus valores máximos, sugerindo que o ponto ótimo para o valor do potencial aplicado encontra-se no limite superior do domínio experimental. De fato, este mesmo comportamento observa-se para as outras variáveis estudadas.

A remoção máxima de alumínio estimada a partir da Eq. 1 foi de 60,5% em um potencial aplicado de 25 V, durante 72 h e contendo 90% de eletrólito. Este resultado mostrou-se similar ao trabalho desenvolvido por Cherifi *et al.* (2016), no qual obtiveram remoção de 60% de alumínio coletado no compartimento catódico de uma célula de três compartimentos.

Cabe ainda enfatizar que estes resultados foram obtidos para um determinado tipo de amostra, sendo que estudos comprovam que a natureza do sólido possui forte efeito sobre o desempenho eletrocinético (Akretche, 2002).

CONCLUSÕES:

A análise multivariada forneceu um modelo significativo, no qual a parte quadrática, em particular, foi a mais significativa, justificando assim as experiências de otimização. Como não

houve aparente falta de ajuste (*lack of fit*), o modelo pode ser considerado válido e seus resultados interpretados mais detalhadamente.

Os valores dos coeficientes- β e sua significância indicam que os coeficientes mais significativos são os efeitos quadráticos do potencial aplicado e do tempo de eletrólise, assim como o efeito da interação entre potencial aplicado e tempo de eletrólise.

A superfície de resposta mostrou um rendimento ótimo previsto de 60,5% para o potencial aplicado de 25 V, tempo de eletrólise de 72 h e quantidade de eletrólito de 90%.

AGRADECIMENTOS:

FM agradece à CAPES a bolsa concedida.

REFERÊNCIAS:

1. ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro, **2004**.
2. Ahmad T., Ahmad, K., Alam, M. J. *Cleaner Prod*, **2016**, 124, 1.
3. ASTM D1193-06(2011), *Standard Specification for Reagent Water*, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2011**.
4. Baird, C. *Química Ambiental*, 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, **2002**.
5. Bard, A.J., Inzelt, G., Scholz, F. (Eds.) *Electrochemical Dictionary*, 1ª ed. Berlin, Heidelberg: Springer, **2008**.
6. BRASIL. Lei nº 12305, de 2 de agosto de **2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 2ago 2010.
7. Cherifi, M., Hazaourli, S., Ziati, M. *Phys. Procedia*, **2009**, 2, 1021.
8. Cherifi, M., Hazourli, S., Pontvianne, S., Leclerc, J.P., Lopicque, F. *Desalination*, **2011**, 281, 263.
9. Cherifi, M., Boutemine, N., Laefer, D.F., Hazourli, S. *C. R. Chim*, **2016**, 19, 511.
10. Ebbers, B., Ottosen, L.M., Jensen, P.E. *Electrochim. Acta*, **2015**, 181, 90.
11. EPA – United States Environmental Protection Agency, **1996**. “*Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils*,” Revision 2.
12. Fadanelli, L.E.A., Wiecheteck, G.K. *Rev. Eng. Tecnol*, **2010**, 2, 31.

13. Ferreira, R.P., Moreira, A., Rassini, J.B. *Toxidez de alumínio em culturas anuais*, 1ª ed. São Carlos: Embrapa, **2006**.
14. Ferri, V., Ferro, S., Martínez-Huitle, C.A., Battisti, A. *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*, 2108.
15. Julio, M., Santos, M.N.O., Oroski, F.I. *Rev. Eng. Tecnol*, **2009**, *1*, 14.
16. Kim, G.-N., Kim, S.-S., Park, U.-R., Moon, J.-K. *Electrochim. Acta*, **2015**, *181*, 233.
17. Lageman, R., Clarke, R.L., Pool, W. *Eng. Geol*, **2005**, *77*, 191.
18. Moreira, R.C.A., Guimarães, E.M., Boaventura, G.R., Momesso, A. M., Lima, G.L. *Quim. Nova*, **2009**, *32*, 2085.
19. Page, M.M., Page, C.L. *J. Environ. Eng*, **2002**, *128*, 208.
20. Portella, K.F., Andreoli, C. V., Hoppen, C., Sales, A., Baron, O. *22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Joinville, **2003**.
21. Rosestolato, D., Bagatin, R., Ferro, S. *Chem. Eng. J*, **2015**, *264*, 16.
22. Sah, J.G., Chen, J. Y. *J. Hazard. Mater*, **1998**, *58*, 301.
23. Tak, B.-Y., Tak, B.-S., Kim, Y.-J., Park, Y.-J., Yoon, Y.-H., Min, G.-H. *J. Ind. Eng. Chem*, **2015**, *28*, 307.
24. Tartari, R., Diaz-Mora, N., Módenes, A.N., Pianaro, S. A. *Ceramica*, **2011**, *57*, 288.
25. Vaz, L. G. L., Klen, M.R.F., Veit, M.T., Silva, E. A., Barbiero, T. A., Bergamasco, R. *Ecletica Quim*, **2010**, *35*, 45.
26. Wang, J. -Y., Zhang, D. -S., Stabnikova, O., Tay, J. -H. *J. Hazard. Mater*, **2005**, *B124*, 139.
27. Wang, J. -Y., Huang, X. -J., Kao, J. C. M., Stabnikova, O. *J. Hazard. Mater*, **2007**, *144*, 292.
28. Yu, J. -W., Neretnieks, I. *J. Contam. Hydrol*, **1997**, *26*, 291.
29. Yuan, C., Weng, C. -H. *Chemosphere*, **2006**, *65*, 88.

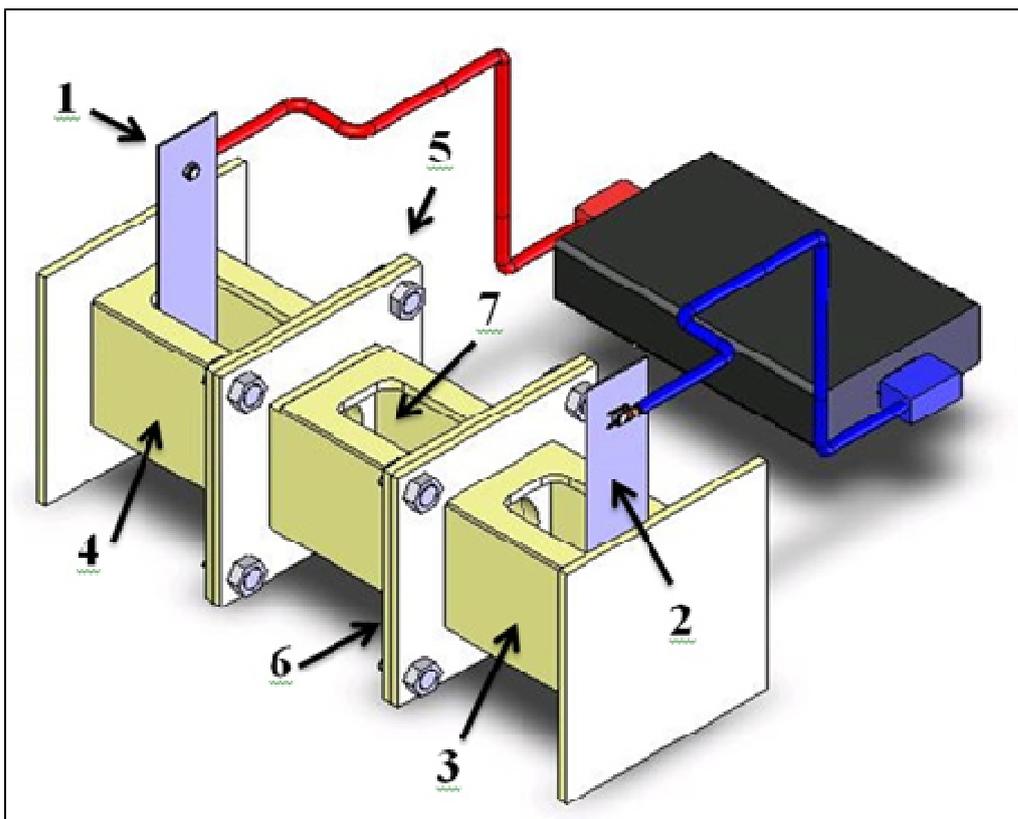


Figura 1. Desenho esquemático do arranjo experimental: 1: cátodo; 2: ânodo; 3: compartimento anódico; 4: compartimento catódico; 05: membrana catiônica; 06: membrana aniônica; 07: compartimento para o lodo contaminado

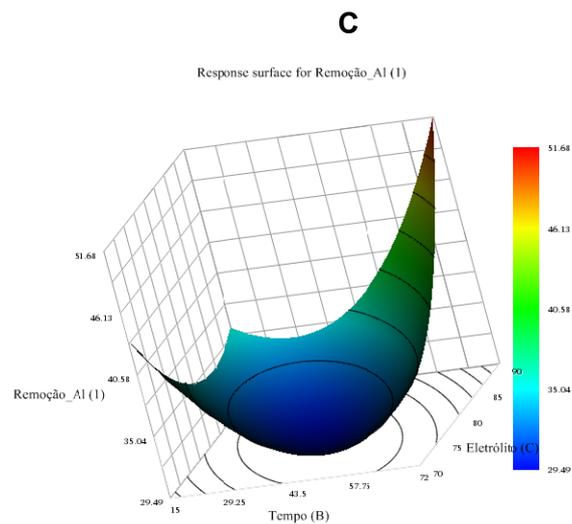
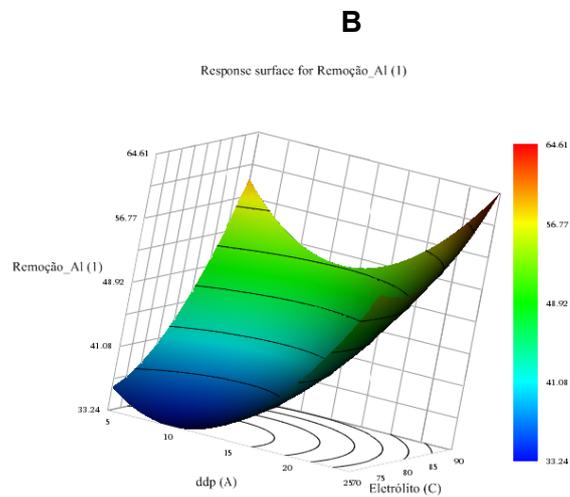
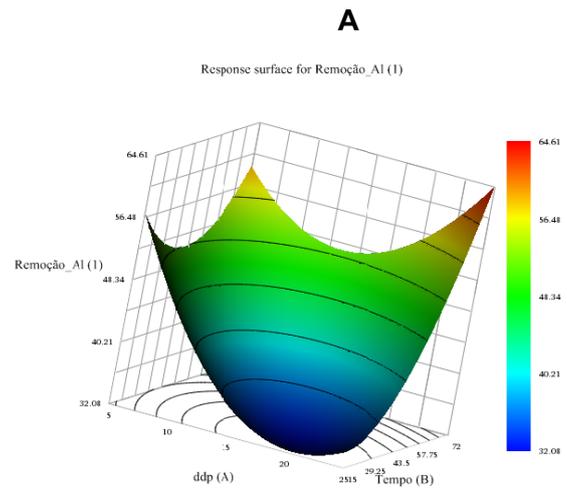


Figura 2. Superfícies de respostas para a máxima remoção de alumínio



VISÃO GERAL DE PECULIARIDADES DE ENSINO DE CIÊNCIAS NATURAIS E QUÍMICA NA SEGUNDA METADE DO SÉCULO XIX E NO INÍCIO DO SÉCULO XX NA GEÓRGIA



OVERVIEW OF PECULIARITIES OF NATURAL SCIENCE AND CHEMISTRY TEACHING IN THE SECOND HALF OF NINETEENTH AND IN EARLY TWENTIETH CENTURY IN GEORGIA

ბუნებისმეტყველების და ქიმიის სწავლების თავისებურებების მიმოხილვა მეცხრამეტე საუკუნის მეორე ნახევრის და მეოცე საუკუნის დასაწყისის საქართველოში

KUPATADZE, Ketevan^{1*}; MALAZONIA, DAVID²;

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

² Faculty of Art and Science, Ilia State University, Georgia, Tbilisi
(phone: +995 593 390882)

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

Received 01 March 2017; received in revised form 10 June 2017; accepted 19 June 2017

RESUMO

O artigo descreve os programas educacionais e métodos de ensino de Ciências Naturais e Química na segunda metade do século XIX e início do século XX na Geórgia. O autor descreve as abordagens pedagógicas da época. Os conteúdos programáticos do período relevante são definidos e os paralelos são feitos com os programas modernos. O documento também demonstra a atitude em relação às práticas de laboratório do período mencionado.

Palavras-chave: *História da química, Didática da química, programas educacionais, métodos didáticos.*

ABSTRACT

The paper describes natural science and chemistry educational programs and teaching methods in the second half of nineteenth and early twentieth century in Georgia. The author describes teaching approaches of that time. Subject programs of the relevant period are defined and parallels are made with the modern programs. The paper also demonstrates the attitude towards lab practices of the mentioned period.

Keywords: *History of chemistry, Didactic of chemistry, educational programs, teaching methods.*

რეზიუმე

სტატიაში აღწერილია მეცხრამეტე საუკუნის მეორე ნახევრის და მეოცე საუკუნის დასაწყისის საქართველოში ბუნებისმეტყველების და ქიმიის სასწავლო პროგრამები და სწავლების მეთოდოლოგია. ავტორების მიერ გაანალიზებულია სწავლებისადმი მამინდელი მიდგომები. აღწერილია შესაბამისი პერიოდის საგნობრივი პროგრამები და გავლენულია პარალელები თანამედროვე პროგრამებთან. ნაჩვენებია აღნიშნულ პერიოდში დამოკიდებულება ლაბორატორიული მეცადინეობების მიმართ.

საკვანძო სიტყვები: *ქიმიის ისტორია, ქიმიის დიდაქტიკა, საგანმანათლებლო პროგრამები, სწავლების მეთოდები.*

INTRODUCTION

HISTORICAL REVIEW OF THE PERIOD

In early XIX century, the Russian empire annexed Georgian kingdoms, thus destroying centuries-old Georgian statehood. Educational, cultural and religious institutions were meant to become a powerful weapon of Russification. The school was considered the most effective means of all. According to one of the empire's ideologist, F. Gershelman: "For the purposes of russification of the region (Georgia), the school should be able to bring up the youth with Russian spirituality, which is rather more difficult, than proper teaching of Russian language and grammar..." (Gershelman, 1908; Nikoladze, 1931).

Teaching in Russian language made it especially difficult to study the subjects of precise and natural sciences. This problem is also emphasized by a famous Georgian chemist, the first rector of the Tbilisi University – Peter Melikishvili, living at the edge of XIX-XX centuries: "...The teachers of natural science and mathematics would satisfy themselves only by giving lessons from text books and if we consider that the majority of students did not master or had poor knowledge of Russian language, than it is easier to imagine what scientific training was given by the school (gymnasium) to its students" (Suladze, 1965).

REVIEW OF EXISTING PROGRAMS ACCORDING TO THE DOCUMENTATION OBTAINED FROM THE FUNDS

In the second half of 19th century, natural science was taught from the primary level in elementary schools of Georgia. The analysis of educational programs of this period identified the key didactic methods, used as the basis for teaching the elements of nature and this process had more or less systemic character. From the recommendations, given to school administration by local or central (imperial) educational supervisors, we can imagine the forms and contents of natural science teaching. Various recommendations and resolutions emphasize that the teaching in elementary classes should begin with introducing the nature based on examples and events children have direct contact with and can describe from their own experiences. The content and language of teaching should be simple and easy to

understand, should not contain difficult terms. Students are expected to rely on the knowledge and experience gained from previous lessons. Teachers should show the students how the knowledge of nature is linked with the life and activities familiar to them. For example: knowledge of nature and natural phenomena in rural schools should be related to farming - garden activities, vine clipping, discharging dried branches from young plants, etc.

Natural science teaching program in elementary classes is designed so that to focus not on the system of knowledge transfer, but on the teaching of main sections/fragments – "The student should be able to see and touch what he/she is studying" (Archive fund 422, Descr. 6. 1895).

One can often find "Natural History" in the subject lists kept in other archival funds, this subject is also included in the list of exams of February 21st, 1881, published by the Tbilisi Classical Gymnasium (Archive fund 43, Descr. 1.). The same subject was taught at the Tbilisi Women's Gymnasium from the third grade and 27 lessons were devoted to it (Archive fund 440, Descr. 1, 1869). It was also taught in the eighth grade at Tbilisi's real schools. "Chemistry" was also mentioned in the subject list of these schools. The subject was taught at extra hours in the sixth grade. The list of topics is kept in the class registry.

Methane, Ethylen, Acetylen, Aromatic Hydrocarbons and they Derivatives. Alcohols-Methanol, Ethanol, Glycerol; Aldehydes, Ketones, Carboxylic Acids-Formic acid, Acetic acid; Fatty Acids; Alkaloid- Nicotine, Caffeine, Morphine, Proteins;

For repetition: Oxides, Acids, Salts, Hydroxides, Potassium, Sodium, Copper, Beryllium, Strontium, Magnesium, Zirconium.

As it seems the material on inorganic chemistry was taught in the fifth grade at extra hours (Archive fund 463, Descr. 1, 1888). The gymnasium libraries used to buy interesting literature on the nature. Reportedly, the Tbilisi Boys' Gymnasium had acquired a magazine "Nature" in French (French was taught intensively along with Russian, Latin, German and Greek in every gymnasium or educational institution) As they say, on October 23, 1893, the Tbilisi Women's Gymnasium received literature in Russian, among them are series of magazines: Earth, Water and Air. Information about nature and ecology was provided in popular language in these books. (Archive fund

441, Descr. 1, Case 221, 1898).

It's noteworthy that the Nature and Natural Science was also discussed on other lessons. For example, control writing in Russian language held in the sixth grade at the Tbilisi Boys' Gymnasium in 1899 was about the topic - "Lomonosov and the Three Style Theory" (The name of the topic is literally taken from the archival material). Following the plan, in their works the students wrote on the influence of Lomonosov in natural science (Archive fund 460, Descr. 2, 1898).

In the curriculum of 1899, the third-sixth grade program of the Tbilisi Women's Gymnasium included the following: plants, animals, substances, substances in the nature (Archive fund 441, Descr. 1, Case 112). Morphology and system of granular plants was taught in the 3d grade Botany. The program indicates that such integration of these two subjects is essential for the diversity and empirical perception of teaching materials and content. The following topics are envisaged to be taught in the fourth grade: a) Air –air heating, movement, composition; b) waters: composition, properties; c) changes occurring on the surface of the earth; d) mountains, their species; e) crystals-individual species, f) metals, their properties and species: gold, iron, silver, lead, tin; etc. The chemistry is presented in a separate section of the 5th grade natural science program. It is also mentioned that due to the lack of labs in most of the schools, the full range of studies, envisaged by chemistry program, can not be exercised. Therefore fragment teaching of chemistry had been an established practice that time. Various resolutions (reports of official departments, school administrations, etc) denoted that systematic teaching course of chemistry required fundamental improvement of school's material bases, arrangement of labs, implementation of security system, teachers' professional trainings, etc. Georgian and in general, the school network of the Russian empire at the edge of XIX-XX centuries could not even provide the prospect of solving these problems. In the 6th grade, department of Natural Sciences consists of three parts: Plant structure (anatomy), plant physiology and mineralogy. Descriptive part of the program emphasizes that quality teaching of the volumetric material and achievement of results are hindered by the deficiency of qualified teachers, as well as by the lack of weekly hours/load allocated for digesting the material- 3 hours a week is not sufficient for mastering the

program. For this reason, the program provides recommendation on shortening the topics in the section of mineralogy.

"Chemistry" appears in a subject list at the beginning of the twentieth century. In 1904, Caucasus Educational District published a teaching program approved by the Ministry of Education of the Russian empire, covering general issues. (Archive fund 422, Decr. 6, Case 9442).

History of chemistry from the ancient period; Chemical phenomena; Symbols and formula; Chemical equations; Law of conservation of mass; Law of conservation of energy; Law of periodicity; crystallography; Hydrogen, Oxygen, burning; oxyhydrogen gas, oxidation, oxides. Water, spring water, mineral water. Solutions, Identifying drinking water suitability; Water purification. Water distillation; Ice, Snow, Steam. Artificial ice, Quantitative analysis of water; Chemical formula of water; The Dissociation; The critical condition of gas; The Chlorine, Hydrochloric acid; Hydroxides, Salts, Hydrates, Halogens; Sulfur; Hydrogen sulfide, Sulfur anhydride, sulfuric acid; Nitrogen; The air its condition, Ammonia, Ammonium salts, Nitrogen compounds with halogens, oxides of nitrogen; Nitric acid; aqua regia ; Phosphorus and its compounds; Carbon; The concept of organic chemistry; Oxygen compounds of Carbon; Silicon; Boron, Boric acid; Metals (Ca, Mg, Zn, Hg, Cu, Ag, Au, Al, Pb, Sn, Bi, Mn, Fe, Ni, Pt). Spectrum and spectral analysis, Spectroscope; The range of fire and sun rays; Sunscreen; The importance of chemistry in the industry.

The program of the Tbilisi Boys' Gymnasium is slightly different and refers to natural sciences (Archive fund 422, Decr. 1, Case 8484 and 8487).

The 6th grade: Air: concept, understanding, constituent parts of the air (gases) and their meaning: a)Oxygen: formation and key properties: combustion, breathing; b) Nitrogen: property-inertia, c) Carbon dioxide: formation and properties: Stiffness and inadequacy for burning, sources/basis of its existence (formation) in the nature. Soil as the source of plants' growth/feeding, Soil as a source of plant growth/power; A brief overview of plant's inner structures and basic vital functions: a) Cell and its constituents, chlorophyll, starch, sugar, essential oils, crystalline poisoning and medicinal substances. b)root, stem, leaf; c)Data on anatomical structure of human body: digestive system,

respiratory organs, blood and its circulation; breathing organs, emunctory system, skin, sensory organs.

A letter to directors of educational institutions was found in the correspondence of a head of Educational-Regional Chancellery of Caucasus. The letter contains some kind of report on summer schools organized in Borjomi in 1911, 1912, 1913, 1914. The courses were about practical exercises in chemistry, physics, botany, zoology and physiology. It's worth noting that the subject of "physics" was taught along with "mathematics" in all gymnasiums and schools in the nineteenth century, but, as it seems, only theoretically. And now, the teachers were getting training on summer courses in order to conduct practical studies or laboratory works on lessons. The courses were approved by the Educational Process Control Agency of the Ministry of Education. A document issued by the Ministry reads that teachers working in educational institutions are graduates of seminars, institutes and universities, having scientific education, but along with the knowledge of the subject they should master teaching methodology of that subject. Otherwise, it will be impossible to teach the subject perfectly. Special attention was paid to class experiment, that differed from university tests for its simplicity, safety and purpose. Besides, for proper study of subjects of natural science it was necessary to organize excursions and visit various agricultural objects and get acquainted with the practice of applying the knowledge of natural science, including the chemistry, in production process.

Summer school program envisaged the following:

1. Lectures in the methodology of teaching natural science subjects, including discussions and exchange of opinions as well.
2. Laboratory works with entertaining and interesting experiments in chemistry, in physiology of humans and plants, anatomy, zoology and entomology. There were four groups of teachers who worked at different labs simultaneously, and then replaced each other.
3. Arranging training excursions in nearby areas. The participants were expected to gather rocks, minerals, plants, insects and next, to create study collections. The courses should start no later than May 1st and last in June/July. According to the order # 8292 of the Ministry of Education, 300 rubles were

allocated for these courses (Archive fund 422, Descr. 2, Case 142, 1911).

2. In the summer schools the teachers of the following educational institutions were actively involved: the Tbilisi Boys' Gymnasiums, Akhaltsikhe's six-year gymnasium; Khoni's six year gymnasium; Real schools of Tbilisi, Kutaisi, Sokhumi, etc. the Tbilisi Countess Vorontsova-Dashkova Gymnasium, women's gymnasiums of Batumi, Kutaisi, and Sokhumi. Tbilisi Big Kniagine Olga Feodorova Gymnasium. Tbilisi Big Kniagine Ksenia Alexandrovna Gymnasiums. St. Nino Educational Institutions-in Tbilisi, Kutaisi, Telavi. The Tbilisi Alexandrovi Teachers' Institute. The Sokhumi Teachers' Seminar (Archive fund 422, Descr.2. Case 142, 1914).

After completing summer school courses, a Resolution #22291 was adopted at the session of the Ministry of Education of the Russian Empire, providing recommendation on opening museums of nature in every school, were the students would be able to receive additional knowledge. Lab trainings should be conducted at all schools. The Principle of Visualization should be carried out at such trainings and students would be given an opportunity to take part in practical activities and conduct small studies on their own.

3. Laboratory training should be conducted in a specially arranged room with special furniture and equipment (see Figure 1, room equipment for laboratory training). A drawing given on the picture according to which the Poti Romanov's Gymnasium ordered some items for laboratory classes, such as closet-tables, suction cupboard and water dispenser. Also, the gymnasium acquired learning resources, involved in chemistry/natural science - eg, tripod (Archive fund 441, Case 944, 1876).

The same Resolution reads that the studies should be conducted on the sixth lesson. Although the students would be tired at this time, the method of laboratory studies were different and the pupils would be able to relax and rest. The resolution also stated that teachers, who conducted such courses, would need additional remuneration and incentives. The teacher could also change the program and offer new interesting experiences to their students. Universities had to add the subject of

"Teaching Methods", so that teachers could get higher academic results using effective learning strategies (Archive fund 422, Descr.1. Case 12788, 1877). There was also indicated a following set of laboratory tests: oxygen production, absorption of nitrogen, carbon dioxide emissions, extinguishing the lamp in carbon dioxide, deposit formation in hard water, carbon dioxide disintegration. Algae inspection through microscopic slides, starch grains in potato bulb, beet juice and indicator, chlorophyll spirits. Osmosis. Iron sulfate penetration in parchment paper from tannin colloidal solutions. Water evaporation by leaves. Blood microscopic preparations.

Material for practical course: Shepansky-human body module. Fiedler and Geleman-anatomical tables. Human bodies made from epapier mâché.

RESULTS AND DISCUSSION:

The archival material makes it clear that natural science and chemistry teaching was seriously taken care of in the period under study. Almost all modern programs are included in the programs found. However, the program of Tbilisi Real School also included the topic such as - "Alkaloids - Nicotine, Caffeine, Morphine" (Archive fund 422, Descr. 6. Case 9442). Although the material was intended for additional lessons, the time allocated for it could be used for rather more important topics. The review of programs makes it evident that environmental chemistry is especially emphasized. The program includes water types, pollution and treatment methods, air and its composition. The substances existing in the nature are taught separately. In addition, students were expected to study each issue in relation with the environment and life. In that period of course, there was certainly no such direction, as – ecological chemistry, environmental chemistry, green chemistry, home chemistry, however the programs offered many interesting topics from these directions to students. It's worth noting that schools/gymnasiums libraries were supplied with the appropriate extracurricular literature which also addressed the environmental chemistry. It is noteworthy that this additional literature was written in a very simple language that students could read and understand independently. In modern approaches, literature written in popular scientific language is of great

importance to the motivation of students and delivering material in a funny/easy-to-understand language.

In the beginning of the twentieth century, the subject of "chemistry" is clearly identified and the point at issue is the necessity of conducting laboratory works. The documentation also includes Summer Schools (similar to modern training) for teachers, where the method of conducting lab studies and training excursions are taught. It is absolutely right that the teacher may have a good knowledge of the subject but does not have a teaching method, so the study of methodology should also be mandatory in university education. A student must conduct an experiment at the lab training himself/herself (with the help of a teacher) and deepen his/her knowledge of the subject through simple discoveries. This approach is known in modern methodology as "learning-by-doing" and is still very relevant today. Thus, yet in early twentieth century, in Georgian educational institutions there were gradually introduced such productive teaching methods, which can be considered as conforming to modern concepts of teaching and learning. It is also important to equip the laboratories with furniture and the drawings on the presented figure look quite modern.

The idea of opening museums at schools is also especially remarkable. Chemical museums are actively used in teaching and ensure very good results (Domenici, V. 208).

CONCLUSIONS:

From the documents found, it's clear that on the verge of XIX-XX centuries, more or less attention was paid to the teaching of natural sciences. It is also noteworthy, that in different periods, the topics of various educational programs coincide with the topics of modern curriculum, however there are some dissimilarities as well, such as e.g: topic-alkaloids. In the indicated period, mention is made of organizing summer schools (modern training type) and the importance of laboratory training in chemistry and natural science teaching is also highlighted. The school museums are opened and it is acknowledged, that without proper methodology, full training of subject is not effective.

REFERENCES:

1. Gershelman, F. The causes of the turmoil in the Caucasus, **1908**, 59-62.
2. Nikoladze, N. Best Collection. V.1. Tbilisi. Iv.Javakishvili University Publishing House. **1931**, 29-31.
3. Tsuladze, E. Two Chemists. Tbilisi, **1965**, 37.
4. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 422. Description 6. Case 9442; Tbilisi real school. **1895**. Program of Elementary Classes- Natural Sciences (1,2,3 classes).
5. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 43, Description 1, Case 16. <http://www.archives.gov.ge/en/saistorioarqivi>
6. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 440, Description 1, Case 1245, Tbilisi Women's Gymnasium **1869**. <http://www.archives.gov.ge/en/saistorioarqivi>
7. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 463, Description 1, Case 1518, 1888/9, A statement on the training of students in additional classes of the Tiflis real school. <http://www.archives.gov.ge/en/saistorioarqivi>
8. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 441, Description 1, Case 2211, **1898**. <http://www.archives.gov.ge/en/saistorioarqivi>
9. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 460, Description 2, Case 314, **1898** . <http://www.archives.gov.ge/en/saistorioarqivi>
10. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 441, Description 1, Case 112 . <http://www.archives.gov.ge/en/saistorioarqivi>
11. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 422. Description 6. Case 9442. <http://www.archives.gov.ge/en/saistorioarqivi>
12. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 422, Description 1, Case 8484. <http://www.archives.gov.ge/en/saistorioarqivi>
13. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 422. Description 1. Case 8487. <http://www.archives.gov.ge/en/saistorioarqivi>
14. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 422, Description 2, Case 142, **1911**. <http://www.archives.gov.ge/en/saistorioarqivi>
15. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 422, Description 2, Case 142, **1914**. <http://www.archives.gov.ge/en/saistorioarqivi>
16. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 441. Case 944. Tbilisi Gymnasium – **1876**. <http://www.archives.gov.ge/en/saistorioarqivi>
17. National Archives of Georgia, Historical Central Archive, fund 422, Description 1, Case 12788, **1877**. <http://www.archives.gov.ge/en/saistorioarqivi>
18. Domenici, V. J. of Chemical Education, **2008**, 85 (10), 1365.

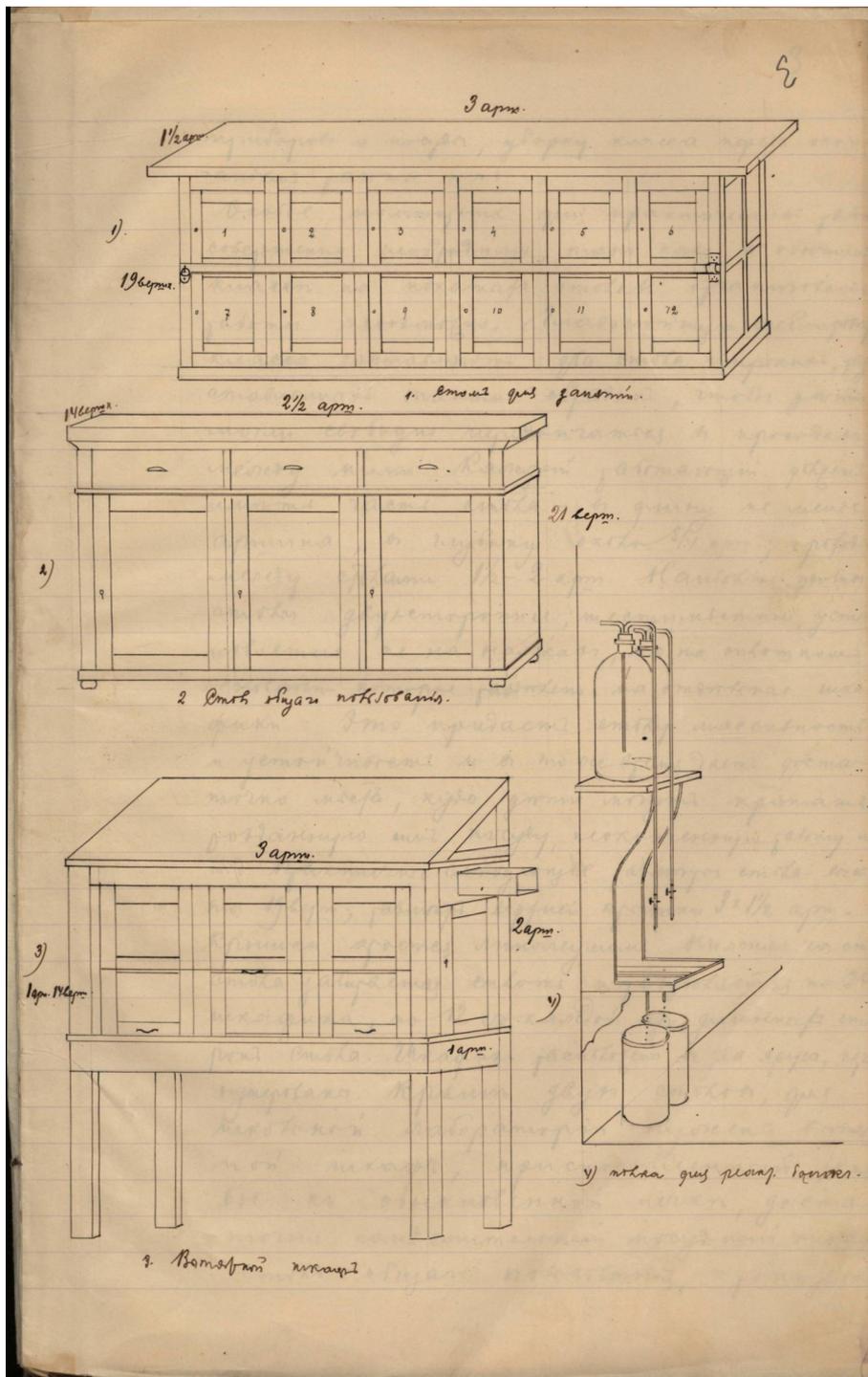


Figure 1. The room equipment for laboratory training



EFEITO DA TAXA DE FLUXO DO GAS DE TRANSPORTE E DA TEMPERATURA DA COLUNA SOBRE OS PARÂMETROS DE ADEQUAÇÃO DO CG-DCE PARA A MEDIÇÃO DE SF₆



EFFECT OF CARRIER GAS FLOW RATE AND COLUMN TEMPERATURE ON THE SUITABILITY PARAMETERS OF GC-ECD FOR SF₆ MEASUREMENT

ZUAS, Oman*

Gas Analysis Laboratory (GasAL), Metrology in Chemistry (MiC) Research Group, Research Centre for Metrology-Indonesian Institute of Sciences (RCM-LIPI), Kawasan PUSPIPTEK Building No. 456, Serpong, 15314, Tangerang Selatan, Indonesia
(phone: +62 21 7560 533; fax: +62 21 7560 064)

* Corresponding author
e-mail: oman.zuas@lipi.go.id

Received 03 January 2017; received in revised form 03 April 2017; accepted 20 June 2017

RESUMO

O teste de adequação do sistema de um CG é essencial para verificar sua adequação para a aplicação pretendida. A CG sempre usa uma temperatura de gás carreador e coluna, o que pode afetar seus parâmetros de adequação. Este estudo tem como objetivo avaliar os efeitos da taxa de fluxo de gás carreador (FLRT) e da temperatura da coluna (CLTP) nos parâmetros de adequação do sistema (SSP) da CG-DCE para medição SF₆ como tempo de retenção / t_R , fator de resposta / RF, número de pratos teóricos / N, e fator assimétrico / A_s . A avaliação foi conduzida através da análise cuidadosa do cromatograma SF₆ e os dados obtidos foram utilizados para calcular os valores t_R , R, N e A_s . Verificou-se que o t_R aumenta linearmente ($R^2 = 0,9978$) aumentando o FLRT, mas diminui linearmente ($R^2 = 0,9991$) ao aumentar o CLTP. O RF diminui linearmente ($R^2 = 0,9939$) ao aumentar o FLRT. Curiosamente, o RF foi afetado pelo CLTP com 2ª tendência da ordem polinomial ($R^2 = 0,9949$). O N aumenta linearmente ($R^2 = 0,9404$) aumentando o FLRT, mas o N foi afetado pelo CLTP com 2ª tendência da ordem polinomial ($R^2 = 0,9769$). O A_s foi encontrado para aumentar ligeiramente com FLRT ($R^2 = 0,1288$), enquanto o A_s foi afetado pela TC com 2ª tendência da ordem polinomial ($R^2 = 0,9778$). Estes resultados estão em bom acordo com os estudos anteriores do SSP.

Palavras-chave: Testes de adequação, cromatografia gasosa, detector de captura de elétrons, detector seletivo, hexafluoreto de enxofre.

ABSTRACT

System suitability testing of a GC is essential to verify its suitability for intended application. The GC always uses a carrier gas and column temperature, which may impact on its suitability parameters. This study is aimed to evaluate the effects of carrier gas flow rate (FLRT) and column temperature (CLTP) on the system suitability parameters (SSP) of GC-ECD for SF₆ measurement such as retention time/ t_R , response factor/RF, theoretical plate numbers/N, and asymmetric factor/ A_s . The evaluation was conducted by carefully profiling the SF₆ chromatogram and the data obtained were used to calculate the t_R , RF, N, and A_s values. It was found that the t_R increases linearly ($R^2 = 0.9978$) by increasing the FLRT, but decreases linearly ($R^2 = 0.9991$) by increasing the CLTP. The RF decreases linearly ($R^2=0.9939$) by increasing the FLRT. Interestingly, the RF was affected by the CLTP with 2nd polynomial order trend ($R^2=0.9949$). The N increases linearly ($R^2 = 0.9404$) by increasing the FLRT but the N was affected by the CLTP with 2nd polynomial order trend ($R^2 = 0.9769$). The A_s was found to increase slightly with FLRT ($R^2 = 0.1288$), while the A_s was affected by the CT with 2nd polynomial order trend ($R^2 = 0.9778$). These results are in a good agreement with previous SSP studies.

Keywords: Suitability tests, gas chromatography, electron capture detector, selective detector, sulfur hexafluoride.

INTRODUCTION

Ever since its discovery in early 1900s (Balaban, 2011), gas chromatography (GC) technique has made significant contribution in the field of chemical analysis. High sensitivity, good selectivity, and prominent detectability of the target analyte in a complex sample are predominantly reasons for choosing the GC among other related analytical techniques (Pfannkoch, *et al.*, 2005, Wu, *et al.*, 2014). In a practical GC experiment, the detection of target analyte in the mixture eluted from the column is conducted by device so called detector. Based on its detectability characteristic, the GC detector is grouped into two main categories i.e., universal and selective detector (Colon and Baird, 2004). The universal detector defines to any detector that able to response a wide range of analytes (chemical compounds), while a selective detector defines to any detector that has an ability to response analytes with specific elemental, molecular, or physical properties (Yuwono and Indrayanto, 2005). The former detector category may include flame ionization detector/FID (universal to carbon-containing analytes) and thermal conductivity detector/TCD (universal to any analytes having difference in thermal conductivity relative to carrier gas) (Deng, Yang *et al.* 2005, Haskin and Edwards 2013). The later category may include nitrogen phosphorus detector/NPD (detector which selective to nitrogen or phosphorus-containing analytes), flame photometric detector/FPD (selective to certain analytes containing phosphorus or sulfur element), and electron capture detector/ECD (selective to any analytes containing electronegative groups) (Yuwono and Indrayanto, 2005; Basuri *et al.*, 2016, Bordagaray *et al.*, 2016).

Among the aforementioned detectors, the ECD might be one of the most common used GC's detector and it can be found easily in both government and private laboratories worldwide. The ECD is known very sensitive for the detection of electron-absorbing molecules (with high electronegativity property) such as halogenated analytes, with detection sensitivity near one part per billion (ppb) level (Jin *et al.*, 2012; Jong *et al.*, 2014). Nowadays, the applications of the GC-ECD for the detection of halogenated-containing analytes have been reported by numerous analytical laboratory practitioners, by which the types of the analyzed sample are originated from diverse areas such as

agricultural, soil, water, air and industrial products (Fattahi *et al.*, 2007; Banghui *et al.*, 2009; Hunter Jr *et al.*, 2010; Yu *et al.*; 2012).

In the last two decades, increasing the GHGs levels in atmospheric is a worldwide concern. The GHGs could possibly increase the global warming effect because its ability to trap the heat in atmosphere lead to increase the climate change phenomenon (Blasing, 2016). Among the GHG species listed in Kyoto Protocol, the SF₆ is probably the longest lifetimes species in atmosphere (ca. 3200 years) with very high global warming potentials (GWPs) at about 23,900 times stronger than CO₂ species and thus plays important role in climate forcing (Fang, Hu *et al.* 2013, Blasing T.J. 2016). Naturally, atmospheric SF₆ exists in very low concentration (ca. sub-ppb level), owing to its anthropogenic origin (Santella *et al.*, 2012; Jong *et al.*, 2015). Therefore, the use of a very sensitive detection instrument, such as the GC-ECD, for the detection of the atmospheric SF₆ has been widely applied.

For the GC equipped with any type of detector, its running process is involving the use of both carrier gas and column as mobile phase and stationary phase, respectively. The carrier gas allows for passing through and separating the target analyte molecule on the column. Soundly, therefore, both carrier gas and column conditions may become two distinct factors affecting the separation process. With regards to the effect of carrier gas and column conditions on the GC analytical parameters, some studies have been reported previously. Sevcik (1976) reported that a flow rate difference of the carrier gas induces detector sensitivity on the GC measurement. Scott (1996) and Bebbrecht (1997) identified that the peak height of the GC is highly dependent of the change of column temperature. The effects of general operating conditions of the GC on the measurement parameters has been well-summarized by Barwick (1999). However, study related to the effect of the operating conditions on the suitability parameter of the GC for a specific target analyte(s) is still promising to be directed.

This paper reports an investigation result on the study regarding the effect of flow rate of carrier gas and column temperature on the suitability parameters of GC-ECD for SF₆ measurement. Four suitability parameters were assessed including retention time (t_R), response factor (RF), theoretical plate numbers (N), and

asymmetric factor (A_s). The data obtained may be useful for understanding such effect; hence, some actions to reduce the uncertainty of the measurement can be taken for assuring the reliability of the analytical results.

THEORITICAL

2.1. Retention time (t_R)

The chromatography's retention time (t_R), as schematically shown in Fig. 1, is referred to the time required for a molecule of a target analyte to pass through the chromatography column (USP29, 2016). The retention time of the same target analyte may vary from time to time during measurement process due to a number of reasons such as poor column temperature repeatability, poor injection technique, and instability of the carrier gas flow rate (Barwick, 1999).

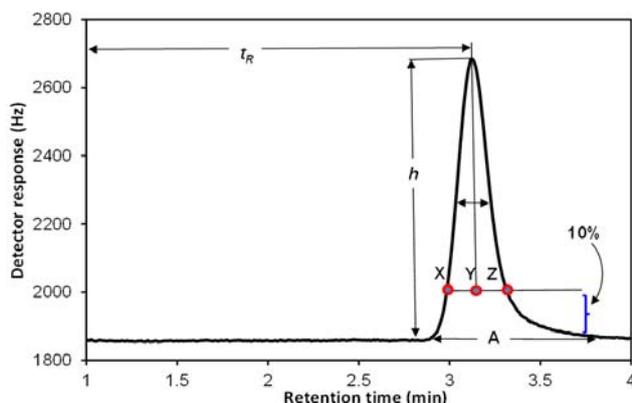


Figure 1. A schematic diagram of a typical GC chromatogram (t_R = retention time, h = peak height, and A = peak area).

2.2. Response factor (RF)

Response factor of the chromatography is a measure of the relative response of target analyte being analyzed compared to its detector response (Dettmer-Wilde and Engewald, 2014). The response of the detector is displayed as a peak. The most common formula to quantify the response factor of a target analyte is expressed as in Eq. 1.

$$\text{Response factor (RF)} = \frac{A}{C} \quad (\text{Eq. 1})$$

where A is peak area of the target analyte and C is concentration of analyte being analyzed. In chromatography study, peak area (A) is referred

to the area enclosed between the peak and the baseline (Dettmer-Wilde and Engewald, 2014). Experimentally, the target analyte passed through from the column to a detector is measured. The measured analyte in the form of signal is integrated over time. In a modern chromatography system, quantitation is performed by feeding the detector signal into a digital recorder. The recorder produces a typical chromatogram (plot of signal versus time) (Gordon, 2013). The peak area of a target analyte may be determined by integrating manually or automatically, with the beginning and ending points of the peaks are indicated. The peak area (A) of the target analyte (Fig. 1) is calculated by using Eq. 2.

$$\text{Peak area (A)} = h_{\max} \times W_{0.5} \quad (\text{Eq. 2})$$

where h is peak height maxima and W is peak width (See Fig. 1).

2.3. Theoretical Plate Numbers (N)

Chromatography instruments measure the column performance and efficiency in terms of the number of theoretical plates (N) and it is calculated by using Eq. 3) (McNair and Miller, 2011).

$$\text{Theoretical plate numbers} \\ (N) = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^{0.5} \quad (\text{Eq. 3})$$

where t_R is retention time of the target analyte (See Fig. 1). From the formula, it can be estimated that narrower peak widths at longer retention times may result a higher plate numbers.

2.4. Asymmetric Factor (A_s)

Peak asymmetry characteristic of a target analyte being analyzed is highly depended on several factors such as properties of the column, the sample matrix, and the analyte itself. Asymmetry factor (A_s) is defined as the distance from the center line of the peak to the back slope (YZ) divided by the distance from the center line of the peak to the front slope ($XY_{10\%}$), with all measurements made at 10% of the maximum peak height (Fig. 1). The equation for the calculation of A_s is given in Eq. 4 (McNair and Miller, 2011).

$$\text{Asymmetric factor } (A_s) = \frac{YZ}{XY_{10\%}} \quad (\text{Eq. 4})$$

where YZ is back slope and XY is front slope of the analyte peak (See Fig. 1).

MATERIALS AND METHODS

3.1. Preparation of Gas Standard

A secondary standard of SF₆ (158.92 ppb) in Helium (He) as a matrix was prepared from a parent standard SF₆ (10 ppm) purchased from Sarana Indotim Imex Indonesia. The preparation was conducted by the dilution technique in accordance with the ISO Guide: 6142-preparation of gas mixture-gravimetric method (ISO, 2015). Secondary gas standard is referred to a gas standard that is related to primary standard through analysis.

3.2. GC Instrumentation and Operating Conditions

The measurement of SF₆ was conducted by using an Agilent 7890B GS system equipped with an electron capture detector (ECD, Agilent Technologies, Santa Clara, CA) was used. In a typical work, separation of SF₆ was achieved using Hayesep Q packed columns (HQ 1,2 m, 1/8 inch OD, UM, Agilent Technology G3591-82519, precolumn) and a Hayesep R packed column (HR 1.8 m, 1/8 inch OD, Agilent Technology, G3591-82102, main column). Table 1 lists the operating conditions of the GC-ECD under this study. The carrier gas was purified before entering the column using hydrocarbon filter (activated charcoal, Agilent Technology, USA).

Table 1. Operating conditions of the GC-ECD

Parameter	GC- μ ECD
Target analyte	SF ₆
Carrier gas flow rate	N ₂ at 21.5 ml/min
Injector temperature	250°C
Loop	SS tube, 1 ml
Column temperature	Isothermal, 72°C
Detector temperature	350°C
Reference flow rate	-
Make-up gas flow rate	5% CH ₄ -95% Ar (2 ml/min)
Injection mode	Splitless
Signal source / data rate / minimum peak width	μ ECD / 5 Hz / 0.04 min

3.3. System Suitability Test Procedures

For introducing the SF₆ secondary gas standard from aluminum cylinder into the GC system and to maintenance the gas rate at constant flow (100 ml/min), a Brooks 5890E mass flow controller (Brooks Instrument, Hatfield, USA) was used. The mass flow controller system was installed just before the injection system consisted of a stainless steel tubing having 1/16 inch in diameters up to the loop inlet, a 1 ml stainless steel loop (Agilent, CA, USA). The measurement process was conducted under GC parameter as listed in Table 1. The output signal was monitored using installed software (OpenLAB CDS Chemstation Edition Rev. C.01.07, Agilent Technology, USA), on a HP personal computer (HP ProDesk 490 G2 MT, Hewlett-Packard Company). The measurement data was estimated by automated integration of the area under the resolved chromatographic profile.

3.4. Evaluation of System Suitability

The data for the system suitability evaluation was obtained by injecting at least five replications of the SF₆ secondary gas standard into the GC-ECD with percentage relative standard deviation (%RSD) was set to 0.5 as a maximum value. Profile of generated chromatogram of the SF₆ from every injection was carefully examined to investigate the effect of both carrier gas and column temperature on the system suitability of GC-ECD. The data obtained were then used to calculate the suitability parameters including retention time (t_R), response factor (RF), numbers of theoretical plate (N), and asymmetric factor (A_s).

RESULTS AND DISCUSSION

In SF₆ measurement principle, strong electronegative SF₆ molecules in the GC effluent passing through the column and then the SF₆ molecules capture free electrons resulted from a collision between electron emitter (radionuclide ⁶³Ni) and carrier gas molecules. The capturing of the electron reduces the current and it is recorded as a positive peak (AP, 2016). In practice, checking the GC system is extremely importance before conducting a measurement of analyte in samples so that effectiveness of the final operating system can be assured (USP29, 2016).

In this study, checking the system suitability was conducted by examining the effect of operating of the GC-ECD for the measurement of SF₆. For this purpose, the SF₆ standard (158.92 ppb) was chromatographed on Hayesep R packed column. The first experiment was performed by examining the effect of flow rate of carrier gas, followed by the second experiment on investigation the effect of column temperature on the aforementioned suitability parameters. The effects of carrier gas and column temperature on the system suitability parameters investigated are graphically presented and discussed.

4.1. Retention Time (t_R)

Figure 2a and 2b display the dependency of the retention time (hereinafter denoted as t_R) of SF₆ on the flow rate of carrier gas and column temperature, respectively. In the field of GC technique, the flow rate of carrier gas (mobile phase) can be used to indicate how fast the carrier gas is carrying the target analyte through the column, meaning that the lower flow rate of carrier gas will have the longer t_R and vice versa (Dettmer-Wilde and Engewald, 2014). Interestingly, from Fig. 2a it can be clearly observed that the t_R of SF₆ increases linearly ($R^2 = 0.9978$) by increasing the rate of carrier gas flow, indicating that increased the flow rate would not decrease the t_R of the SF₆. This phenomenon was not found in agreement with previous reports (El-Naggar, 2013; Zuas and Budiman, 2016), where the t_R of carbon-based compounds decreased with increasing the rate of carrier gas flow because a faster flow rate of the carrier gas may decrease the time of vaporized molecules spend in the column. Under experimental condition of this study for the SF₆ measurement, it may attributable to the strong interaction between SF₆ (non-polar molecule) target component and the stationary phase (column), leading to increase the t_R by increasing the flow rate of carrier gas. Nevertheless, in general, the t_R in a GC separation process is controllable, meaning that a suitable t_R for the target analyte can be possibly attained by adjusting the flow rate of carrier gas (Zuas and Budiman, 2016).

Figure 2b depicts the effect of column temperature on the t_R of SF₆. It can be seen from Fig. 2b that the t_R of the SF₆ decreases by increasing the column temperature ($R^2 = 0.9991$), showing that higher temperature of the column lead to shorter t_R of SF₆. This finding implies that the ability of target analyte to interact with the

stationary phase at higher column temperature is lower (Bruner, 1993).

In general, if the compound does not interact with the stationary phase, the t_R will decrease making the component stay in the gas phase but this can result in a poor separation (especially for sample containing multi components). On the other hand, the components should interact with the stationary phase for better separation by which the application of higher column temperature is sometime preferred. Conversely, a low column temperature will cause the entire amount of target analyte to be condensed resulting in poor separation of the target analyte due to a low interaction with the stationary phase (Clark, 2007).

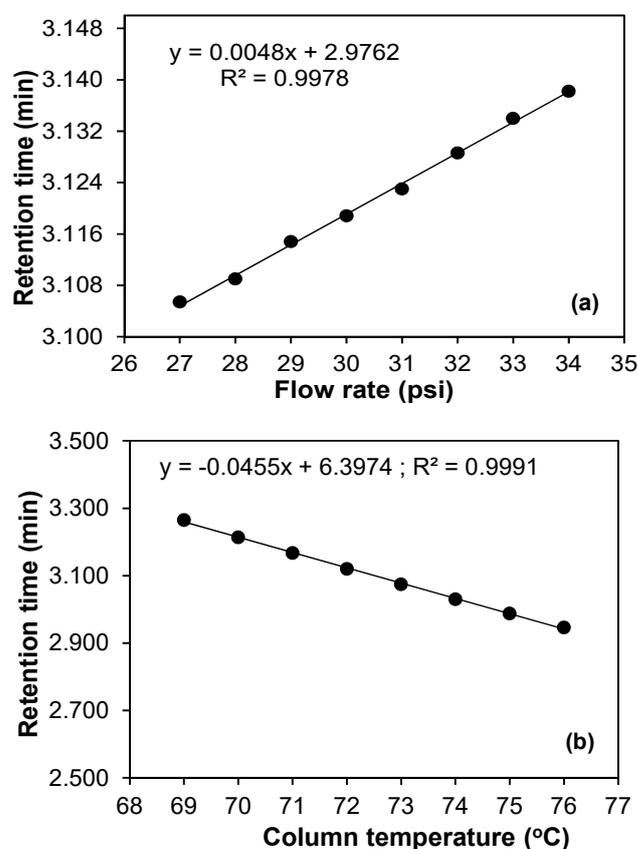


Figure 2. Graphical dependencies of the t_R on: (a) flow rate of carrier gas, and (b) column temperature for the measurement of SF₆ using GC-ECD.

4.2. Response Factor (R_F)

Some detector respond to any compound eluting from the column while others respond only compound with category or class of compounds having specific structure, functional groups or atom (Yuwono and Indrayanto, 2005; Basuri *et al.*, 2016). Detectors that exhibit response to

specific or class of compounds are called selective detector (Yuwono and Indrayanto, 2005). One is interested in the ability of the selective detector to detect the characteristics of the target compound while reject everything else. For example, electron capture detector (ECD) can be very selective to halogen-containing compound (Jin *et al.*, 2012). Likely, the response of the gas components that reach the ECD in the GC instrument is similar to other detector types, which is proportional to their size of a spectral peak. Besides the detector response is dependent on the individual target gas component (Dettmer-Wilde and Engewald, 2014). Thus, determination of the response of a gas component in term of its response factor (hereinafter denoted as *RF*) for a specific detector is highly recommended.

In the GC technique, the *RF* is defined the ratio between the concentration of an component being analyzed and the response of the detector to that component (Botana, 2015).

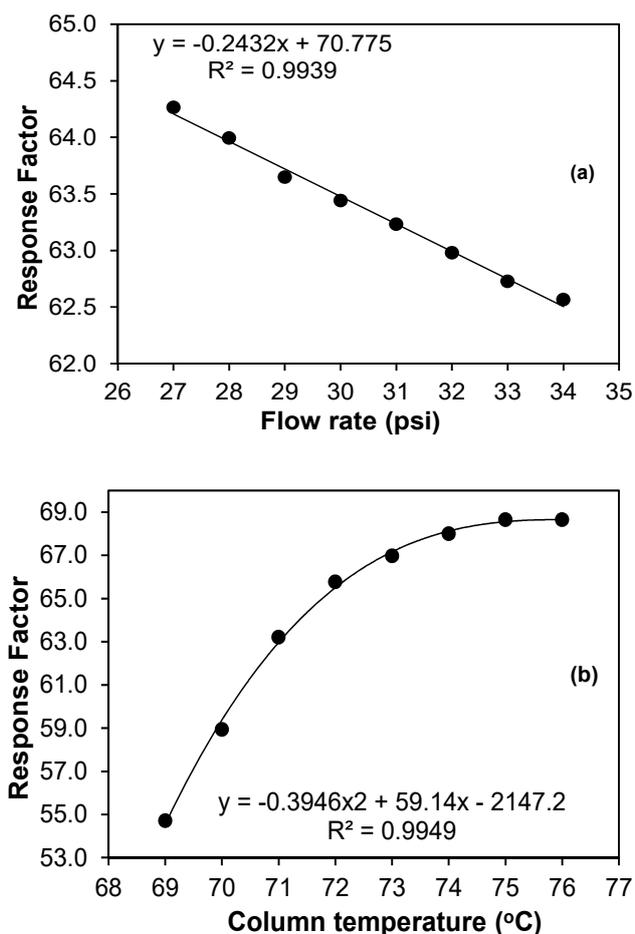


Figure 3. Graphical dependencies of the *RF* on the flow rate of carrier gas (a) and column temperature (b) for the measurement of SF_6 using GC-ECD.

The *RF* of GC technique can be obtained by measuring a known quantity of component and determining the relevant peak area. The *RF* of component being analyzed is dependent on the GC operating parameters such as flow rate of carrier gas and column temperature (Onuska and Karasek, 2012). These facts imply that the *RF* of individual component have to be firstly evaluated experimentally. Figure 3a and 3b present plot of *RF* of SF_6 as a function of the carrier gas flow rate and column temperature, respectively. From Fig. 3a, it can be observed that the *RF* of the SF_6 was found to be decrease linearly ($R^2 = 0.9939$) by increasing the flow rate of carrier gas. The response of GC detector is highly proportional to the concentration of component being analyzed, where increase the flow rate can dilute the target component (Cazes, 2005), which may further lower the *RF* and then decrease the response factor.

Moreover, plot of the *RF* of SF_6 as a function of column temperature is depicted in Fig. 3b. Figure 3b clearly confirms that increasing the column temperature up to 72°C leads to a significant increase in *RF* of the SF_6 component. However, when the column temperature was greater than 73°C , the *RF* of SF_6 increases slowly. The trend of the *RF* of SF_6 was found to be second order of polynomial ($R^2 = 0.9949$).

4.3. Number of Theoretical Plate (*N*)

Theoretical plate numbers (hereinafter denoted as *N*) in gas chromatography is defined as a hypothetical zone in which two phases of a substance (the liquid and vapor phases) establish an equilibrium with each other (Bruner, 1993). Generally, the *N* in a column can be used to indicate how well the column to separate similar analytes; thus, the *N* is commonly used to index the columns performance or column efficiency (Gordon, 2013), and it can be calculated using the Eq. 3. The Eq. 3 explicitly implies that the *N* is highly correlated with the GC instrument resolution, meaning that changing in the *N* values may influence the instrument's resolution (Dettmer-Wilde and Engewald, 2014). Figure 4a presents a graphical dependency of the *N* on the flow rate of carrier gas. From this figure, it can be clearly seen that the *N* values increase slowly with increasing the flow rate of carrier gas. Taking into account the *N* definition as in the Eq. 3, it is noticeable that changes in the retention time and peak width may impact to the *N* values of the GC. Increase in the peak width of the target analyte at

constant retention time would decrease the N values, while increase the retention time at a constant peak width lead to increase the N values. In accordance with the Fig. 4a, one can be expected that increasing the N values of the GC for the measurement of SF_6 might be probably due to increase the retention time (see Fig. 1a) rather than decrease in peak width of the SF_6 . Because of the N value of the GC-ECD for measurement of SF_6 (Fig. 4a) increased with increasing the flow rate ($R^2 = 0.9404$); therefore, the efficiency of the column performance of the GC-ECD for SF_6 measurement is better at higher than lower flow rate of the carrier gas. In general, high column efficiency in a GC is beneficial to obtain a complete narrow peak which requires less peak separation (Sherma and Zweig, 2013). In practice, however, the column efficiency is highly dependent on many GC operating parameters such as column dimensions (diameter, length and film thickness), the type of carrier gas and its flow rate, as well the compound and its retention time (Bruner, 1993; Dettmer-Wilde and Engewald, 2014).

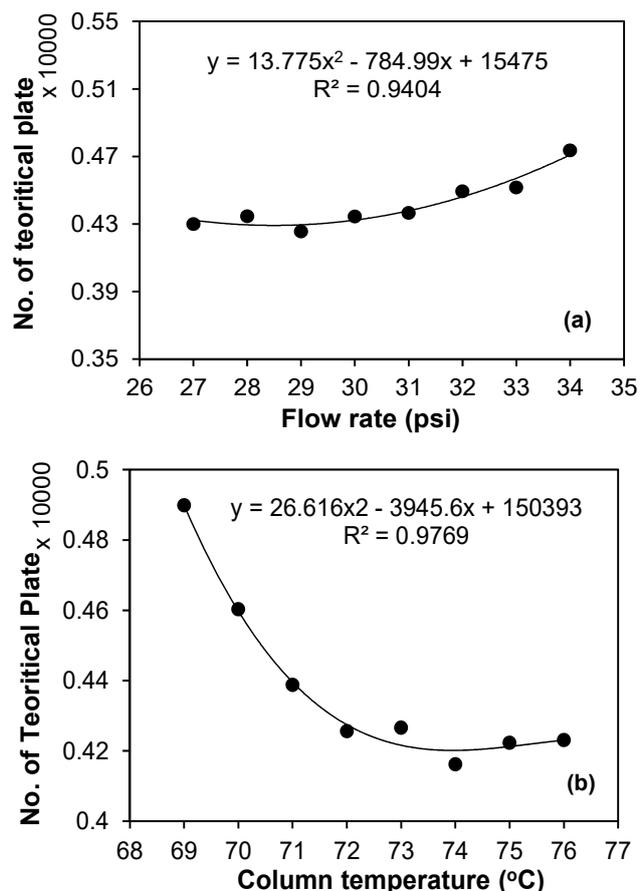


Figure 4. Graphical dependencies of the N on the flow rate of carrier gas (a) and column temperature (b) for the measurement of SF_6 using GC-ECD.

Figure 4b displays a graphical trend regarding the N values at different column temperature for the measurement of SF_6 . As it can be seen for Fig. 4b the N value of the GC significantly decrease with increasing the column temperature up to 72°C and then decreasing slowly. This finding indicates that the effectiveness of the column for the SF_6 measurement decreases with increasing the column temperature because higher column temperature contributes to the faster elution (shorter retention time) of the SF_6 . This phenomenon is in agreement with the Fig. 2b, where the SF_6 retention time decreased with increasing the column temperature. Decreasing the trend of the N values of the GC-ECD for the SF_6 measurement was found to be a second order of polynomial ($R^2 = 0.9769$). An isothermal temperature condition of GC column is required since the N value is only valid for a certain temperature point. On the other hands, changes in the temperature of GC column would result in highly inflated, leading to change the N value (Rood, 2007; Hubschmann, 2015).

4.4. Asymmetry Factor (A_s)

Asymmetric factor (hereinafter denoted as A_s) or tailing factor is a measure of peak tailing of a target analyte being analyzed (McNair and Miller, 2011). In an ideal condition, any chromatographic peaks should be characterized by symmetric (or Gaussian peaks) shape. Experimentally, asymmetric (or tailing) of the GC peak may frequently found due to GC operating condition such as instrument dead-volume, adsorptive effects of the stationary phase, and the quality of the column packing (Rotzsche, 1991; Dettmer-Wilde and Engewald, 2014). Figure 5 shows the effect varying flow rate of carrier gas and column temperature on the A_s for the measurement of SF_6 by using GC-ECD.

As can be seen in Fig. 5a, any increase in the flow rate of carrier gas gave a small change on the A_s of SF_6 peaks ($R^2 = 0.1288$) in comparison to other suitability parameters as discussed above. The curve was tend to form a flat shape, indicating that the flow rate of carrier gas has very small effect on the A_s of SF_6 peaks. The values of A_s at all points of flow rate were found to be slightly higher than the acceptance value and gave asymmetric of SF_6 peaks. An acceptable value of A_s should be in the range of 0.9-1.2, meaning that the tailing factor would apparent if the A_s value exceeds 1.2 (Cazes,

2004; Dettmer-Wilde and Engewald, 2014).

Moreover, Figure 5b shows the effect of column temperature on the A_s of SF_6 peak measured using GC-ECD. The A_s of SF_6 peak was found to be increase slightly by increasing the column temperature up to the first $71^\circ C$, after that any increase in column temperature makes decrease in the A_s of the SF_6 , giving a trend which follows a second order of polynomial ($R^2 = 0.9778$). This finding implies that the column temperature has an effect on the A_s value of SF_6 , where the A_s value of SF_6 peak can be difference (decrease or increase) at any point of column temperature. This phenomenon might be correlated to the temperature dependency of the stationary phase to adsorb the SF_6 , indicating that the value of A_s for SF_6 measurement can be obtained by altering the column temperature at a certain point.

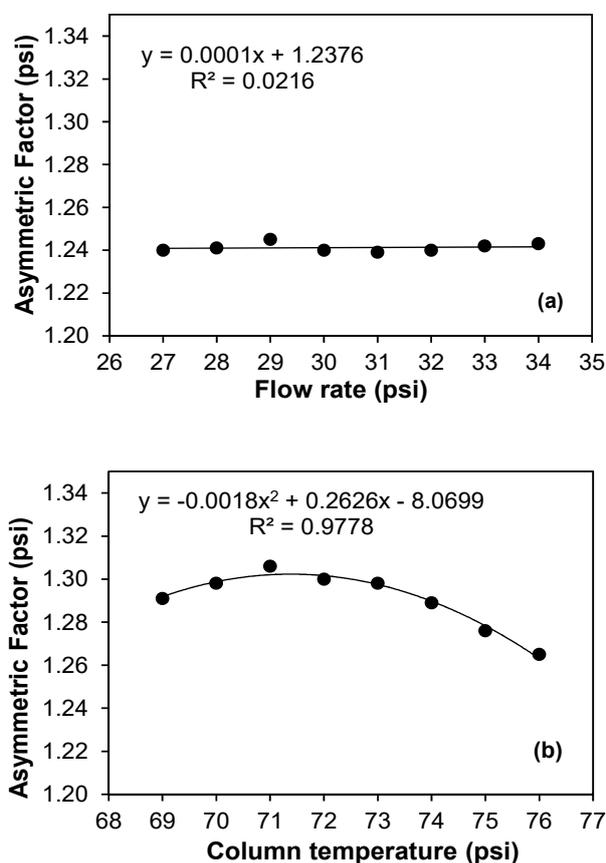


Figure 5. Graphical dependencies of the A_s on the flow rate of carrier gas (a) and column temperature (b) for the measurement of SF_6 using GC-ECD.

CONCLUSION

Study the effect of carrier gas flow rate and column temperature on the system suitability

parameters of GC-ECD for the measurement of SF_6 has been successfully conducted. The effects of flow rate and column temperature on the parameters of the system suitability tests of the chromatography method might be characterized by the interaction properties between SF_6 as non polar compound and the stationary phase (column). An important conclusion from this study that investigation regarding the effect of operating condition on the system suitability tests of chromatography method is crucial as an initial step for any chromatographic method application.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the LIPI's project funded by the Indonesian Government within the scope of "Strengthening Chemical Metrology Competency and Infrastructure" under Project No. SP.DIPA-079.01.2.664833/2016. Ms. Krishna Dian Purnama from Chemical Engineering Faculty, Diponegoro University for helping in GC-ECD data collection is highly acknowledged.

REFERENCES

1. AP. Air Product. *Analytical laboratories applications: GC with electron capture detector*, **2016**, (<https://www.airproducts.com/industries/analytical-laboratories/>). Accessed on 8/7/2016.
2. Balaban, N. E.; Bobick, J. E. *The handy science answer book*. Visible Ink Press Miami, U.S.A., **2011**, p. 55-92.
3. Banghui, Q. *et al.*, Residual analysis of organochlorine pesticides in soil by gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD) and gas chromatograph-negative chemical ionization Mass Spectrometry (GC-NCI-MS). *Journal of Environmental Forensics*, **2009**, 10(4): 331-335.
4. Barwick, V. J. Sources of uncertainty in gas chromatography and high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, **1999**, 849(1): 13-33.
5. Basuri, T. S. *et al.*, A review on general introduction of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *World Journal of Pharmaceutical Research*, **2016**, 5(8): 328-343.
6. Bebbrecht, F.J. in: *Modern practice of gas chromatography*. 3rd ed. R.L. Grob (Ed.). Chichester, Wiley Interscience, New York. U.S.A, **1995**, 912p.

7. Blasing T. J. *Recent greenhouse gas concentrations*. Oak Ridge National Laboratory, United State Department of Energy, 2016. (http://cdiac.ornl.gov/pns/current_ghg.html) Accessed on 8/12/2016.
8. Bordagaray, A., *et al.*, A review on microextraction techniques for selected triazole fungicides determination in water and food samples. *Journal of Food Chemistry & Nanotechnology*, **2016**, 2(3): 128-137.
9. Botana, L. M. *Seafood and Freshwater Toxins: Pharmacology, Physiology, and Detection*. 3rd Ed., Boca Raton, Florida, TCRC Press, **2015.**, 1215p.
10. Bruner, F. *Gas chromatographic environmental analysis: Principle, techniques, instrumentation*. VCH Publisher, New York. U.S.A., **1993**, 233p.
11. Cazes, J. *Encyclopedia of chromatography. Update suplement*. Taylor & Francis. New York. U.S.A., **2004**, 376p.
12. Clark, J. *Gas liquid chromatography*. **2007** (<http://www.chemguide.co.uk>). Accessed on 23/12/2016.
13. Colon, L. A. and Baird, L. J. *Detector in modern gas chromatography*. John Wiley & Sons, New York, **2004**, 1064p.
14. Deng, C. *et al.*, A Novel Miniaturized Flame Ionization Detector for Portable Gas Chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, **2005**, 43: 355-357.
15. Dettmer-Wilde, K.; Engewald, W. *Practical gas chromatography: a comprehensive reference*. Springer, Heidelberg, **2014**, 902p.
16. El-Naggar, A. Y. Factors affecting selection of mobile phase in gas chromatography. *American Journal of Research Communication*, **2013**. 1(3): 219-228.
17. Fang, X. *et al.*, Sulfur hexafluoride (SF₆) emission estimates for China: An Inventory for 1990–2010 and a projection to 2020. *Environmental Science & Technolog*, **2013**, 47: 3848–3855
18. Fattahi, N. *et al.*, Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection. *Journal of Chromatography A*, **2007**, 1157(1-2): 23-29.
19. Gordon, M. H. *Principles and applications of gas chromatography in food analysis*. Ellis Howrwood Limited, West Sussex, **2013**, 374p.
20. Haskin, C.; Edwards, G. Determination of the concentration of atmospheric gases by gas chromatography. *McNair Scholars Research Journal*, **2013**, 6(1): 37-52.
21. Hubschmann, H. J. *Handbook of GC-MS: Fundamentals and applications*. 3rd Ed., Wiley-VCH. Germany. **2015**, 880p.
22. Hunter Jr, R. E., *et al.*, Method for the determination of organophosphorus and pyrethroid pesticides in food via gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2010**, 58(3): 1396-1402.
23. ISO. *ISO 6142-1:2015: Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures*. Geneva, Switzerland, **2015**.
24. Jin, B., *et al.* Multi-residue detection of pesticides in juice and fruit wine: A review of extraction and detection methods. *Food Research International*, **2012**, 46: 399-409.
25. Jong, E. C., *et al.*, An ultra-trace analysis technique for SF₆ using gas chromatography with negative ion chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatographic Science*, **2015**, 53(6): 854-859.
26. McNair, H. M.; J. M. Miller. *Basic gas chromatography*. 2nd Ed., John Wiley & Sons, New Jersey, **2011**, 256p.
27. Onuska, F. I.; Karasek, F. W. *Open tubular column gas chromatography in enviironmental analysis*. New York. Plenum Press. **2012**, 282p.
28. Pfannkoch, E. A. *et al.*, *Multidimensional GC analysis of complex samples*. Gersteel Application Note (AN/2005/02), **2005**. (<http://www.gerstelus.com/media/>), Accessed on 8/12/2016.
29. Rood, D. *The troubleshooting and maintenance guide for gas chromatography*. 4th Ed. Wiley-VCH, Weinhem, Germany. **2007**, 344p.
30. Rotzsche, H. *Stationary phase in gas chromatography*. Elsevier Sceince Publishing Company Inc., Amsterdam. The Netherlands, **1991**, 408p.
31. Santella, N., D., *et al.*, Atmospheric variability and emissions of halogenated trace gases, Near New York City. *Atmospheric Environment*, **2012**, 47: 533-540.
32. Scott, R. P. W. *Chromatographic detectors- design, functionand operation*, CRC Press, New York, U.S.A, **1996**, 536p..
33. Sevcik, J. *Detectors in gas chromatography*. Elsevier, Amsterdam, **1976**.

34. Sherma, J.; G. Zweig. *Formulation analysis in Gas Chromatographic analysis: analytical method for pesticides and plant growth regulator*. Vol, 6. Academic Press. Inc. London, U.K., **2013**, pp. 107-130.
35. USP37. United State Pharmacopeia: Physical-tests-621/Chromatography. **2016**. (<https://hmc.usp.org/>). Accessed on 12/11/2016
36. USP29, United State Pharmacopeia: Chromatography-system suitability. **2016**. (<http://www.usp.org/>), Accessed on 12/11/2016.
37. Wu, P. S., *et al.*, Gas chromatography-mass spectrometry analysis of photosensitive characteristics in citrus and herb essential oils. *Journal of Chromatography and Separation Techniques*, **2014**, 6(1): 1-9.
38. Yu, S., *et al.*, Rapid analysis of cyclamate in foods and beverages by gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD). *Food Chemistry*, **2012**, 134(4): 2424-2429.
39. Yuwono, M.; G. Indrayanto. *GC system instrumentation in encyclopedia of chromatography*, Vol. 1. J. Cazes. Ed., Florida, USA, CRC Press. **2005**, pp. 682-688.
40. Zuas, O.; Budiman, H. Estimating precision and accuracy of GC-TCD method for carbon dioxide, propane and carbon monoxide determination at different flow rate of carrier gas. *Hemijaska Industrija*, **2016**, 70(4): 451-459.
41. Zuas, O.; Budiman, H. Flow rate of carrier gas affecting the key parameters of GC-TCD for CO₂, C₃H₈, and CO analysis: an experimental investigation. *Teknologi Indonesia*, **2016**, 39(2): 59-68.



OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO COM PARTIÇÃO EM BAIXA TEMPERATURA PARA DETERMINAÇÃO DE CARBOFURANO EM CANA-DE-AÇÚCAR



OPTIMIZATION OF SOLID-LIQUID EXTRACTION WITH THE LOW TEMPERATURE PARTITION FOR THE DETERMINATION OF CARBOFURAN IN SUGAR CANE

SILVA, Mônica de Souza e¹; CHAVES, Thaynara Angelina Batista¹; PACHECO, Rogério Rodrigues¹; GOULART, Adilson Correia¹; SANTOS, João Paulo Victorino¹, GOULART, Simone Machado^{1*}

¹ Instituto Federal de Goiás, Campus Itumbiara, Laboratório de Análise Química Instrumental, Av. Furnas, nº 55, Village Imperial, CEP: 75524-010, Itumbiara – GO, Brasil (fone: +55 64 2103 5600; +55 64 2103 5626)

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

Received 28 April 2017; received in revised form 25 May 2017; accepted 23 June 2017

RESUMO

A ampla aplicação do agrotóxico carbofurano em culturas de cana-de-açúcar e sua elevada toxicidade tornam essencial a busca de novos métodos de preparo de amostras para análise desse agrotóxico nessa cultura. Procurou-se nesse trabalho otimizar a extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura (ESL-PBT) para determinação de carbofurano em amostras de cana-de-açúcar. A técnica ESL-PBT é uma técnica simples que apresenta vantagens em relação às demais técnicas de extração. Para tanto, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 para estudar o comportamento simultâneo de três fatores em dois níveis. Posterior à etapa de partição, para separação, identificação e quantificação de carbofurano foi analisado o sobrenadante utilizando-se a cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta (CLAE-UV). O método é eficiente para a extração do carbofurano em cana-de-açúcar com porcentagens de recuperação acima de 73,0%. Após otimização, aplicou-se a técnica em amostras reais de cana-de-açúcar da região de Itumbiara-GO, Brasil. Não foram encontrados resíduos de carbofurano nas amostras analisadas ou esses ficaram abaixo do limite de detecção. A técnica ESL-PBT otimizada para a cana-de-açúcar se mostrou simples e eficiente, sendo uma metodologia econômica, consumindo uma pequena quantidade de amostra e solvente extrator.

Palavras-chave: *Análise de agrotóxicos; ESL-PBT; Cana-de-Açúcar.*

ABSTRACT

The broad application of cabofuran pesticide in sugar-cane cultures and its high toxicity makes it essential a search for new methods of preparing the samples to analysis of this pesticide in this culture. This work tried to optimize the solid-liquid extraction technique with low temperature partitioning (SLE/LTP) to determine the carbofurano in samples of sugar cane. The SLE/LTP technique, is a simple technique that shows advantages regarding other extraction techniques. Being so, a factorial experimental design 2^3 was created to study the simultaneous behavior of three factors in two levels. After this stage of split, to split, identification and qualification of carbofurano was analyzed the supernatant using the high efficiency of liquid chromatography with ultraviolet detector (HPLC/UV). The method 's efficient to the extraction of carbofurano from sugar cane with percentages of recovery over the 73,0 %. After optimizing, the technique was applied in real samples of sugar cane in the region of Itumbiara-GO, Brazil. No carbofurano residues were found in the analyzed samples or they were below the detection limit. The SLE/LTP technique optimized to sugar cane, showed to be simple and efficient, being a economic method, consuming a little amount of sample and solvent extractor.

Keywords: *Pesticides analysis; SLE/LTP; sugar cane.*

INTRODUÇÃO

A legislação define agrotóxicos e afins, como produtos e agentes de processos físicos, químicos e biológicos, destinados à utilização nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas em outros ecossistemas, ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (Goiás, 2016).

Os agrotóxicos podem ser classificados em inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), herbicidas (combate às plantas invasoras), fumigantes (combatem às bactérias do solo), algicida (combate algas), avicidas (combate a aves), nematicidas (combate aos nematoides), moluscicidas (combate aos moluscos), acaricidas (combate aos ácaros), além de reguladores de crescimento, desfoliantes (combate às folhas indesejadas) e dissecentes (Baird, 2006; Silva; Fay, 2004).

A classe dos inseticidas subdivide-se em: organoclorados, organofosforados, carbamatos e os piretróides. Os carbamatos são compostos que apresentam em comum a estrutura fundamental do ácido N-metilcarbâmico como, por exemplo, carbaril, carbofurano e aldicarbe.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Carbofurano (2,3-dihidro-2,2dimethylbenzenofuran-7-ylmethylcarbamate) (Figura 1) pertence à classe química dos carbamatos, classificado como inseticida, cupinicida, acaricida e nematicida, pertencente à classe toxicológica I, considerado como extremamente tóxico. É autorizado para as culturas de algodão, amendoim, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, cenoura, feijão, fumo, milho, repolho, tomate e trigo, sendo que seu Limite Máximo de Resíduo (LMR) é de 0,1 mg/Kg para a cultura de cana-de-açúcar e a taxa de Ingestão Diária Aceitável (IDA) é de 0,002 mg/kg p.c. (Brasil, 2016).

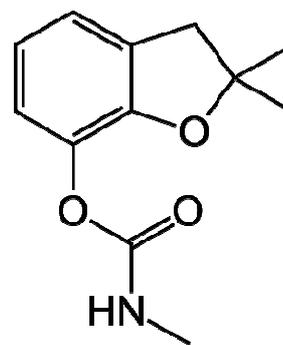


Figura 1: Estrutura química do Carbofurano

De acordo com o Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos (DIEESE, 2007), o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e o principal país do mundo a implantar, em larga escala, um combustível renovável alternativo ao petróleo. O Brasil também é o maior exportador mundial de açúcar e álcool, sendo esta considerada grande fonte de arrecadação de impostos nacional.

O Estado de Goiás, localizado no Centro-Oeste brasileiro, tem-se destacado como uma nova área de expansão para o cultivo da cana-de-açúcar, sendo este favorecido por apresentar o clima tropical adequado para a produção, necessitando apenas de duas estações, a quente e úmida (CONAB, 2016).

O estado também apresenta como área estratégica para o avanço do cultivo da cana-de-açúcar, por ter a fertilidade de seus solos passíveis de correção, por possuir terrenos com declives aceitáveis para a mecanização, possuir grande recurso hídrico, além de ter disponibilidade de mão-de-obra para as colheitas manuais (Camargo, 2009).

A matéria-prima está espalhada por 168 municípios goianos, que são abrangidos pelas cinco Mesorregiões Geográficas definidas pelo IBGE (Silva; Leão; Pasqualetto, 2015).

O setor sucroalcooleiro na região do município de Itumbiara-GO, assim como em todo o país, vem crescendo de forma acelerada. Itumbiara localiza-se no interior do estado de Goiás, na divisa com o estado de Minas Gerais. Segundo o Censo do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), em 2010 o número populacional na cidade foi de 92.883, e apresentou uma estimativa de 101.544 em 2016, e sua área territorial é de 2.464,510 km². O município apresenta usinas sucroalcooleiras que produzem açúcar e álcool, além de empresas

produtoras de óleos, lácteos, processamento de cereais e diversas outras áreas que possibilitam a utilização de agrotóxicos (IBGE, 2017).

Dados apresentados pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), se comparado com a produção de cana-de-açúcar do Brasil, o estado de Goiás ocupa o segundo lugar, com 9,9%. Na safra de 2015/2016 o estado ficou em quarto lugar, com 5,7% em relação à produção de açúcar e o segundo lugar em relação à produção de álcool, sendo o estado de São Paulo o maior produtor nacional (CONAB, 2016).

Com a ampliação das áreas de agricultura sem o planejamento do território, aumentaram-se os impactos causados pelo uso dos agrotóxicos sobre o ambiente, contribuindo assim para a poluição do ar, do solo, das águas e a intoxicação dos homens e animais (Ismael et al., 2015).

Para que se garanta uma safra produtiva, os produtores precisam investir na utilização de agrotóxicos para que possa eliminar possíveis pragas, ervas daninhas e fungos que podem provocar perdas em suas lavouras.

O uso de herbicidas de diferentes grupos químicos na cultura, tanto em pré como em pós-emergência, constitui prática comum no manejo das plantas daninhas presentes no canavial (Costa et al., 2004). Uma das classes de agrotóxicos muito utilizados como praguicidas, são os carbamatos, devido sua eficiência, facilidade de síntese e baixo custo (Morais et al., 2013).

Várias técnicas estão disponíveis para a detecção de agrotóxicos em alimentos, todavia, a maioria dos procedimentos gera resíduos químico e conseqüentemente, grande impacto ambiental. A busca por métodos de análise rápidos e eficientes para determinar resíduos de agrotóxicos deve ser estimulada tanto sob o ponto de vista ambiental, toxicologia analítica e área forense (Passagli, 2009). Recentemente, as técnicas para análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos evoluíram significativamente em termos de simplificação, minimização e melhoria de extração e purificação das amostras.

Entre estas técnicas incluem a extração em fase sólida (Sharif, 2006; Abhilash, 2007), microextração em fase sólida (Sanusi et al., 2004; Vázquez et al., 2008), ionização por pulverização de papel e pulverização de folha (Pereira et al., 2016) e extração com fluídos supercrítico e dispersão de matriz em fase sólida

(Ahmed, 2001; Souza et al., 2013).

Arcanjo (2009) realizou um trabalho para avaliar o agrotóxico Mancozeb® no solo de um sistema convencional de plantio de tomate utilizando a metodologia de decomposição dos ditiocarbamatos (DTCs) com geração de dissulfeto de carbono (CS₂). Os resultados foram preocupantes, pois, foi encontrado resíduos do agrotóxico no sistema convencional e a pulverização é realizada sem nenhum controle.

O método utilizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para determinação de agrotóxicos em alimentos, é o método QuEChERS (Prestes; Adaime; Zanella, 2011; Lozowicka et al., 2016). É um método multirresíduo, porém, laborioso, se comparado a outros métodos de análise. Este método já foi aplicado em amostras de mel da cana-de-açúcar (Sampaio, 2015) e cebola (Rodrigues, 2011).

Outra técnica que tem sido utilizada e desenvolvida com sucesso para determinação de agrotóxicos em alimentos que apresentou ótimos resultados, é a técnica Extração Sólido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL/PBT). O método de Extração Líquido-Líquido (ELL) e a Sólido-Líquido (ESL) com Partição em Baixa Temperatura (PBT) é simples e mostrou-se eficiente na extração e análise de agrotóxicos em matrizes como tomates (Gevany et al., 2010), morango (Helena et al., 2014), alface (Costa et al., 2015), cenoura (Araújo et al., 2015), abacaxi (Morais et al., 2014), alho (Moreno et al., 2012), batata (Rigueira et al., 2013; Dardengo et al., 2011), manteiga (Marthe et al., 2010), mel (Tette et al., 2016), milho (Freitas et al., 2014), solos (Assis et al., 2011; Goulart et al., 2016) água (Vieira; Neves; Queiroz, 2007), leite (Goulart et al., 2008), carne bovina (Silva, 2008), ovos de jacaré (Sousa et al., 2014) e lodo de esgoto (Barbosa et al., 2014; Maia et al., 2017) apresentando vantagens em relação às demais técnicas de extração. Poucos estudos sobre o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de agrotóxicos em cana-de-açúcar têm sido publicados nos últimos anos (Sampaio et al., 2013).

No entanto, não há trabalhos realizados com o uso da ESL-PBT para extração de resíduos de agrotóxicos na cana-de-açúcar. O método é prático, com número de etapas reduzido, alta frequência analítica e principalmente com baixo consumo de amostra e de solventes orgânicos (Goulart et al., 2010).

Desta forma, o presente estudo teve

como objetivo otimizar a técnica ESL-PBT para determinação e quantificação de carbofurano em amostras de cana-de-açúcar e análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector Ultravioleta (CLAE-UV).

PARTE EXPERIMENTAL

Levantamento bibliográfico sobre as áreas de plantio de Cana-de-açúcar

Foi realizado um levantamento bibliográfico e solicitado junto a Secretaria Municipal de Meio Ambiente da cidade de Itumbiara-GO, as áreas de plantio de cana-de-açúcar monitoradas no município, para que fosse feito um processo de identificação de áreas plantadas, utilizamos também pesquisas em sites de buscas, *Google maps* e IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) para melhor identificação das áreas de plantio. Após a identificação, foram escolhidos os pontos de coleta entre os municípios de Itumbiara e região onde localizam-se os canais que abastecem as usinas da região.

Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados foram acetato de etila (99,5% v/v), acetonitrila, grau HPLC (99,5% v/v) adquiridos da J.T. Baker e cloreto de sódio (99,5% m/m) adquiridos da Isofar.

Solução padrão estoque na concentração de 100,0 mg L⁻¹ de carbofurano, foi preparada pela solubilização do padrão de carbofurano (99,0% m/m) adquirido da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha) em acetonitrila e armazenada em *freezer*.

Os solventes acetonitrila e acetato de etila foram empregados como extratores.

Coleta das amostras de cana-de-açúcar

As amostras de cana-de-açúcar foram coletadas no mês de fevereiro de 2016 em dois pontos do canal localizado às margens da BR-452 ligando as cidades de Itumbiara-GO e Cachoeira Dourada-GO. Esse canal pertence às duas maiores usinas de cana-de-açúcar da região. Após a coleta das amostras, as mesmas foram imediatamente encaminhadas para o Laboratório de Análise Instrumental do Instituto Federal de Goiás – Câmpus Itumbiara (IFG-Itumbiara), onde foram preparadas.

Planejamento fatorial completo

Foi empregado um planejamento fatorial completo 2³ para avaliação do comportamento de três fatores: (1) tempo de agitação em vórtex (t=30s ou t=60s), (2) adição de sal (sem ou com 1,5% de NaCl) e (3) solvente extrator (acetonitrila – ACN ou a mistura acetonitrila:acetato de etila – ACN/ACE 81,25:18,75). Os três fatores foram analisados em dois níveis e as análises foram realizadas em duplicatas. Os dados do planejamento fatorial são apresentados na Tabela 1.

<TABELA 1>

Condições cromatográficas

As seguintes condições cromatográficas foram ajustadas para determinação de carbofurano por CLAE-UV: Coluna Kinetex 5 µm EVO C 18 - 150 X 4,6 mm; fase móvel (modo isocrático): água purificada: acetonitrila 65:35 v:v; vazão da fase móvel: 0,8 mL min⁻¹; temperatura da coluna: 35°C; volume de injeção 20 µL e pressão: 67 Kgf. Detector Ultravioleta (UV) (λ: 195 nm) faixa espectral de máxima absorção de carbofurano.

Preparo dos padrões analíticos

Uma solução padrão estoque na concentração de 100,0 mg L⁻¹ de carbofurano foi preparada em acetonitrila grau HPLC e armazenada em *freezer*. A partir da diluição da solução estoque obteve-se uma solução padrão de trabalho na concentração de 5 mg L⁻¹ e assim, diluindo e obtendo os padrões nas concentrações de: 0,1 mg L⁻¹, 0,5 mg L⁻¹, 1 mg L⁻¹, 2 mg L⁻¹, 3 mg L⁻¹, 4 mg L⁻¹ e 5 mg L⁻¹.

Otimização da técnica ESL-PBT em cana-de-açúcar

Para o ensaio experimental, foi utilizada a técnica ESL - PBT, seguida de análise em CLAE-UV, conforme metodologia proposta por Goulart et al (2010). Amostras de cana-de-açúcar isentas de agrotóxicos foram previamente lavadas, descascadas, trituradas em *mixer*. Após, 1,0000 g da amostra foram colocadas em frascos de vidro transparente (22 mL) e fortificadas com 2 µL de solução-padrão de carbofurano a 5,0 mg L⁻¹ e homogeneizadas. Às amostras fortificadas (na presença e ausência de sal) foram acrescentadas água (2 mL) e solventes extrator

na mesma proporção (1:2). O sistema foi agitado em vórtex e as amostras resfriadas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ no mínimo 3 horas. Após este intervalo, foi retirado 1,0 mL da fase orgânica (sobrenadante) e colocadas em *vial* para análise cromatográfica. Todos os ensaios foram reproduzidos em duplicatas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com Rodrigues (2016) o cultivo de cana de açúcar é um dos cultivos de maior produção no estado e tem ganhando importância e destaque nos últimos anos em Goiás.

A Figura 2 apresenta a área de cultivo em hectares de cana de açúcar em Itumbiara-GO.

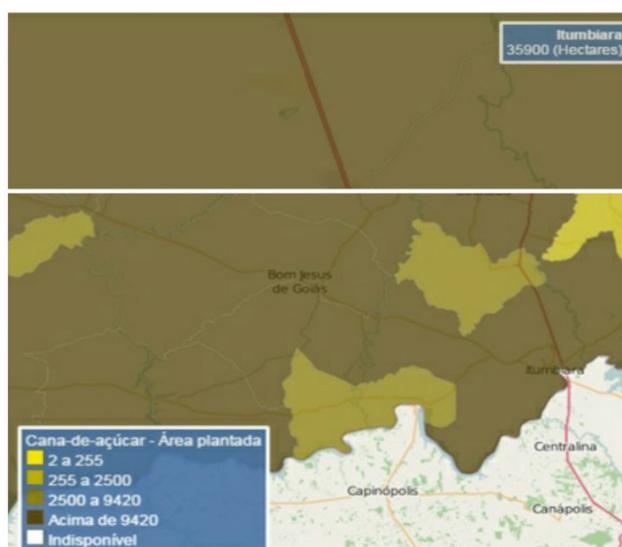


Figura 2. Área de cultivo de cana de açúcar em Itumbiara-GO

Fonte: <http://cidades.ibge.gov.br>.

Curva analítica

Uma curva de calibração foi construída utilizando-se padrões de carbofurano nas concentrações $0,1\text{ mg L}^{-1}$ a $5,0\text{ mg L}^{-1}$ e a equação da reta obtida foi $y=317648x-15681$ com coeficiente de correlação de 0,9928, indicando a linearidade da resposta do detector. Na Figura 3 está apresentando a curva analítica do carbofurano.

Análise cromatográfica

A Figura 3 apresenta um cromatograma com as soluções do padrão de carbofurano de

$0,1\text{ mg L}^{-1}$, $0,5\text{ mg L}^{-1}$, 1 mg L^{-1} , 2 mg L^{-1} , 3 mg L^{-1} , 4 mg L^{-1} e 5 mg L^{-1} em um extrato obtido da cana-de-açúcar com tempo de retenção aproximadamente de 5,245 minutos.

<FIGURA 3>

Otimização da Técnica ESL-PBT

A otimização da ESL-PBT do carbofurano na matriz cana-de-açúcar foi realizada obedecendo aos fatores e níveis estabelecidos no planejamento fatorial 2^3 como descritos na Tabela 1. Em todos os ensaios foram alcançadas porcentagens médias de recuperação aceitáveis ficando dentro da faixa de 70 a 120% conforme sugerido pelo “European Commission” no guia SANTE/11945/2015. O teste estatístico de significância das porcentagens médias foi realizado por meio do teste t ao nível de 5% de significância e 95% de confiança. A realização dos ensaios em duplicata proporcionou a determinação da recuperação média, os efeitos de cada um dos fatores analisados, o erro experimental e ainda a interação entre eles. Na Tabela 2 é apresentada a análise estatística das porcentagens médias de recuperação obtidas aplicando o planejamento fatorial 2^3 .

<TABELA 2>

Como pode ser observado na Tabela 2 apenas o fator (2), adição de NaCl, foi estatisticamente significativo apresentando p-valor $< 0,05$ (Teófilo; Ferreira, 2005). Assim sendo, verifica-se que ao acrescentar 1,5% m/v de força iônica ao sistema, ocorre uma diminuição de 2,64% na porcentagem de recuperação do carbofurano na matriz analisada. Como os fatores tempo de agitação e solução extratora não apresentaram diferença estatisticamente significativa no processo de extração, para o prosseguimento do trabalho, optou-se pela utilização do ensaio 1, do planejamento fatorial, que apresenta o menor tempo de agitação, ausência de força iônica e a utilização de apenas um solvente o que torna o método mais prático, rápido e econômico.

Análise de carbofurano em amostras de cana-de-açúcar.

No planejamento fatorial 2^3 verificou-se

que, de acordo com os resultados obtidos, que as melhores condições do planejamento foram avaliadas não somente em função da porcentagem de extração, mas com relação à praticidade e frequência analítica. Foi possível constatar que não houve interação entre os fatores nos níveis estudados. Todos os ensaios propostos pelo planejamento fatorial apresentaram taxas de recuperação semelhantes, não apresentando uma variância significativa para determinar a melhor metodologia, sendo assim, a escolha foi feita levando em consideração questões de economia de solvente extrator e praticidade (Tabela 2). O ensaio 1 foi escolhido para dar sequência ao trabalho, utilizando-se os seguintes níveis: em cada frasco foram adicionados 4,00 mL de acetonitrila. Essa solução foi mantida em agitação mecânica, em vórtex por 30 segundos e não houve a adição de sal. Essas amostras foram deixadas em freezer a aproximadamente -20 °C por 12 h. As condições cromatográficas foram: tempo de corrida de 7 minutos; fase móvel formada por água purificada e acetonitrila na proporção 65:35, fluxo da fase móvel de 0,8 mL/min, temperatura do forno da coluna de 35 °C e detector ultravioleta a 195 nm.

Aplicação da técnica otimizada em amostras de cana-de-açúcar

As amostras de cana-de-açúcar, coletadas e processadas conforme anteriormente, foram analisadas em duplicatas, à técnica otimizada.

Não foi detectado a presença de carbofurano em amostras de cana-de-açúcar dentro da faixa de detecção do método e do aparelho. O cromatograma das análises em duplicata, da amostra 1 é apresentado na Figura 4. Observa-se na figura que nenhum pico foi identificado no tempo de retenção do carbofurano, isso foi válido para todas as amostras de cana analisadas.

<FIGURA 4>

CONCLUSÕES:

A técnica ESL-PBT otimizado se mostrou eficiente para a extração do carbofurano em cana-de-açúcar com um nível de recuperação dentro dos limites aceitáveis, de 73,0%. As amostras analisadas de cana-de-açúcar da

região de Itumbiara não apresentaram resíduos de carbofurano ou as concentrações de carbofurano nas amostras analisadas ficaram abaixo do limite de detecção no método ESL-PBT e HPLC-UV.

A ESL-PBT é técnica de extração mais barata, rápida, prática e com utilização de baixa quantidade de solventes, além disso, é indicada para análise de carbofurano em cana-de-açúcar assim como em outras matrizes já testadas.

AGRADECIMENTOS:

Ao Instituto Federal de Goiás – Câmpus Itumbiara, ao Programa de Educação Tutorial (“PET Química: Educação, Ambiente e Sociedade”) e ao MEC/FNDE pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS:

1. Abhilash, P. C.; Jamil, S.; Singh, N. *Journal of Chromatography A*. 2007, v. 1176, p. 43-47.
2. Ahmed, F. E. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2001, v. 20, p. 649-661.
3. Arcanjo, M. E.; Marques, M. R. C.; Pérez, D. V. *Periódico Thê Química*. 2009, v. 6, n. 12, p. 19-23.
4. Araújo, E. A.; Lara, M. C. R.; Reis, M. R.; Viriato, R. L. S.; Rocha, R. A. R.; Gonçalves, R. G. L.; Heleno, F. F.; Queiroz, M. E. L. R.; Tronto, J.; Pinto, F. G. *Food Analytical Methods*. 2015, v. 9, n. 5, p. 1344-1452.
5. Assis, E. C.; Silva, A. A.; Barbosa, L. C.; Queiroz, M. E. L. R.; D’Antonino, L.; Gonçalves, V. A. *Planta Daninha*. 2011, v. 29, n. 3, p. 683-696.
6. Baird, C. *Chemistry in your life*. 2^a ed. New York: W. H. Freeman, 2006.
7. Barbosa, E. S.; Evangelista, G. F.; Pimenta, E. M.; Silvério, F. O.; Pinho, G. P. *Química Nova*, 2014, v. 37, n. 3, p. 410-414.
8. BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Monografias de*

- agrotóxicos. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 26 de Julho de 2016.
9. Camargo, A. L.; Dissertação de Mestrado, Universidade Católica de Goiás, Brasil, 2009.
 10. CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. 2016, v. 3, n. 3. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_12_27_16_30_01_boletim_cana_portugues_-3o_lev_-_16-17.pdf> Acesso em 06 de Abril de 2017.
 11. Costa, A. I. G.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A.; Sousa, F. A.; Zambolim, L. Food Chemistry. 2015, v. 181, p. 64-71.
 12. Costa, E. A. D.; Matallo, M. B.; Almeida, J. E. M.; Loureiro, E. S.; Sano, A. H. Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente. 2004, v. 14, p. 19-24.
 13. Dardengo, R. P.; Goulart, S. M.; Neves, A. A.; Zambolim, L.; Queiroz, M. E. L. R. Brazilian Journal of Analytical Chemistry. 2011, v. 3, p. 136-142.
 14. DIEESE – Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos. Desempenho do setor sucroalcooleiro brasileiro e os trabalhadores. Estudos Pesquisas, ano 3, n. 30, fev. 2007.
 15. EUROPEAN COMMISSION. Directorate-General for Health and Food Safety. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. 2015. (Safety SANTE/11945/2015). Disponível em <https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2017.
 16. Freitas, R. S.; Queiroz, M. E. L. R.; Faroni, L. R. A.; Heleno, F. F.; Moura, V. V. Química Nova. 2014, v. 37, n. 2, p. 238-243.
 17. GOIÁS. Lei Nº 19.423, de 26 de julho de 2016. Dispõe sobre a produção, o armazenamento, o comércio, o transporte interno, a utilização, o destino final de resíduos e embalagens, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, no Estado de Goiás, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.gabinetecivil.go.gov.br/pagina_leis.php?id=21279>. Acesso em: 09 de Abril de 2016.
 18. Goulart, S. M.; Queiroz, M. E. L.; Neves, A. A.; Queiroz, J. H. Talanta. 2008, v. 75, p. 1320-1323.
 19. Goulart, S. M.; Alves, R. D.; Neves, A. A.; Queiroz, J. H.; Assis, T. C.; Queiroz, M. E. L. de. Analytica Chimica Acta. 2010, v. 671, p. 41-47.
 20. Goulart, A. C.; Goulart, S. M.; Wendling, B.; Medeiros, M. S. Revista da Associação Brasileira de Tecnologia Educacional. 2016, v. 31, p. 16-23.
 21. Heleno, F. F.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A.; Oliveira, A. F. Química Nova. 2014, v. 37, n. 1, p. 153-157.
 22. IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Cidades. Disponível em: <<http://cod.ibge.gov.br/10NU>> Acesso em 10 de Março de 2017.
 23. Ismael, L. L.; Rocha, E. M. R.; Lins Filho, L. A.; Lima, R. P. A. Revista Verde. 2015, v. 10, n. 3, p. 24-29.
 24. Lozowicka, B.; Ilyasova, G.; Kaczynski, P.; Jankowska, M.; Rutkowska, E.; Hrynkó, I.; Mojsak, P.; Szabunko, J. Talanta. 2016, v. 151, p. 51-61.
 25. Maia, M. R.; Arcanjo, A. L. P.; Pinho, G. P.; Silvério, F. O. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2017, v. 28, n. 1, p. 179-186.
 26. Marthe, D. B.; Bittencourt, L. M.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A. Química Nova. 2010, v. 33, n. 6, p. 1389-1393.
 27. Moraes, E. H. C.; Rodrigues, A. A. Z.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A.; Moraes, P. H. D. Food Control. 2014, v. 42, p. 9-17.

28. Morais, E. H. C.; Begnini, F. R.; Jardim, I. C. S. F. *Scientia Chromatographica*. 2013, v. 5, n. 2, p. 146-162.
29. Moreno, C. M.; Stadler, T.; Silva, A. A.; Barbosa, L. C. A.; Queiroz, M. E. L. R. *Talanta*. 2012, v. 89, p. 369-376.
30. Passagli, M. *Toxicologia Forense- Teoria e prática*, 2^a ed. Millenium, Campinas, 2009.
31. Pereira, I.; Rodrigues, S. R. M.; Carvalho, T. C.; Carvalho, V. V.; Lobão, J. F. P.; Bassane, J. F. P.; Domingos, E.; Romão, W.; Augusti, R.; Vaz, B. G. *Analytical Methods*. 2016, v.8, p. 6023.
32. Pinho, G. P.; Neves, A. A.; Queiroz, M. E. L. R.; Silvério, F. O.; *Food Chemistry*. 2010, v. 121, n. 1, p. 251-256.
33. Prestes, O. D.; Adaime, M. B.; Zanella, R. *Scientia Chromatographica*. 2011, v. 3, n. 1, p. 51-64.
34. Rigueira, L. M. B.; Ribeiro, L. K.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A.; Zambolim, L.; Oliveira, R. M. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2013, v. 24, n. 12, p. 2042-2049.
35. Rodrigues, S. A.; Caldas, S. S.; Furlong, E. B.; Primel, E. G. *Química Nova*. 2011, v. 34, n. 5. p. 780-786.
36. Rodrigues, V. C.; Goulart, S. M.; Santos, J. P. V.; Ribeiro Filho, H. A.; Castro, L. M.; Bernadeli, A. A.; Gomes, T. C. F. *Sinergia*. 2016, v. 17, n. 1, p. 56-62.
37. Sampaio, M. R. F.; Tomosini, D.; Cardoso, L. V.; Caldas, S. S.; Duarte, F. A.; Primel, E. G. *Analytical Methods*. 2013, v. 5, p. 2028-2033.
38. Sampaio, M. R. F.; Tomasini, D.; Cardoso, L. V.; Caldas, S. S.; Primel, E. G. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2012, v. 23, n. 2, p. 197-205.
39. Sanusi, A.; Guillet, V.; Montury, M. *Journal of Chromatography A*. 2004, v. 1046, p. 35-40.
40. Sharif, Z.; Homem, Y. B. C.; Hamid, N. X. A.; Keat, C. C. *Journal of Chromatography A*. 2006, v. 1127, p. 254-261.
41. Silva, C. M. M. e Fay, E. F. *Agrotóxicos e ambiente*. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.
42. Silva, E. S. *Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Curso de Pós graduação em Agroquímica*, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2008.
43. Silva, L. I.; Leão, C.; Pasqualetto, A. *Revista Brasileira de Assuntos Regionais e Urbanos*. 2015, v. 1, n. 1, p. 21-35.
44. Sousa, D. A.; Gonçalves, R. M., Heleno, F. F., Queiroz, M. E. L. R., Marchi, M. R. *Microchemical Journal*. 2014, v. 114, p. 266-272.
45. Souza, M. R. R.; Moreira, C. O.; Lima, T. G.; Aquino, A.; Dórea, H. S. *Microchemical Journal*. 2013, v. 110, p. 395-401.
46. Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C. *Química Nova*. 2005, v. 29, n. 2, p. 338-350.
47. Tette, P. A. S.; Guidi, L. R.; Glória, M. B. A.; Fernandes, C. *Talanta*. 2016, v. 149, p. 124-141.
48. Vázquez, P. P.; Mughari, A. R.; Galera, M. M. *Analytica Chimica Acta*. 2008, v. 607, p. 74-82.
49. Vieira, H. P.; Neves, A. A.; Queiroz, M. E. L. R. *Química Nova*. 2007, v. 30, n. 3, p. 535-540.

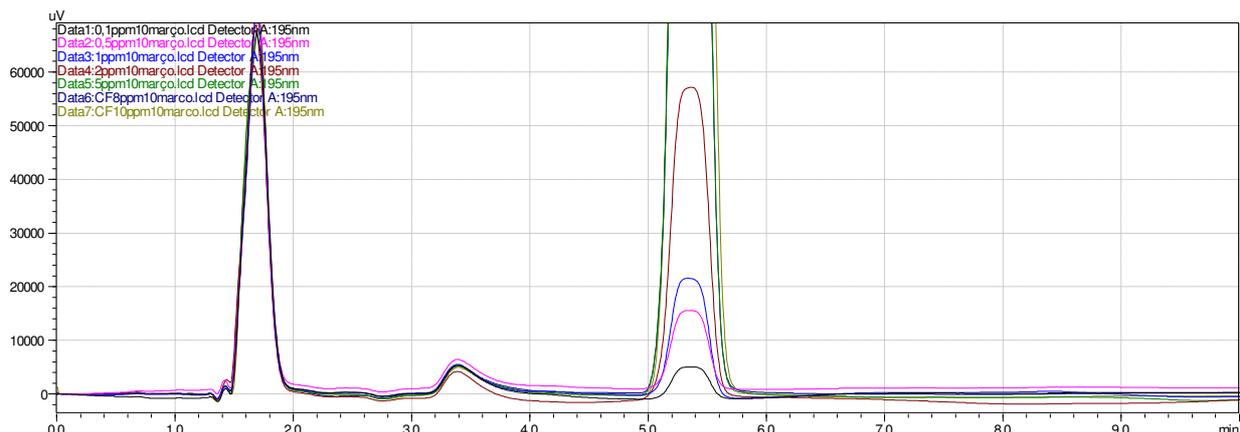


Figura 3. Cromatograma de um extrato de cana-de-açúcar contendo os padrões de carbofurano de 0,1 mg L⁻¹ à 5,0 mg L⁻¹

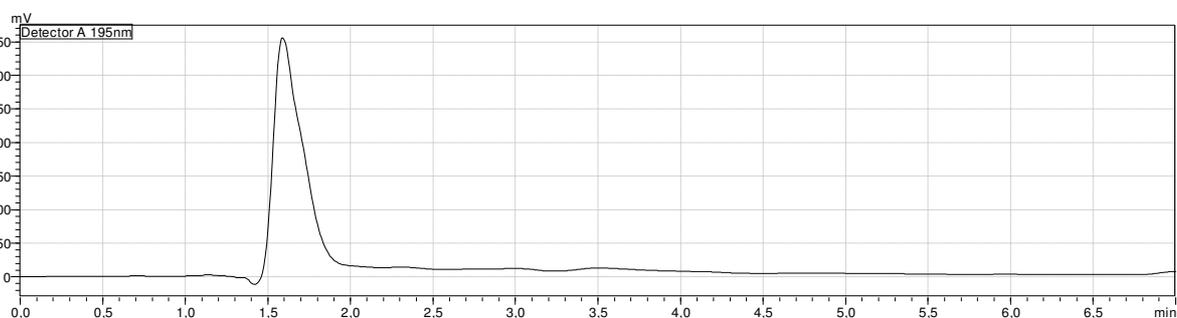


Figura 4. Cromatograma de amostra de cana-de-açúcar

Tabela 1. Planejamento fatorial completo 2³, em duplicata, realizado para estabelecer melhores condições para extração de carbofurano em amostra de cana-de-açúcar

Ensaio	Replicatas	Fatores Codificados			Fatores Originais		
		F(1)	F(2)	F(3)	(1) Tempo Agitação (s)	(2) Adição NaCl (%m/v)	(3) Solução Extratora
1	1 e 2	-	-	-	30s	0	ACN
2	3 e 4	+	-	-	60s	0	ACN
3	5 e 6	-	+	-	30s	1,5%	ACN
4	7 e 8	+	+	-	60s	1,5%	ACN
5	9 e 10	-	-	+	30s	0	ACN/ACE
6	11 e 12	+	-	+	60s	0	ACN/ACE
7	13 e 14	-	+	+	30s	1,5%	ACN/ACE
8	15 e 16	+	+	+	60s	1,5%	ACN/ACE

Tabela 2. Análise estatística das porcentagens de Recuperação média obtidas aplicando o planejamento fatorial 2³.

Fatores	Efeitos		Erros	p-Valor
Recuperação Média	73,38	±	0,51	6.10 ⁻¹⁵
(1) Tempo de Agitação	-0,99	±	1,02	0,36
(2) Adição NaCl	-2,64	±	1,02	0,03
(3) Solução Extratora	1,74	±	1,02	0,13
Interação Fator 1x2	0,40	±	1,02	0,70
Interação Fator 1x3	2,17	±	1,02	0,07
Interação Fator 2x3	-2,06	±	1,02	0,08
Interação Fator 1x2x3	1,12	±	1,02	0,30



In Memoriam Dr. Lavinel George Ionescu

É com pesar que comunico o falecimento de meu amigo e nosso colega Dr. Lavinel George Ionescu (18.05.1943☆ - 12.06.2017†). Trabalhei com o Professor Lavinel por mais de 15 anos e trabalharia muitos mais se assim fosse possível. Seu papel na formação de alguns dos melhores quadros da ciência nacional é notória.

Sua influência neste jornal foi extraordinária. Baseado na minha memória, por volta do ano de 2003, quando estávamos em uma reunião, daquilo que futuramente se tornaria parte do corpo editorial deste jornal (Goldani, Rubensan, Brambilla e De Boni), após um projeto acadêmico que não prosperou, eu estava desanimado e fiz uma pergunta: “*Depois de trabalharmos neste projeto da que não vai ser feito, o que vamos fazer?*”. Alguém respondeu “*Vamos fazer o nosso próprio jornal*”. Novamente indaguei: “*Mas como, nem sabemos nada sobre isso?*”. Novamente alguém deu a resposta de “*Olha o Professor Lavinel. Ele é Editor de um jornal. Vamos ver como ele faz e aprender com ele.*” E, lá estava o Professor Lavinel, atuando como um farol, nos guiando através do exemplo.

De comum acordo estávamos estudando a união do Periódico Tchê Química e do *Southern Brazilian Journal of Chemistry*, um projeto que deveria ficar pronto no próximo ano (2018), visando o fortalecimento da divulgação científica no Brasil.

A respeito de sua formação, em 1964 o Professor Lavinel concluiu sua graduação, *Bachelor of Science*, na *University of New Mexico*, UNM, nos Estados Unidos. Também em 1964 concluiu o mestrado na *University of New Mexico*. Concluiu seu Doutorado no Novo México (New Mexico State University, Las Cruces, USA) em 1970. Nos últimos anos trabalhou como consultor científico – na empresa *Scienco Scientific Consulting Services* e foi editor Chefe do *Southern Brazilian Journal of Chemistry*. Publicou mais de 90 artigos em periódicos especializados e 190 trabalhos em anais de eventos. Escreveu 11 capítulos de livros e publicou 10 livros. Orientou o trabalho científico de mais de 50 pesquisadores, incluindo teses de doutorado, dissertações de mestrado, trabalhos de graduação e iniciação científica em várias universidades Norte-Americanas e Brasileiras, nas áreas de química, engenharia dos materiais e biologia. Recebeu 24 prêmios e/ou homenagens. Entre 1972 e 2004, coordenou 29 projetos de pesquisa. Atuou na área de Química, Física, Astronomia e Engenharia. Em suas atividades profissionais interagiu com 161 colaboradores em co-autorias de trabalhos científicos.

O Professor Lavinel nos comentava que tinha alunos espalhados pelo mundo todo, assim como nós, muitos certamente sentirão sua ausência. O Professor faleceu em casa, de causas naturais.

Luis A. B. De Boni.



In Memoriam Dr. Lavinel George Ionescu

It is with regret that I communicate the death of my friend and our colleague Dr. Lavinel George Ionescu (18.05.1943 ☆ - 12.06.2017 †). I worked with Professor Lavinel for over 15 years and would work much more if that were possible. His role in shaping some of the best cadres of national science is notorious.

His influence in this newspaper was extraordinary. Based on my memory, around 2003, when we were in a meeting, of what would eventually become part of the editorial board of this Journal (Goldani, Rubensan, Brambilla and De Boni), after a failed academic project, I was discouraged and I made a question: "*After we work on this project that will not be done, what are we going to do?*" Someone said, "*Let's make our own Journal.*" Again I asked, "*But how, we do not even know anything about it?*" Again, someone gave the answer "*Look Professor Lavinel.*" He was a newspaper editor. "*Let's see how he does and learn from him.*" And there was Professor Lavinel, acting like a beacon, guiding us through the example.

In common agreement, we were studying the merging of the Tchê Química Journal and the Southern Brazilian Journal of Chemistry, a project that should be ready next year (2018), aimed at strengthening scientific dissemination in Brazil.

Regarding his formation, in 1964 Professor Lavinel concluded his degree, Bachelor of Science, at the University of New Mexico, UNM, in the United States. Also in 1964, he completed his master's degree at the University of New Mexico. He completed his Ph.D. in New Mexico (New Mexico State University, Las Cruces, USA) in 1970. In recent years, he has worked as a scientific consultant at *Scienco* Scientific Consulting Services and was chief editor of the Southern Brazilian Journal of Chemistry. He has published more than 90 articles in specialized journals and 190 papers in annals of events. He wrote 11 book chapters and published 10 books. He has guided the scientific work of more than 50 researchers, including doctoral theses, master's dissertations, undergraduate work and scientific initiation in several North American and Brazilian universities in the areas of chemistry, materials engineering and biology. Received 24 awards and/or honors. Between 1972 and 2004, He coordinated 29 research projects. He has worked in the area of Chemistry, Physics, Astronomy, and Engineering. In his professional activities, he had interacted with 161 collaborators in co-authorship of scientific works.

Professor Lavinel told us that he had students scattered all over the world, just as we, most of them certainly will feel his absence. The Professor died at his home from natural causes.

Luis A. B. De Boni



В память о докторе Лавинели Джордже Ионеску

С прискорбием сообщаю о смерти моего друга и коллеги доктора Лавинеля Джорджа Ионеску (18.05.1943 ☆ - 12.06.2017†). Я работал вместе с профессором Лавинелем более 15 лет и проработал бы ещё больше, если бы это было возможным. Он воспитал лучших учёных своей страны.

Он сильно повлиял на работу этого журнала. Помню, как в 2003 году на встрече будущих членов редакционной коллегии (Гольдани, Рубенсан, Брамбилья и Де Бони), расстроенный неудачей одного научного проекта, я сказал коллегам: "Проект закрыт, что мы теперь будем делать?" Кто-то ответил: «*Давайте организуем свой журнал*». Тогда я спросил: «*Но как? Ведь мы ничего не знаем о редакторской работе*». Кто-то ответил: «*Пойдём к профессору Лавинелю, - он был редактором газеты. – Посмотрим, как он работает, и научимся у него*». Профессор Лавинель стал тогда для нас маяком, на примерах из жизни он учил нас всему, что мы должны были знать.

По общей договоренности, мы готовили слияние журналов *Tchê Química Journal* и *Southern Brazilian Journal of Chemistry*, которое должно было произойти в следующем году (2018). Его целью было распространение и укрепление науки в Бразилии.

Профессор Лавинель в 1964 году окончил бакалавриат в Университете Нью-Мексико (УНМ) в Соединённых Штатах. Тогда же, в 1964 году, и там же он получил степень магистра. Он окончил аспирантуру в 1970 г. в Университете штата Нью-Мексико, Лас-Крусес, США. В последние годы он работал научным консультантом в научно-консультационной компании *Scienco*, а также главным редактором журнала *Southern Brazilian Journal of Chemistry*. Профессор Лавинель опубликовал более чем 90 статей в специализированных журналах, 190 работ в материалах конференций, 11 глав в совместных монографиях и 10 книг. Он руководил более чем 50 научными исследованиями, в том числе магистерскими и докторскими диссертациями, выпускными работами и научными проектами в различных университетах Северной Америки и Бразилии в области химии, технологии материалов и биологии. Профессор Лавинель получил 24 награды. С 1972 по 2004 он координировал 29 научно-исследовательских проектов. Его научными интересами были химия, физика, астрономия, техника. За всё время профессиональной деятельности профессора, в качестве соавторов научных исследований с ним работал 161 человек.

Профессор Лавинель говорил, что его ученики живут по всему миру. Как и мы, многие из них испытывают сегодня горечь утраты. Профессор Лавинель умер у себя дома, от естественных причин.

Луис А. Б. Де Бони



沉重悼念拉维内尔·乔治·厄内斯丘博士

得知我的好朋友与好同事拉维内尔·乔治·厄内斯丘博士（1943年5月18日☆
12.06.2017†）去世的消息，我表示沉痛的悼念。我和拉维内尔教授一起工作了15年，要是没有这件悲伤的事情发生，我们将继续在一起工作。他的影响力在某些国家科技人员培养中是举足轻重的。

拉维内尔教授在本报办公室也享有非凡的声誉。我记得2003年会议上的参加者最终成为该杂志的编委的一部分（戈尔达尼、鲁本桑、比兰比拉和德·博尼），学术项目失败后，我很沮丧，我问：“这是怎么发生的？我们这个项目不完整，怎么办？”

有人说：“让我们创造自己的杂志”。我问：“这怎么可能呢？我们关于这个领域什么都不知道！”有人说：“我们去向拉维内尔教授请教，他是报纸的主编，让我们看看他是怎么做的，我们会向他学习。”而拉维内尔教授犹如一盏明灯照亮我们目标的道路。

我们一起研究«Tchê Química Journal»杂志与«Southern Brazilian Journal of Chemistry»汇合的问题，这应该是明年（2018）准备一个项目，它的目的是使巴西的科学通俗化。

1964年拉维内尔教授获得美国UNM大学科学学士学位。

1964年他从新墨西哥大学硕士毕业。1970年他在新墨西哥州（新墨西哥州州立大学拉斯克鲁塞斯，美国）授获博士学位。近年来，他一直在«Scienco Scientific Consulting Services»担任研究顾问，并为«Southern Brazilian Journal of Chemistry»担任杂志主编。他在专业期刊发表90余篇论文，并在会议上发表论文190余篇。他写了11专著，并已出版了10本书。他在北美和巴西各大学带领50多个研究人员，包括化学，材料科学和生物学领域的博士论文，硕士论文，学生工作和研究。他曾获得24个各类奖项。1972年至2004年期间，他负责协调29个化学，物理学，天文学和工程领域的研究项目。在他的职业生涯中，他曾与161员工和合作撰写科学论文。

拉维内尔教授告诉我们，他的学生们分散在世界各地。除了我们，对于大多数人而言，无疑是一个巨大的噩耗。拉维内尔教授在家自然原因死亡。

A TRIBUTE TO PROF. DR. LAVINEL G. IONESCU
ON HIS 70th BIRTHDAY

1

A.D. Martinez
Thunderbird Research Associates
Santa Fe, New Mexico USA
and
B. J. Kid
Pacific Consulting Services
Los Angeles, California USA

ABSTRACT

Professor Dr. Lavinel G. Ionescu was born of Romanian parents in Vârset (Vrsac, Werschetz), Banat, Yugoslavia (present day Serbia) on May 19, 1943. He attended primary and secondary schools in Yugoslavia, Italy and Switzerland. He did his undergraduate studies at Compton College, University of California at Los Angeles and the University of New Mexico. He obtained the B.S. Degree in Chemistry from the University of New Mexico, Albuquerque, USA in 1964 and the M.S. Degree in 1966. He was awarded the Ph.D. Degree in Physical Chemistry by New Mexico State University, Las Cruces, USA in 1970. He also attended Medical School. Prof. L. G. Ionescu is a U.S. citizen. He did postdoctoral work at the University of California, Santa Barbara and has held faculty positions at universities in the United States and Brazil. He was instrumental in the establishment of many graduate or undergraduate programs in chemistry, chemical engineering, pharmacy, materials science and engineering and science education in Brazil and the United States. His research work includes liquid scintillators, radioactive isotopes, noble gases, solution thermodynamics, surfactants and micelles, micellar catalysis, respiratory pigments, membrane models and history and philosophy of science. He has trained more than one hundred scientists from different parts of the world, is the author of approximately three hundred and fifty scientific works and has been the recipient of many prizes and awards.

RESUMO

Professor Dr. Lavinel G. Ionescu nasceu de pais romênos em Vârset (Vrsac, Werschetz), Banat, Jugoslávia (atualmente Sérvia) em 19 de Maio de 1943. Fez os estudos de primeiro e segundo grau na Jugoslávia, Itália e Suíça. Realizou os estudos de graduação em Compton College, University of California at Los Angeles e University of New Mexico. Ele obteve o título de B.S. em Química na University of New Mexico, Albuquerque, USA em 1964 e o título de M.S. em Química em 1966. Ele obteve o título de Ph.D. em Físico-Química em 1970 em New Mexico State University, Las Cruces, USA. Ele também cursou a Faculdade de Medicina. O Prof. Dr. L. G. Ionescu é cidadão dos Estados Unidos. Realizou estudos de pós-doutorado na University of California, Santa Barbara, USA e ocupou cargos de professor em várias universidades nos Estados Unidos e no Brasil. A sua contribuição foi importante no estabelecimento de cursos à nível de graduação e pós-graduação em química, engenharia química, farmácia, ciência e engenharia dos materiais e educação em ciência no Brasil e nos Estados Unidos. As suas atividades de pesquisa incluem cintiladores líquidos, isótopos radioativos, gases nobres, termodinâmica de soluções, surfatantes e micelas, catálise micelar, pigmentos respiratórios, modelos de membranas e história e filosofia da ciência. Ele preparou mais de cem pesquisadores de várias partes do mundo, é autor de aproximadamente trezentos e cinqüenta trabalhos científicos e foi honrado com muitos prêmios e distinções.

KEYWORDS: History of Chemistry, History and Philosophy of Science, Noble Gases, Surfactants and Micelles, Micellar Catalysis, Solution Thermodynamics.

A Tribute to Prof. L. G. Ionescu on His 70th Birthday

2

We have written an extensive article in homage and tribute to Professor Dr. Lavinel G. Ionescu on the occasion of his 55th birthday.

(Cf. A.D. Martinez and B.J. Kid, *South. Braz. J. Chem.*, 6(6), 1-10, 1998).

Professor Lavinel G. Ionescu was born on May 19, 1943 in Vârset (Vrsac, Werschetz), Banat Yugoslavia (present day Serbia). His father, Gheorghe I. Ionescu, a languages teacher and linguist, was originally from Plopeni, Constanta, Romania and his mother Maria (n. Borlovanu) Ionescu, an accountant, was from Alibunar, Banat Yugoslavia.

Prof. Dr. L. G. Ionescu attended primary and secondary schools in Yugoslavia (Samianas-Barite, Alibunar and Uzdin), Italy (Trieste, Seminario Vescovile and Liceo-Ginnasio Dante Alighieri) and Switzerland (Rohrbach b.H., Bern).

He began his undergraduate studies at Compton College, Compton California in 1959 where he was awarded the *Associate in Arts Degree-Cum Laude* in 1961. Subsequently, he continued his undergraduate studies at the University of California, Los Angeles and the University of New Mexico, Albuquerque. He obtained the *Bachelor of Science Degree with a Major in Chemistry and a Minor in Mathematics with Honors* from the University of New Mexico, Albuquerque, USA, in 1964. In 1965 he became a U.S. citizen.

Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu obtained the *Master of Science Degree with a Major in Physical Organic Chemistry and a Minor in Physics* from the University of New Mexico in 1966. His M.S. Thesis dealt with the use of dihydronaphthalenes and dihydrophenanthrenes as liquid scintillators, was done under the supervision of Professors Guido H. Daub and Francis Newton Hayes of the Los Alamos Scientific Laboratory and received financial support from the United States Atomic Energy Commission.



PROF. DR. LAVINEL G. IONESCU

4 *A Tribute to Prof. L. G. Ionescu on his 70th Birthday*

Professor L. G. Ionescu obtained the *Doctor of Philosophy Degree with a Major in Physical Chemistry and Minors in Astrophysics and Biology* from New Mexico State University, Las Cruces, USA in 1970. His Ph. D. Dissertation dealt mainly with solution thermodynamics, included the study of the interaction of leguminous hemoglobin with nitrogen and xenon, the properties of the xenon-water clathrate and the solubility of gases in water and aqueous solutions. The work was performed under the supervision of Professor Gordon J. Ewing and received financial support from the National Science Foundation.

Dr. L. G. Ionescu did postdoctoral work at New Mexico State University and the University of California, Santa Barbara, where he collaborated with Professor Clifford A. Bunton in the area of aggregation colloids and micellar catalysis. He also attended Medical School for several years.

Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu began his academic career as Teaching Assistant at the University of New Mexico and New Mexico State University and as Technical Assistant at the University of Alabama, Tuscaloosa, USA, positions held from 1964 to 1970. During the period from 1972 to 1978 he held faculty positions at New Mexico Highlands University, Las Vegas, NM, USA and the University of Detroit, Detroit, Michigan, USA.

In June of 1978, accepting an invitation from the Brazilian Ministry of Education and Culture, Dr. L. G. Ionescu went to Brazil and joined the faculty of the Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis as *Full Professor of Chemistry*. Together with other American and foreign faculty members he helped establish the Graduate Program in Physical Chemistry and in Physics at UFSC in Florianópolis.

In 1983, Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu moved to Porto Alegre where he became a faculty member at the Universidade Federal do Rio Grande do Sul. He occupied the positions of Full Professor of Materials Science in the School of Engineering and Professor of Chemistry in the Instituto de Química and played an important role in the establishment of the Doctoral Program in Materials Science and Metallurgical Engineering and the Master Program in Chemistry.

In 1992, after denouncing nationwide on radio, television and newspapers ecologic crimes, embezzlement of public funds, corruption and other administrative irregularities at the Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) he was stripped of all his academic rights and dismissed from the faculty of UFRGS in an arbitrary act that involved harassment, political persecution and had dictatorial and inquisitional overtones. He was forced to ask for special protection from the Brazilian Federal Police and the American Consul. This shameful and sad event in the history of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) led to legal battles that lasted more than two decades and ended up in the Brazilian Supreme Court.

Soon afterwards in 1992, Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu was appointed Professor of Chemistry at the Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), Canoas, RS and Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, positions that he held until 2004, when he retired from academics and began to dedicate his effort to the editing of journals and scientific consulting.

He has been Visiting Professor at the University of California, Santa Barbara, Universidade de Caxias do Sul, Universidade Regional de Blumenau, Universidade Federal de Santa Maria, Insituto Luterano de Ensino Superior, Manaus, Amazonas and other universities in various continents.

A Tribute to Prof. L. G. Ionescu on His 70th Birthday

During almost five decades as a faculty member at various universities, Prof. Dr. L. G. Ionescu participated on a wide number of committees and held different administrative positions in the United States and Brazil.

In terms of didactic activities, Professor L. G. Ionescu taught mainly courses in physical chemistry at all levels and occasionally general and inorganic chemistry, biochemistry, quantum mechanics and history and philosophy of science. He was the first scientist in Brazil to teach a formal advanced course on matter and materials under extreme conditions in Porto Alegre and Manaus, Amazonas.

Prof. Dr. L. G. Ionescu's research activities include liquid scintillators, radioactive isotopes of Fe and Th, noble gases, solution thermodynamics, surfactants and micelles, micellar catalysis, respiratory pigments, membrane models and history and philosophy of science. He has trained more than one hundred scientists from different parts of the world and is the author of approximately 350 scientific papers. A list of representative publications is given at the end of this article.

Prof. Dr. L. G. Ionescu is fluent in many European languages, including Romanian, Serbo-Croatian, Italian, French, Spanish, Portuguese, German, English and others. At times, he surprises people conversing in Chinese, Japanese, Swahili or Hindi.

Prof. L. G. Ionescu is a widely traveled person and his journeys included the Arctic Circle, Sonoran Desert, Sierra Madre, Carpathians, Alps, the Andes and Aconcagua, the Islands of the Pacific and the Amazon.

His hobbies include stamp collecting, mountain climbing, swimming, astronomy, folklore and the traditions of many people.

Prof. Dr, L. G. Ionescu became widely known throughout Brazil as *Leader of the Pró- Ecologia Group of Porto Alegre and Viamão* after denouncing the ecologic crimes of the Campus do Vale of the Federal University of Rio Grande do Sul, widespread corruption and embezzlement of public funds at the same institution. He appeared on all television channels and many radio programs throughout Brazil and his interviews covered entire pages of *Jornal do Brasil*, the country's most important newspaper at the time.

On the streets of Porto Alegre, many people greet him as the "*Courageous Professor*" and in Viamão, city where he lives since 1983, people address him respectfully as *Professor* or *Professor Lavinel*. Dr. Dimitrios Samios, former Dean of the College of Chemistry and UFRGS's best known chemist, has made public depositions considering Prof. D. L. G. Ionescu an *archetype*, a model person or prototype that appeared at the wrong place before his time.

Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu has received many prizes, distinctions and awards, has given invited lectures in more than twenty five countries and organized or helped organize many scientific events all over the world.

We cite only the *Symposium on Chemistry in Latin America* during the First Chemical Congress of the North American Continent in Mexico City in 1975 and various *International Symposia on Surfactants in Solution*.

He is a member of the American Chemical Society since 1965, Sigma Xi-Scientific Research Society of America, Sigma Pi Sigma-National Physics Honor Society (USA), New Mexico Academy of Science, Michigan Academy of Arts, Science and Letters, New York Academy of Sciences, Founding Member of the American Romanian Academy of Arts and Sciences together with

Mons. O. Bârlea, Mircea Eliade and George Emil Palade; and Founding President of Sarmisegetusa Research Group of Santa Fe, New Mexico, USA and member of many other learned societies, including the Astronomical Society of Las Cruces.

He was *Researcher IA* of the Brazilian National Research Council (CNPq) and in 2004 he received the *Technology Prize* from PETROBRAS (Brazilian Petroleum Company).

Prof. Dr. L. G. Ionescu is an *Honorary Citizen of the State of New Mexico* and was *Brazilian National Representative* at the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

When asked about his main contributions in teaching, Prof. L. G. Ionescu cites many courses in *Quantum Chemistry* that opened the frontier in Southern Brazil, the course on *Matter and Materials under Extreme Conditions* and the course on *History and Philosophy of Science*, given to thousands of freshmen students in the sciences and mathematics at ULBRA.

In research he mentions especially the work on relaxation phenomena and liquid dynamics, the use of micelle formation to probe the structure of water and various studies in solution thermodynamics.

He also likes to stress his contributions for several decades, especially as Chief Editor of the *Southern Brazilian Journal of Chemistry* and Editor of the *Brazilian Journal of Materials Science and Engineering*.

We salute Professor Dr. Lavinel G. Ionescu on the occasion of his seventieth birthday, congratulate him for his effort and contributions for almost half a century and wish him happiness, good health, good will and success for the days to come.

REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

1. Lavinel G, Ionescu, *Liquid Scintillators. Some 3-Aryl-1,2-Dihydronaphthalenes, 3-Aryl-1,2-Dihydro-4-Methylnaphthalenes, 3-Aryl-1,2-Dihydrophenanthrenes and 3-Aryl-1,2-Dihydro-4-Methylphenanthrenes. Steric Effects of the Methyl Group*, Master's Thesis, University of New Mexico, Albuquerque, USA, 112pp. (Work supported by the United States Atomic Energy Commission)
2. Lavinel G. Ionescu, *Attempts to Study the Interaction of Leguminous Hemoglobin with Nitrogen and Xenon*, Doctoral Dissertation, New Mexico State University, Las Cruces, USA, 1970, 178pp., *Dissertation Abstracts Intl., B 31(5) 2603 (1970)*. (Work supported by the National Science Foundation).
3. G. H. Daub, F.N. Hayes, D. W. Holty, L. Ionescu and J.L. Schornick, "Liquid Scintillators XIV. The Synthesis and Evaluation of Some trans-1,2-Diarylethylenes as Liquid Scintillators. The Steric Effects of a Methyl Group" *Molec. Liquid. Crystals*, 4, 343-355 (1968).
4. G. J. Ewing and L.G. Ionescu, "The Interaction of Leguminous Hemoglobin with Nitrogen and Xenon", *J. Phys. Chem.*, 76, 591-596 (1972).
5. C. A. Bunton and L. G. Ionescu, "Hydrolysis of Di- and Tri-substituted Phosphate Esters Catalyzed by Nucleophilic Surfactants", *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 2912-2917 (1973).
6. L.G. Ionescu, "Some Aspects of the Chemistry of Xenon and Other Noble Gases" *Rev. Roum. Chim.*, 18, 1731-1747 (1973).
7. G. J. Ewing and L.G. Ionescu, "The Dissociation Pressure and Other Thermodynamic Properties of the Xenon-Water Clathrate", *J. Chem. Eng. Data*, 19, 367-369 (1974).
8. C.A. Bunton, S. Diaz, J. M. Hellyer, Y. Ihara and L. G. Ionescu "Micellar Effects upon the Reactions of 2,4-Dinitrophenyl Phosphate and Ethyl *p*-Nitrophenyl Phosphate with Amines", *J. Org. Chem.*, 40, 2313-2317 (1974).
9. G. Ionescu, "Teaching Introductory Chemistry in Spanish to Bilingual Students", *J. Chem. Educ.*, 53, 250 (1976).
10. G. J. Ewing and L. G. Ionescu, "Exchange of Leguminous Hemoglobin with Radioactive Iron", *Rev Roum. Biochim.*, 13, 193-195 (1975).
11. J. A. Schufle and L. G. Ionescu, "Fritz Feigl-Brazil's Spot Tester", *J. Chem. Educ.*, 53, 174 (1976).
12. L. G. Ionescu, "The Entropy of Some Simple Gas-Water Clathrates", *Rev. Roum. Chim.*, 23, 45-53 (1978).

13. L. G. Ionescu, "Purification of Water with Clathrates", *N. Mex. J. Sci.*, 18(2), 22-24 (1978).
14. L. G. Ionescu and J. A. Schufle, "José Luis Casaseca, Founder of the Cuban Institute of Chemical Research", *J. Chem. Educ.*, 55, 583 (1978).
15. L. G. Ionescu and J. K. Tsang, "Interaction of Ferrimyoglobin with Surfactants", *Rev. Roum. Biochim.*, 15, 211-218 (1978).
16. L. G. Ionescu, "Some Romanian Contributions in Astronomy", *St Nicholas Bulletin (Detroit)*, 29, 3-6, (1978).
17. J. A. Schufle and L. G. Ionescu, "Weighing Gases on a Single-Pan Balance", *N. Mex. Highlands Univ. Journal*, 1, 38 (1979).
18. L. G. Ionescu, T. Tokuhiko and B.J. Czerniawski, "Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-N,N-Dimethylformamide Solutions", *Bull. Chem. Soc, Japan*, 52, 922-924 (1979).
19. T. Tokuhiko, L. G. Ionescu and D. S. Fung, "Effect of Intermolecular Interactions on the Formation of Micelles. Proton Spin-Lattice Relaxation Study in Water-Dimethylsulfoxide Solutions", *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, 75, 975-984 (1979).
20. L. G. Ionescu, T. Tokuhiko, B.J. Czerniawski and E. S. Smith, "Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Solutions", in *Solution Chemistry of Surfactants*, Vol. 1, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York, USA, 1979, p. 487-496.
21. T. Tokuhiko and L. G. Ionescu, "Temperature Effect on Molecular Dynamics in Micellar System. Proton Spin-Lattice Relaxation Study of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Mixtures", in *Solution Chemistry of Surfactants*, Vol. 1, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York, USA, 1979, p. 497-506.
22. L. G. Ionescu and A. R. Lopez, "Chemical Analysis of Water Samples from the El Rito River, Rio Arriba County, N. Mexico", *N. Mex. J. Sci.*, 20(1), 8-11 (1980).
23. L. G. Ionescu, "Romanians in the History of Mexico" in *America Almanach*, P. Lucaci, Editor, Union and League of the Romanian American Societies, Inc., Cleveland, Ohio, USA, p. 156-162, 1980.
24. F. Nome, E. W. Schwingel and L.G. Ionescu, "Micellar Effects on the Base Catalyzed Oxidative Cleavage of a Carbon-Carbon Bond in 1,1-bis(p-Chlorophenyl)-2,2,2-Trichloroethanol", *J. Org. Chem.*, 45, 705-711 (1980).

25. Z. P. Sachet, C.V. De Sande, D. O. P. Trebien, E. M. Axt and L. G. Ionescu, "Estudo da Viabilidade do Tratamento de Água e Dejetos de Indústria Têxtil por Meio do Método de Irrigação por Infiltração", *Anais 5º Congresso de Irrigação e Drenagem*, CONIRD, São Paulo, Brasil, p. 26-49, 1980.
26. L. G. Ionescu and J. A. Schufle, "Alvaro Reynoso-Father of Cuban Sugar Technology", *N. Mex. J. Sci.*, 21(1), 41-43 (1981).
27. L. G. Ionescu and B. J. Czerniawski, "Interaction of Ferriprotoporphyrin IX with Surfactants", *Rev. Roum. Biochim.*, 18, 103-111 (1981).
28. L. G. Ionescu and D. S. Fung, "Formation of Micelles of Acylcarnitines in Glycerol", *Bull. Chem. Soc., Japan*, 54, 2503-2506 (1981).
29. L. G. Ionescu and D. S. Fung, "Formation of Micelles of Acylcarnitine Chlorides in Ethylene Glycol", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 77, 2907-2912 (1981).
30. L. G. Ionescu and V. T. De Fávere, "Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Solutions of Water-Acetone", in *Solution Chemistry of Surfactants – Theoretical and Applied Aspects*, Vol. 1, K.L. Mittal and E. J. Fendler, Eds., Plenum Press, New York, USA, p. 407-416, 1982.
31. F. Nome, A. Neves and L.G. Ionescu, "Specific Role of Functional Micelles in the Catalysis of an Elimination Reaction", in *Solution Chemistry of Surfactants-Theoretical and Applied Aspects*, Vol. 2, K.L. Mittal and E.J. Fendler, Eds., Plenum Press, New York, USA, p. 1157-1170, 1982.
32. L. G. Ionescu, R. A. Yunes and J. A. Schufle, "Horacio Damianovich, Argentine Pioneer in Noble Gas Chemistry", *J. Chem. Educ.*, 59(4), 304 (1982).
33. F. Nome, A. Rubira, C. Franco and L. G. Ionescu, "Limitations of the Pseudo-Phase Model of Micellar Catalysis. The Dehydrochlorination of DDT and Some of Its Derivatives", *J. Phys. Chem.*, 86, 1181-1185 (1982).
34. L. G. Ionescu, R. A. Yunes and J. A. Schufle, "Latin American Contributions in Chemistry. VI. Gustavo Fester, Argentina's Foremost Natural Products Chemist", *N. Mex. Highlands Univ. J.*, 4(1), 32-35 (1983).
35. L. G. Ionescu, D. A. R. Rubio and T. H. M. Do Aido, "Micellar Catalyzed Hydrolysis of a Phosphate Ester at High Hydroxide Concentration. Failure of the Pseudo-Phase Model", *Anais 1ª Conf. Fis. Quím. Org.*, Florianópolis, SC, Brasil, 1982, p.217-229.
36. L. G. Ionescu and P.E. De Brito Moreira, "Formação de Micelas de Cloreto de Cetilpiridínio (CPCI) em Soluções Aquosas de Acetonitrilo", *Quim. & Deriv.*, 17(194), 48 (1982).
37. L. G. Ionescu and M. J. B. Miguez, "Decomposição de Pesticidas Fosforados na Presença de Agentes Tenso-Ativos", *Rev. Quím. Industr.*, 52(609), 23 (1983).

38. L. G. Ionescu, L. S. Romanesco and F. Nome, "The Effect of Cosolvents on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solutions", in *Surfactants in Solution*, Vol. 2, K. L. Mittal and B. Lindman, Eds., Plenum Press, New York, USA, p.789-804, 1984.
39. L. G. Ionescu and F. Nome, "On the Validity of the Pseudo-Phase Model of Micellar Catalysis", in *Surfactants in Solution*, Vol. 2, K. L. Mittal and B. Lindman, Eds., Plenum Press, New York, USA, p. 1107-1120, 1984.
40. L. G. Ionescu and P.E. De Brito Moreira, "Effect of Cosolvents on the Micellization of Cetylpyridinium Chloride (CPCl) in Aqueous Solutions", *Atual. Fis. Quím. Org., (Florianópolis, SC, Brasil) Vol.2*, p.79-88, 1984 (Publ. 1986).
41. L.G. Ionescu, M. J. B. Miguez and B. J. Kid, "Failure of the Pseudo-Phase Model Of Micellar Catalysis. Decomposition of a Phosphate Ester in the Presence of Cetyltrimethylammonium Chloride (CPCl)", *Atual. Fis. Quím. Org., (Florianópolis, SC, Brasil) Vol. 2*, p.89-102, 1984 (Publ. 1986)..
42. L. G. Ionescu, "Quasi-Elastic Light Scattering of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Salt Solutions", *Quím. Nova*, 8(3), 191-192 (1985).
43. L. G. Ionescu, "The Effect of Additives on the Formation of Micelles in Aqueous Solutions", *Contrib. Cient. Tecnol. Santiago (Chile), NS*, 35-39 (1985).
44. J. A. Schufle and L. G. Ionescu, "The Philosophy of George Santayana and the Dearth of Hispanic Scientists", *N. Mex. J. Sci.*, 25(1), 13-22 (1985).
45. L. G. Ionescu, "*Estudo de Sistemas Micelares por Espalhamento Quase-Elastico de Luz*", Monografia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 1985, 45 pp.
46. D. H. Everett, L. G. Ionescu and Other Members of the IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, "Reporting Data on Adsorption at the Solid/Solution Interface", *Pure and Appl. Chem.*, 58(7), 967-984 (1986).
47. L. G. Ionescu "*Teoria de Combinação Linear de Orbitais Atômicos – Orbitais Moleculares*", Monografia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 1987, 44 pp.
48. L. G. Ionescu and L. S. Romanesco, "Interactions in Binary Liquid Systems Containing Water and Organic Cosolvents", *Atual. Fis. Quím. Org., (Florianópolis, SC, Brasil), Vol.3*, p.109-122, 1985 (Publ. 1987).
49. L. G. Ionescu and N. A. Wiederkehr, "Interaction of Magnesium Phthalocyanine with Organic Solvents", *Quím. Nova*, 10(3), 246-248 (1987).

50. L. G. Ionescu, "*História da Ciência e o Ensino da Química*", Monografia, Sociedade Brasileira de Química – Regional do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 1988, 5 pp.
51. L. G. Ionescu, "*História e Filosofia da Ciência e o Ensino da Química*", Monografia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil, 1988, 6 pp.
52. L.G. Ionescu, D.A. R. Rubio and L.S. Romanesco, "Catálise de Lítio p-Nitro-Fenil Etil Fosfato (LiPNEF) na Presença de Sal", *Trabalhos Técnicos 4º Seminário Brasileiro de Catálise*, Instituto Brasileiro do Petróleo, Rio de Janeiro, Brasil, 1987, p. 727-734.
53. L. G. Ionescu and C. C. Moro, "Determination of Chlorinated Organic Compounds in Effluents from Cellulose Pulp from Southern Brazil" *Quím. Nova*, 12(1), 108-110 (1989).
54. L. G. Ionescu, T.H. M. Do Aido and B. J. Kid, "Aggregation of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) in Aqueous Solutions Containing Sodium Chloride", *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 35, 105-111 (1990).
55. J. L. S. Barcelos, A. Muller and L. G. Ionescu, "Estudo da Influência de Agentes Tensoativos na Lama Refratária Sobre o Acabamento Superficial De Peças Microfundidas", *Anais 9º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais -CBCIMAT*, Vol. 1, Águas de São Pedro, SP, Brasil, 1990, Vol.1, pp. 80-84.
56. L. G. Ionescu, "A Teoria de Ondulação Universal de V. Conta e a Mecânica Quântica ou Ondulatória", in "*Anais do 2º Simpósio de História e Filosofia da Ciência*", SBQ-RS, Editora Químico Pampeano, Viamão, RS, Brasil, 1990, p.19-26.
57. L. G. Ionescu, Editor, "*Anais do 2º Simpósio de História e Filosofia da Ciência- Proceedings of the Second Symposium on Philosophy and History of Science*", Sociedade Brasileira de Química-Regional do Rio Grande do Sul, Editora Químico Pampeano, Viamão, RS, Brasil, 1990, 76 pp.
58. V. R. G. Polli, G. U. Soares and L. G. Ionescu, "Efeito da Adição de Brometo e Cloreto de Amônio na Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio", *Ciência e Natura*, 11, 77-82 (1989). (Publ.. 1991)
59. L. G. Ionescu, "*Astroquímica – Uma Área Nova Fascinante e Interessante da Química*", Monografia, Editora Químico Pampeano, Viamão, RS, Brasil, 1991, 12 pp.

60. L. G. Ionescu and E. F. De Souza, "The Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solutions of Methylformamide and Related Compounds", in *Surfactants in Solution*, Vol.2, K.L. Mittal and D.O. Shah, Eds. Plenum Press, New York, USA, 1991, p.570.
61. J. Barcelos, L. G. Ionescu and A. Muller, "Influência do Tipo de Tensoativo Utilizado em Lama de Cobertura de Moldes Cerâmicos sobre o Acabamento de Peças de Alumínio", *1^o Workshop Brasileiro de Fundição de Precisão*, Porto Alegre, RS, Brasil, 1993, vol. 2, p.130-141.
62. L. G. Ionescu, "Astroquímica – Uma Área Nova e Interessante da Química", *Químico Pampeano*, 7(26), 4-14 (1993).
63. L. G. Ionescu, "Willy Günter Engel", *Químico Pampeano*, 7(26), 2-3 (1993).
64. L. G. Ionescu, "Ilie G. Murgulescu, Prominent Scientist and Educator", *South. Braz. J. Chem.*, 1(1), 1-4 (1993).
65. L. G. Ionescu and E. F. De Souza, "Micellar Catalyzed Hydrolysis of a Phosphate Ester in Aqueous Solutions of Dimethyl Sulfoxide", *South. Braz. J. Chem.*, 1(1), 75-95 (1993).
66. L. G. Ionescu, "Xorge Alejandro Dominguez, Mexico's Foremost Organic Chemist", *South. Braz. J. Chem.*, 2(2), 1-4 (1994).
67. A. Müller, J. L. S. Barcelos and L.G. Ionescu, "Use of Surfactants Added to Refractory Slurry in Precision Foundry and Investment Castings with Aluminum", *South. Braz. J. Chem.*, 2(2), 41-54 (1994).
68. L. G. Ionescu, A. Muller, J.L. S. Barcelos and E. F. De Souza, "Application of Surfactant Aggregates for Catalysis in Mixed Solvent Systems and in Precision Metal Foundry", *2^o Workshop Iberoamericano Sobre Fluidos Complexos e Suas Aplicações*, Serra Negra, São Paulo, Brasil, 1995, 4pp.
69. L. G. Ionescu and Clóvis Antônio Perazzolo, "Luis Frederico Leloir- South America's Only Nobel Laureate in Chemistry", *South. Braz. J. Chem.*, 3(3), 1-8 (1995).
70. L. G. Ionescu and E. F. De Souza, "Internal Pressure of Liquids and the Rate of a Micellar Catalyzed Reaction", *South. Braz. J. Chem.*, 3(3), 63-78 (1995).
71. L. G. Ionescu and E. F. De Souza, "Micellar Catalyzed Reactions in Mixed Solvent Systems", in *Surfactants in Solution*, Vol. 64, K. L. Mittal and A. K. Chattopadhyay, Eds., Marcel Dekker Inc., New York, USA, 1966, p. 123-132.

72. L. G. Ionescu "Ernesto Giesbrecht, Great Chemical Educator and Father of Brazilian Inorganic Chemistry", *South. Braz. J. Chem.*, 4(4), 1-8 (1996).
73. L. G. Ionescu, D. A. R. Rubio and E. F. De Souza, "Micellar Catalyzed Hydrolysis of Lithium p-Nitrophenyl Ethyl Phosphate (LiPNEF) and the Pseudo-Phase Ion Exchange Model", *South. Braz. J. Chem.*, 4(4), 59-82 (1996).
74. L. G. Ionescu, "Andrés Manuel Del Rio, Discoverer of Vanadium", *South. Braz. J. Chem.*, 5(5), 1-6 (1997).
75. L. G. Ionescu, *Descoberta, Propriedades e Usos do Hélio no Mundo Moderno*, Monografia, Universidade de Cruz Alta, Cruz Alta, RS, Brasil, 1998, 18 pp.
76. L. G. Ionescu, "Antonio de Ulloa, Discoverer of Platinum", *South. Braz. J. Chem.*, 6(7), 1-6 (1998).
77. L. G. Ionescu, S. M. Hickel Probst and E. F. De Souza, "Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Glycerol Solutions", *South. Braz. J. Chem.*, 6(7), 67-76 (1998).
78. E. F. De Souza and L. G. Ionescu, "Micellar Catalyzed Reactions of a Phosphate Ester: Effect of the Dielectric Constant of the Medium" *Colloids and Surfaces, A*, 149, 609-615 (1999).
79. L. G. Ionescu, *Aspectos do Desenvolvimento da Físico-Química*, Monografia, Associação Brasileira de Química, Regional de Goiás, Goiânia, GO, Brasil, 1999, 15 pp.
80. L. G. Ionescu, "A Tribute to Professor Clifford A. Bunton on His 80th Birthday", *South. Braz. J. Chem.*, 7(8), 1-10 (1999).
81. L. G. Ionescu, S. Dani and E. F. De Souza. "Physical Chemical Studies of the Aggregation and Catalytic Properties of the Surfactant Cetyldimethylammonium Bromide (CDEAB)", *South. Braz. J. Chem.*, 7(8), 105-114 (1999).
82. L. G. Ionescu, V. Trindade and E. F. De Souza, "Application of the PseudoPhase Ion Exchange Model to a Micellar Catalyzed Reaction in Water-Glycerol Solutions", *Langmuir*, 16(3), 988-9932 (2000).
83. E. F. De Souza, V. Trindade and L. G. Ionescu, "Micellar Catalyzed Reaction of a Phosphate Ester: Effect of the Co-Solvent and the Pseudo-Phase Ion Exchange Model", *Proceedings of the 5th World Surfactants Congress*, CESIO-Comité Européen des Agents de Surface et Leur Intermédiaires Organiques and FEDERCHIMICA Assobase - P.I.T.I.O.- Produttori Italiani de Tensoattivi ed Intermedi Organici, Milano, Italy, 2000, Vol. 1, 765-773.

A Tribute to Prof. L. G. Ionescu on His 70th Birthday

16

84. L. G. Ionescu, S. Dani and E. F. De Souza, "Physical Chemical Studies and Catalytic Properties of the Surfactant Methyl dodecyl benzyl trimethyl ammonium Chloride (MDBTACl), *South. Braz. J. Chem.*, 8(9), 85-95 (2000).
85. L. G. Ionescu and P.C. Pereira das Neves, "Chemical Elements, Alloys and Minerals Occuring Naturally in Meteorites", *South. Braz. J. Chem.*, 9(10), 47-62 (2001).
86. L.G. Ionescu, "100th Anniversary of the Birth of Costin D. Nenitzescu", *South. Braz. J. Chem.*, 10(11), 1-10 (2002).
87. I. Vedana, A. Müller and L.G. Ionescu, "Physical and Chemical Properties of Conventional Pattern Wax and Reformulated Pattern Wax Used in Metal Casting" *South. Braz. J. Chem.*, 10(11), 49-62 (2002).
88. L.G. Ionescu, "Book Review- Solidificação e Análise Térmica dos Metais / Solidification and Thermal Analysis of Metals, Arno Müller, Author", English and Portuguese, *South. Braz. J. Chem.*, 10(11), 95-96 (2002) and *Technologia*, 4(1,2), 49-50 (2003).
89. L.G. Ionescu and E.F. de Souza, "Surface Tension and Entropy of Vaporization of Liquid Metals", *Brazilian J. of Mat. Sci. and Eng.*, 5, 31-44 (2003).
90. L. G. Ionescu, "Book Review – Introdução à Mineralogia Prática – Autores P.C.P. das Neves, F. Schenato, F. A. Bachi," English and Portuguese, *South. Braz. J. Chem.*, 11(12), 21-23 (2003).
91. L. G. Ionescu, "Astroquímica e Astronomia – Entrevista", *Tché Química*, 1(1), 6-8 (2004).
92. L. G. Ionescu and A.A. Souto, "Determination of trans-Resveratrol in Some Romanian Wines and Spirits", *South. Braz. J. Chem.*, 12(12), 27-34 (2004).
93. L. G. Ionescu, L.A. B. de Boni and E. Goldani, "Anildo Bristoti, a Pioneer in Science in Rio Grande do Sul," *South. Braz. J. Chem.*, 12(12), 35-43 (2004).
94. L. G. Ionescu and B. K. Sumner, "Catarina, South America's First Hurricane. A Signal of Global Climatic Changes", *South. Braz. J. Chem.*, 12(12), 45-51 (2004).
95. L. G. Ionescu, "Book Review- Fundamentos de Físico-Química – Autores P. A. Netz, G. Ortega", English and Portuguese, *South. Braz. J. Chem.*, 12(12), 53-57 (2004).

96. L. G. Ionescu and L.A. B. de Boni, "Theodoro Augusto Ramos – a Brazilian Contribution to the Model of the Atom", *South. Braz. J. Chem.*, 13(13), 1-12 (2005).
97. L. G. Ionescu, J. M. Hohemberger, J. Vicenzi and C.P. Bergmann, "Elimination and Control of Aquatic Pests in the Environment", *South. Braz. J. Chem.*, 13(13), 81-91 (2005).
98. L.G. Ionescu, "Prof. Dr. Anildo Bristoti (1936-2004): Um Cientista Pioneiro do Rio Grande do Sul", *Tecnología*, 6(2), 153-156 (2005), *Tché Química*, 3(5), 60-62 (2006).
99. J. M. Hohemberger, C.P. Bergmann and L.G. Ionescu, "Presence of Mercury in Petroleum", *South. Braz. J. Chem.*, 14(14), 17-25 (2006).
100. J. M. Hohemberger, C.P. Bergmann and L.G. Ionescu, "Mercury Corrosion of Cryogenic Aluminum Heat Exchangers", *South. Braz. J. Chem.*, 14(14), 27-38 (2006).
101. L. G. Ionescu and L.A. Brandini de Boni, "Glimpses of the History of Chemistry in Mexico", *South. Braz. J. Chem.*, 14(14), 39-65 (2006).
102. C.P. Bergmann, T.M. Basegio, D.L. Vilanova, J.M. Hohemberger, A.M. Bernardes and L. G. Ionescu, "Immobilization of Chromium Ions from Ash Generated by Incineration of Tanned Leather Shavings by Means of Vitrified Ceramic Bodies", in *Ceramic Materials Research Trends*, Paul B. Lin, Editor, Nova Science Publishers, New York, NY, USA, 2007, Vol. 1, Chapter 11, pp. 275-323.
103. L.G. Ionescu, L.A. B. de Boni and E. Goldani, "A Tribute to Prof. Dr. Faruk Nome on his 60th Birthday", *South. Braz. J. Chem.*, 15(15), 1-14 (2007).
104. L.G. Ionescu, P.C.P. das Neves, F. Schenato and F.A. Bachi, "The Periodic Table of the Elements and the Associated Minerals: Gold", *South. Braz. J. Chem.*, 15(15), 29-41 (2007).
105. L.G. Ionescu, V.L. Trindade and E. F. de Souza "Micellar Catalyzed Reaction in Aqueous Glycerol Solutions and the Internal Pressure of the Medium", *South. Braz. J. Chem.*, 16(16), 41-57 (2008).
106. P.C.P. das Neves and L. G. Ionescu, "The Periodic Table of the Elements and the Associated Minerals: Uranium", *South. Braz. J. Chem.*, 16(16), 59-82 (2008).

107. L. G. Ionescu, "Book Review "Introdução á Mineralogia Prática – Autores P. C. P. das Neves, F. Schenato, F. A. Bachi", 2^a. Edição, Portuguese and English, *South. Braz. J. Chem.*, 16(16), 81-86 (2008).
108. E. F. de Souza, S. Dani and L.G. Ionescu, "Physical Chemical Studies of the Surfactant Dilauryldimethylammonium Bromide (DLDMAB) : Aggregation and Catalytic Properties", *South. Braz. J. Chem.*, 17(17), 21-32 (2009).
109. L.G. Ionescu, "Cristofor I. Simionescu, "Founder of the Romanian School of Macromolecular Chemistry", *South. Braz. J. Chem.*, 17(17), 41-55 (2009).
110. L. G. Ionescu, "Cristofor Simionescu, Fundador da Escola Romena de Química Macromolecular", *South. Braz. J. Chem.*, 17(17) 57-71 (2009).
111. . G. Ionescu, Book Review, "Homens, terra e água - a relação que envolve instintos eternos"- "Mankind, Earth and Water- The Relationship that Involves Eternal Instincts", Author, Haidi Fiedler, *South. Braz. J. Chem.*, 17(17), 73-79 (2009).
112. P.C.P. das Neves, D.V. de Freitas and L.G. Ionescu, "Mineralogical Aspects of Rare Earths", *South. Braz. J. Chem.*, 18(18), 37-48 (2010).
113. L.G. Ionescu, "Walter Lwowski, New Mexico's Great Organic Chemist", *South. Braz. J. Chem.*, 18(18), 65-85 (2010).
114. L. G. Ionescu, "Tadashi Tokuhiro, Prominent Specialist in NMR Relaxation Phenomena and Molecular Dynamics", *South. Braz. J. Chem.*, 19(19), 1-16 (2011).
115. L. G. Ionescu, "Arthur F. Fishkin, Prominent Biochemist and Educator", *South. Braz. J. Chem.*, 19(19), 59-83 (2011).
116. L. G. Ionescu, P.C.P. das Neves and D.V. de Freitas, "Mineralogic Aspects of Arsenic- The Arsenate Minerals", *South. Braz. J. Chem.*, 19(19), 85-106 (2011).
117. L. G. Ionescu, "Otto R. Gottlieb, Father of Brazilian Phytochemistry", *South. Braz. J. Chem.*, 20(20), 3-10 (2012).
118. P.C.P. das Neves and L.G. Ionescu, ""Os Minerais do Berílio (Beryllium Minerals)", *South. Braz. J. Chem.*, 20(20), 99-118 (2012).
119. P. C. P. das Neves, D. Atencio and L.G. Ionescu, "A Brief History of Mineralogy in Brazil", *South. Braz. J. Chem.*, 21(21), 109-127 (2103).



PROPOSTA EMPÍRICO/TEÓRICA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL



EMPIRICAL / THEORETICAL PROPOSAL FOR THE PRODUCTION OF BIODIESEL

DE BONI, Luis Alcides Brandini^{1*};

¹ Periódico Tchê Química- Editor.
(whatsapp: +55 54 9 8405-5875)

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

Received 12 June 2012; received in revised form 30 November 2016; accepted 20 May 2017

RESUMO

O presente manuscrito representa a projeção de experimentos de laboratório em um reator teórico projetado para a produção de biodiesel. Os objetivos deste projeto foram: produção de biodiesel em menos tempo; menor consumo energético para a produção de biodiesel; não dependência da cinética reacional da temperatura de reação e taxas de conversão elevadas de matéria-prima em produto final com reações de transesterificação realizadas nos limites estequiométricos. Os resultados apontam que a utilização de um único vaso reacional para a realização de diversas etapas da produção sem a transferência da massa total de fluido combustível entre diversos vasos reduz o tempo total de produção. O tempo também foi otimizado com a utilização de um sistema de monitoramento adequado. Realizar as reações próximo aos limites estequiométricos reduziu o tempo de refino do produto final, pois existe menos matéria-prima para ser removida do produto final. O monitoramento da reação com espectroscopia LASER em tempo-real permitiu iniciar a reação a temperatura ambiente e aumentar o fornecimento de energia (calor) ao longo da reação, diminuindo o consumo de energia durante a reação, e, o ponto de equilíbrio foi detectado com facilidade pelo sistema de monitoramento.

Palavras-chave: *Produção de biocombustíveis, espectroscopia LASER em tempo real, design de reator, economia de energia, otimização de tempo*

ABSTRACT

The present manuscript represents the projection of laboratory experiments in a theoretical reactor projected for the production of biodiesel. The objectives of this project were: production of biodiesel in less time; to reduce the energy consumption into the production of biodiesel; Non-dependence of the reaction kinetics from the reaction's temperature and high conversion rates of raw material into the final product with transesterification reactions performed at stoichiometric limits. The results indicate that the use of a single reaction vessel to perform several stages of production without the transfer of the total mass of fuel fluid between several vessels reduces the total production time. The reaction time was also optimized with the use of an appropriate monitoring system. Performing the reactions near the stoichiometric limits reduced the refining time of the final product, as there are fewer raw materials to be removed from the final product. Monitoring of the reaction with real-time LASER spectroscopy allowed initiating the reaction at room temperature and increasing the supply of energy (heat) throughout the reaction, reducing the energy consumption during the reaction, and the moment of chemical balance was detected with the monitoring system.

Keywords: *Biofuel production, real-time LASER spectroscopy, reactor design, energy saving, time optimization*

INTRODUCTION

I am writing this paper to attend a request from a friend, there is a long time that I don't write about biodiesel, therefore at this point in time, this manuscript may just be obsolete.

The present manuscript is a condensate of different experiments related to the production of biodiesel. The aim of this manuscript is to demonstrate alternative theoretical and empirical means to produce biodiesel faster, with lower energy consumption while maintaining the quality of the final product.

Familiarization with a real-time LASER spectroscopy technique will facilitate the understanding of the mechanisms proposed by this paper to execute the follow-up of the transesterification reaction. A suggested reference to get acquainted with it is in "Monitoring the transesterification reaction through multiple sensors data integration" (De Boni, 2012).

A theoretical model for a reactor utilization described in the Brazilian patent PI 1005559-2 A2 (2010) is proposed, aiming the production of the biofuel with the conversion rate of triglycerides to monoalkyl esters higher than 99%. Figure 1 shows the reactor and its components, off-scale.

Some minor modifications have been added to the original design to facilitate identification of phase separation of the products (biodiesel/glycerin), through the use of a larger number of sensors like in Brazilian patent PI 1004415-9 A2 (2010).

The material proposed for the construction of such theoretical reactor is described in the Brazilian patent PI 1005075-2 A2 (2010), it is a lightweight composite, possessing characteristics of thermal isolation, low electrical conductivity, and resistance to chemical attacks.

The proposed microcontroller to monitor the reaction and control the reactor is an Arduino Mega, because it is affordable. The software used to monitor the reaction was the Lorscheiter Viewer 1.0, available at <http://deboni.he.com.br/lviewer/>. The source code of the Arduino can be ordered from the Jumpear Tecnologia Company, available at <http://www.jumpear.com.br/>.

DEVELOPMENT

The present experiment was conducted in the laboratory and the lab results were scaled up to the proposed reactor. Commercial soya bean oil (triglyceride), potassium hydroxide (catalyst) and methanol (alcohol) were used. The chemical reaction that occurred in the reactor was transesterification.

Considering Figure 2, the generalized aspects of the system, the following operations are carried out to produce biodiesel in this reactor:

1. Whereas, the catalyst is prepared in the mixer vessel (6) of Figure 2. Add the volume of methanol contained in the vessel 5 of Figure 2 to the reactor. For this experiment it was used 130ml;
2. By titration, determine the mass of catalyst, stored in the vessel (4) of Figure 2, to be used;
3. Add the catalyst (KOH) to the methanol, in this case it was used approximately 10g;
4. Dissolve the catalyst in methanol for *in situ* production of the catalytic mixture;
5. Add the oil to the reactor;
6. Activate the reactor agitation system;
7. Turn on the reactor heating system. The initial oil temperature was 20,64 °C (69.15 F);
8. Activate the reaction monitoring system(real time LASER spectroscopy);
9. Under constant stirring add the previously prepared catalytic mixture to the reactor. (Date of acquisition of the data 9/27/2011 Time that the first transesterification reaction started: 10:55:57 HH:MM:SS. End of the monitoring time: 12:58:37 HH:MM:SS. Sample points 7082. Total obtained data: 63738 points. Total monitoring time: 2:02:40 HH:MM:SS)
10. Allow the reaction to proceed with increasing temperature until the chemical balance is established by the monitoring

- system (graphic example in Figure 3). Temperature at chemical balance 57.31 °C (135.16 F);
11. After the reaction reaches chemical balance, turn off the stirring system and heating system;
 12. Activate the electrostatic separation system;
 - a) Simultaneously initiate the preparation of the catalytic mixture for the second transesterification reaction.
 - b) Repeat steps 1-4 by adjusting the volume of the reagents to 26 ml of methanol and 2 g of KOH.
 13. Allow the separation of glycerin and biodiesel;
 14. Separation of the glycerin is readily determined by the optical system, a sharp variation in absorbance indicates that the glycerin has been separated (example in Figure 3);
 15. After the glycerin separation from the biodiesel phase, turn off the electrostatic separation system;
 16. Move the glycerin into the vessel 15 of Figure 2;
 17. Maintain the product of the first transesterification reaction in the reactor. Believe that it's purity is not less than 80% conversion of raw material into fuel or make an H¹NMR test to confirm (De Boni *et al*, 2013)
 18. Activate the reactor agitation system;
 19. Start the heating system of the reactor. The initial temperature in the second transesterification reaction was 39.01 °C (102.21 F);
 20. Activate the reaction monitoring system;
 21. Under constant stirring add the previously prepared catalytic mixture to the reactor. (Date of acquisition of the data 27/9/2011 Time that the second transesterification reaction started: 13:09:35 HH:MM:SS. End of the monitoring time: 14:32:38 HH:MM:SS. Sample points 4798. Total obtained data: 43182 points. Total monitoring time: 1:23:03 HH:MM:SS);
 22. Allow the reaction to proceed, with the elevation of temperature, until the chemical balance is established by the monitoring system (graphic example in Figure 5). The temperature at chemical balance was 56.31 °C (133.36 F);
 23. After the reaction reaches the second chemical balance, turn off the stirring and heating system;
 24. Activate the electrostatic separation system
 - a) Simultaneously initiate the preparation of the catalytic mixture for the third transesterification reaction.
 - b) Repeat steps 1-4 by adjusting the volume of the reagents to 5 ml of methanol and 0.4 g of KOH.
 25. Allow the separation of glycerin and biodiesel;
 26. Separation of the glycerin is readily determined by the optical system, a sharp variation in absorbance indicates that the glycerin has been separated (example in Figure 5);
 27. After the glycerin separation from the biodiesel phase, turn off the electrostatic separation system;
 28. Conducting the glycerin into the vessel 15 of Figure 2;
 29. Maintain the product of the second transesterification reaction in the reactor. Believe that it's purity is not less than 96% of conversion of raw material into fuel.
 30. Activate the reactor agitation system;
 31. Activate the reactor heating system. The initial temperature in the third transesterification reaction was 32,02 °C (89.63 F) (Figure 6);

32. Activate the reaction monitoring system *Magnesol*[®], *Eco2Pure*[®], *Amberlite*[®], *Purolite*[®], or another type of clay);
33. Under constant stirring add the previously prepared catalytic mixture to the reactor (Date of acquisition of data 27/9/2011. Time that the third transesterification reaction started: 14:40:05 HH:MM:SS. End of the monitoring time: 16:48:13 HH:MM:SS. Sample points 7397. Total obtained data: 66573. Total monitoring time: 02:08:08 HH:MM:SS);
34. Allow the reaction to continue, with the elevation of temperature, until the chemical balance is established by the monitoring system (there is a graphical example in Figure 6). The temperature at chemical balance was 56,05 °C (132.8 F);
35. After the reaction reaches the second chemical balance, turn off the stirring and heating system;
36. Activate the electrostatic separation system;
37. After the glycerin separation from the biodiesel phase, turn off the electrostatic separation system;
38. Conducting the glycerin into the vessel 15 of Figure 2;
39. Maintain the product of the third transesterification reaction in the reactor. Believe that its purity is not less than 99% conversion of raw material into fuel.
40. Switch on the stirring system
41. Turn on the low-pressure system;
42. Use the flash distillation system;
43. Remove the residual alcohol present in the biofuel, reserving the same for later reuse;
44. After completion of alcohol withdrawal, switch off the low-pressure system and stop using flash distillation;
45. Add under constant stirring, the cleaning agent to initiate refining process (for this example, use the sorbent of your choice or availability on the local market as
46. Allow interaction of the biofuel with the refining agent;
47. After the refining / cleaning agent has completed its purpose, activate the recirculation filtration system;
48. After the filter has completely removed the cleaning agent, transport the fuel fluid to a suitable container (Figure 2 vessel 14);
49. Clean the filter as necessary.

RESULTS AND DISCUSSION:

It was possible to perform three transesterification reactions, to separate three times the glycerin, to recover the excess methanol content (allowing its reuse) and to perform one operation of anhydrous refining of the fuel, among other simultaneous processes, in less than 6 hours.

Monitoring the reaction with LASER spectroscopy allowed changing the temperature of the reaction without affecting the determination of the chemical balance moment. Represented on the graph where the instrumental reading curve shows a linear behavior. Figure 4 contains comments about the different moments of the monitoring practice.

Starting the reaction at room temperature and raising the reaction's temperature during the development of the reaction contributed to energy saving, making the process more profitable. The reaction was completed even before reaching the optimum temperature for the development of the reaction. This saves time in the heating process because the reaction occurs during the heating step, rather than after heating step.

Real time LASER spectroscopy was useful for determining if there were changes happening in the chemical composition of the reaction medium and at what rate they were occurring. In the way that this experiment was carried out, Real time LASER spectroscopy is not useful to determine the concentration of the products or reagents, therefore, other techniques should be used to do it.

The monitoring time in the reactions was broad with the purpose of demonstrating the linear behavior of the reaction curve after the establishment of the chemical balance in Figure 4. The effective reaction times of the transesterification reactions are lower than the total monitoring hours.

CONCLUSIONS

The final product was obtained with the same characteristics as the one produced by traditional methods.

The reaction time was optimized with the use of an appropriate monitoring system. Monitoring of the reaction with real-time LASER spectroscopy allowed initiating the reaction at room temperature and increase the supply of energy (heat) throughout the reaction, reducing the energy consumption during the fuel production and the point of chemical balance was detected by the monitoring system in the same way as it would do if the reaction was carried out under constant temperature.

The productions costs are lower since the input of energy is lower and the production time is lower than traditional methods.

Performing the reactions near the stoichiometric limits reduced the refining time of the final product, as there is less unreacted raw material to be removed from the final product.

ACKNOWLEDGMENTS:

To the people who worked with me during this period of time and:

PETROBRAS/CNPq, CASE 14120/2009-0.

CAPES, CASE 9109/11-0.

REFERENCES:

1. PI 1005559-2 A2. Luis Alcides Brandini de Boni / Fabiano Zanon / Gabriel Aydos de Assis / Marcírio Ruschel Oliveira . 14/12/2010.

2. PI 1004415-9 A2. Isaac Newton Lima da Silva / Luis Alcides Brandini de Boni / Fabiano Zanon / Marcirio Ruchel / Gabriel Aydos de Assis / Rodrigo Krug / Tiago Leonardo Broilo. 24/08/2010
3. PI 1005075-2 A2. Fabiano Zanon / Marcirio Ruchel / Gabriel Aydos de Assis / Luis Alcides Brandini de Boni. 14/12/2010
4. De Boni, Luis A. B.; Teresa M. R. Maria; Pereira, M. M. and Silva, I. N. THE PRODUCTION OF BIODIESEL MONITORED WITH REAL TIME LASER SPECTROSCOPY. CONFIRMATION OF THE TECHNIQUE WITH PROTON NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE. Souther Brazilian Journal Of Chemistry. Vol 21. N. 21. 2013. Available at: <<http://www.deboni.he.com.br/sbjchem/jornal/revista2013.pdf>>.
5. DE BONI, Luis Alcides Brandini. MONITORING THE TRANSESTERIFICATION REACTION THROUGH MULTIPLE SENSORS DATA INTEGRATION. Porto Alegre. 2012. Ph.D. Thesis. Post Graduate Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

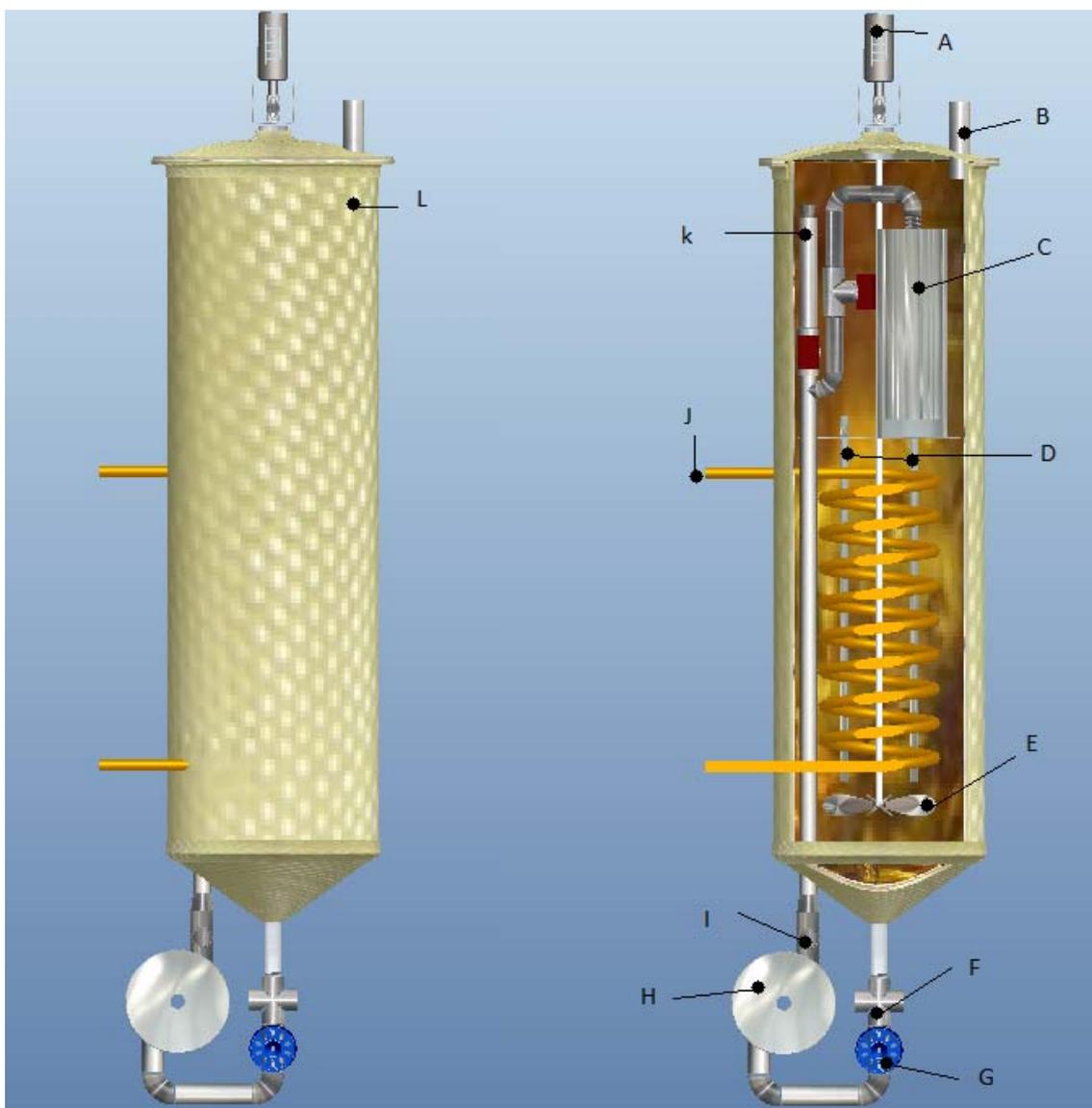


Figure 1 – Reactor Design. Where: A = agitation system motor; B = vaccum sistem; C = filtering system; D = electroseparation system; E = blades of the agitation system; F = directional joint; G = valve; H = pump; I = flash destilation system; J = heating system; K = flash destilation system nozzle; L = Composite material

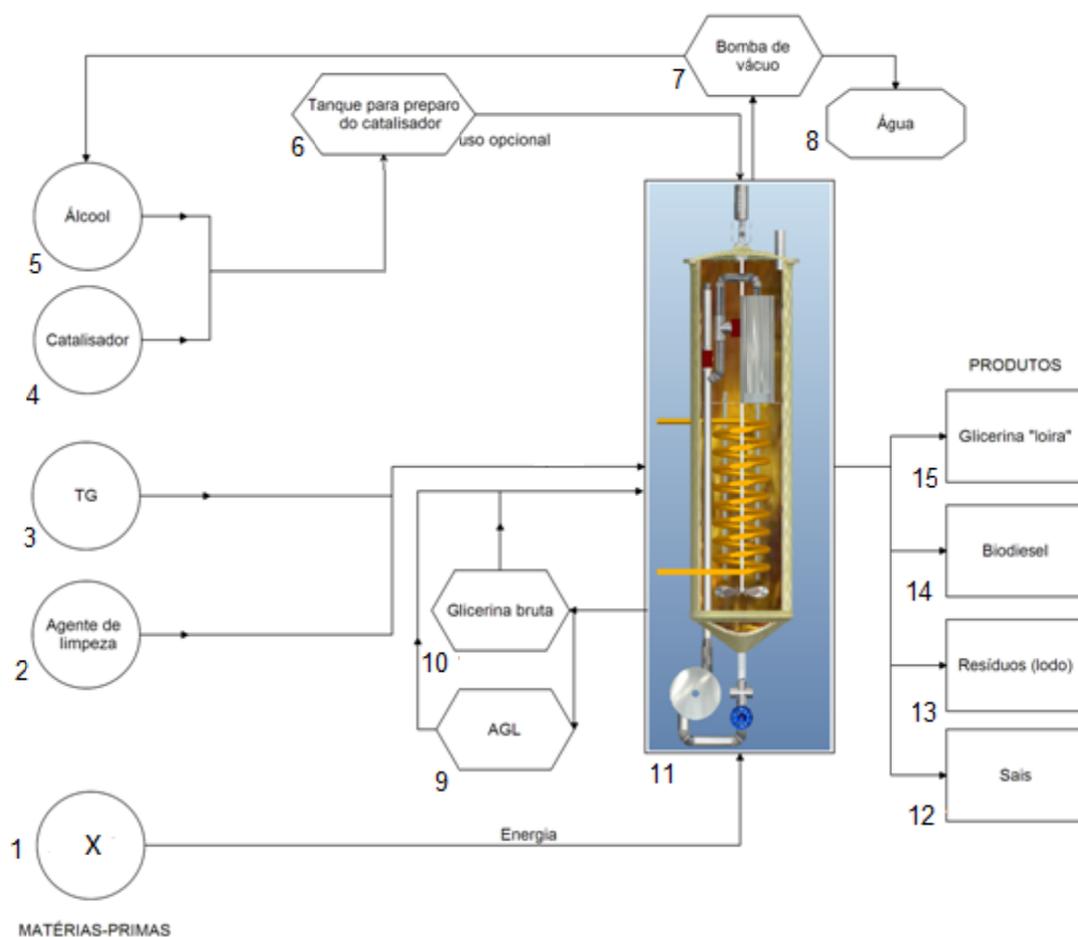


Figure 2 – General view of the process. Where: 1- Stock of oil, raw material (not used in this example); 2- Stock of cleaning agent; 3- Stock of triglycerides (fat or oil); 4- Stock of catalyzer ; 5- Stock of methanol; 6-tank for the preparation of the catalytic mixture ; 7- vacuum pump; 8- water storage tank; 9- (not used in this example); 10- (not used in this example); 11- reactor; 12 – salt container; 13- residues; 14- biodiesel container; 15- glycerin container.

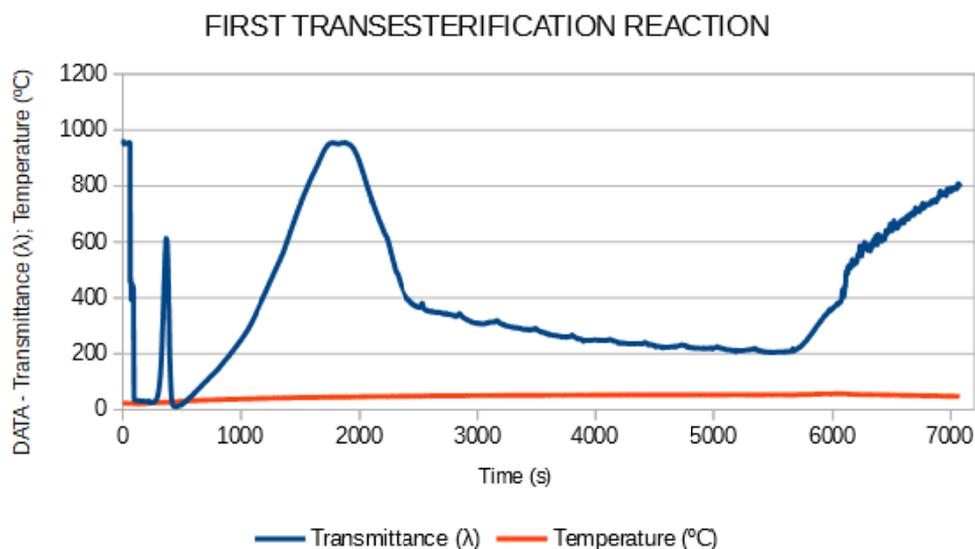


Figure 3 – First reaction of transesterification monitored with LASER spectroscopy and temperature monitoring.

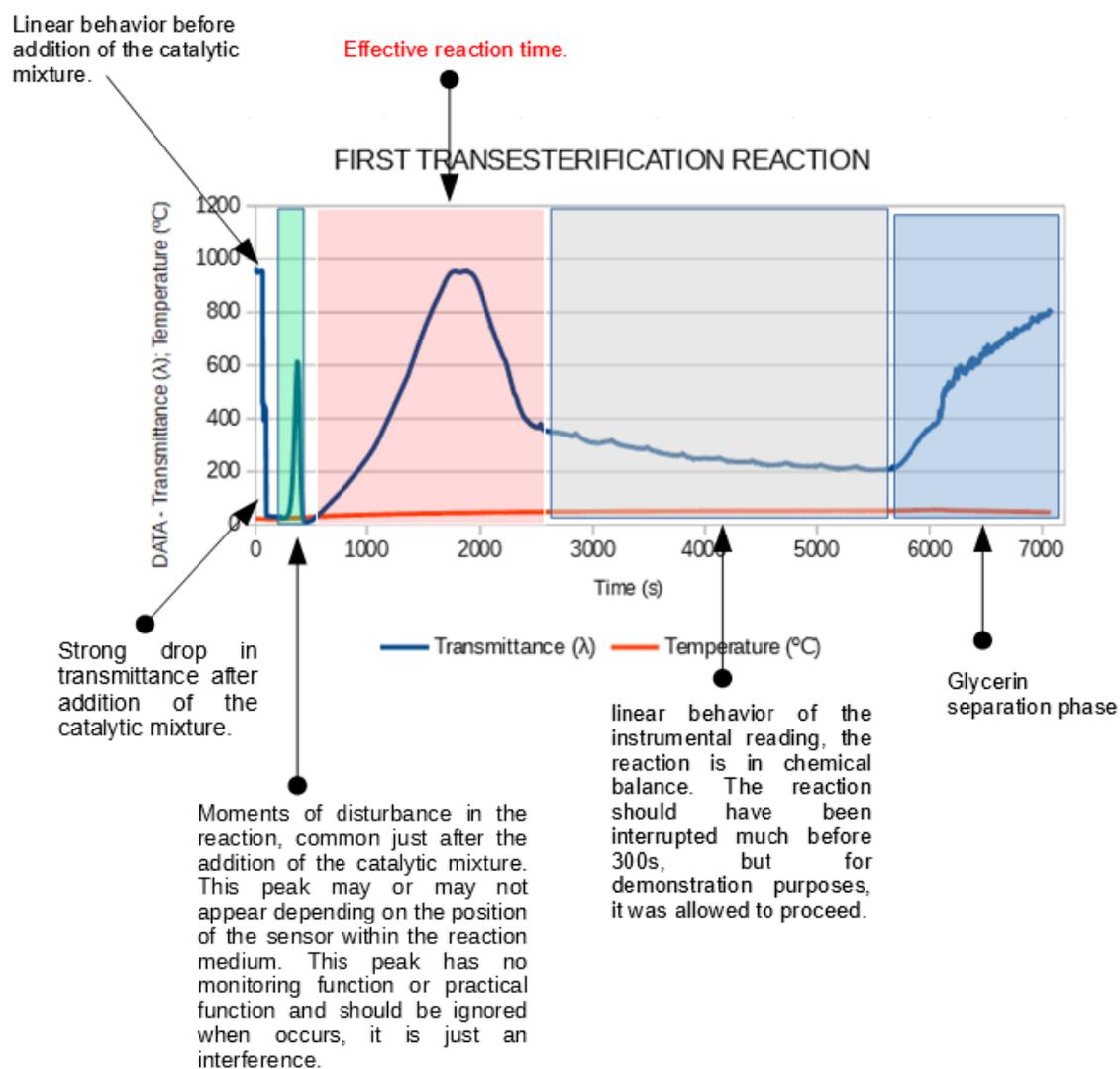


Figure 4 – Comments on the monitoring process on the Graph.

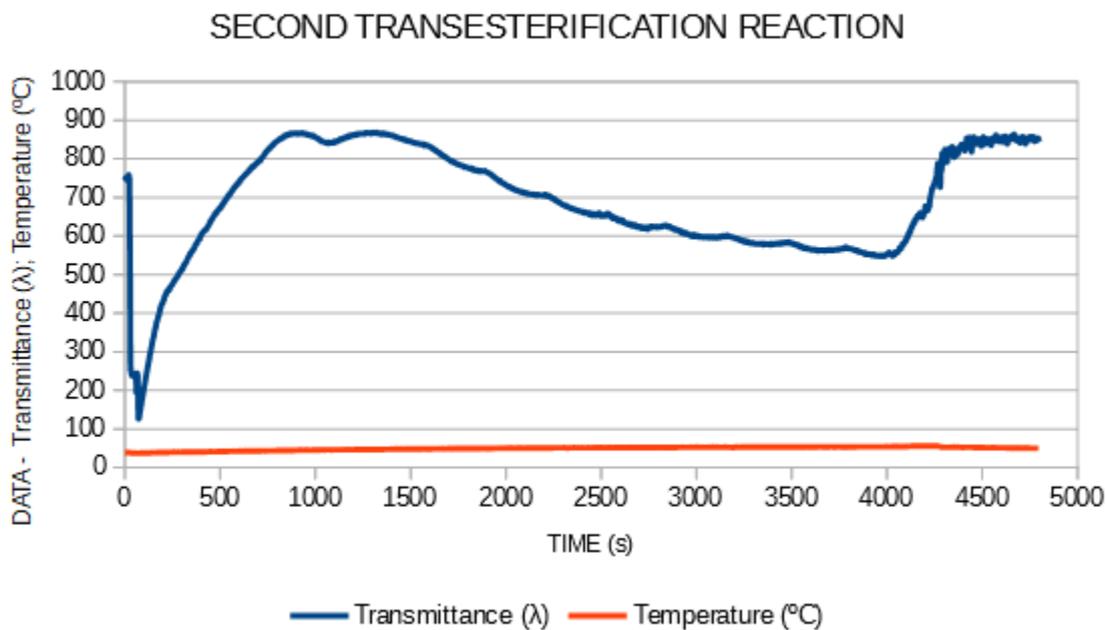


Figure 5 – Second reaction of transesterification monitored with LASER spectroscopy and temperature monitoring.

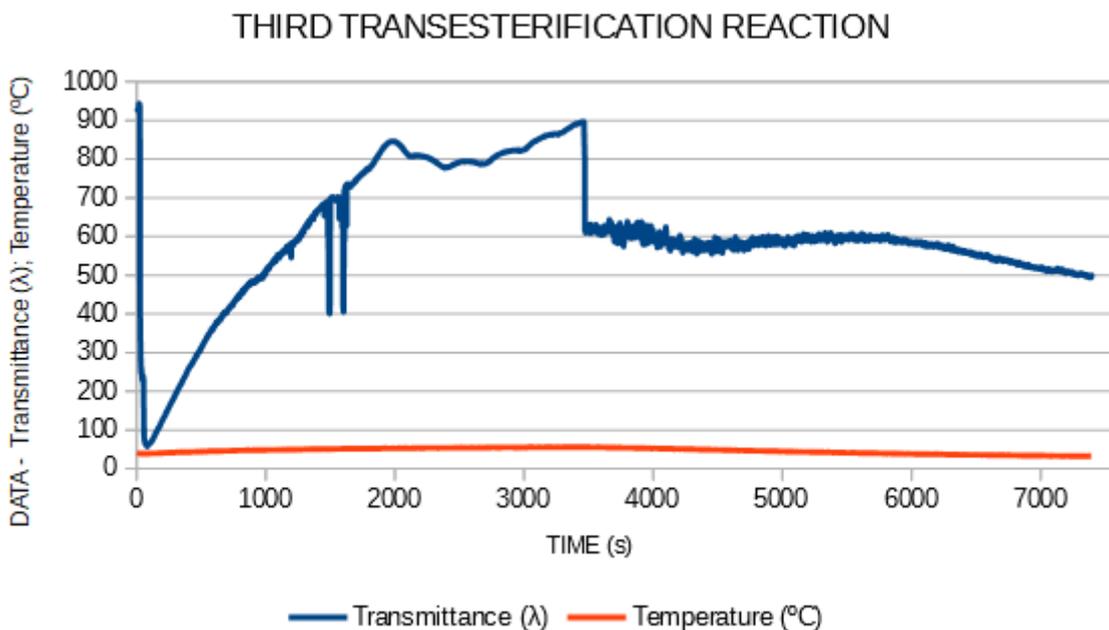


Figure 6 – Third reaction of transesterification monitored with LASER spectroscopy and temperature monitoring. *(In this graph the LASER was hit by the author's hand and the distortion was caused by him fixing the sensor position. The glycerin separation was not monitored.)*



REVISÃO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO DE CEMITÉRIO POR NECROCHORUME



REVIEW OF CONTAMINATION IN CEMETERY SOIL BY CEMETERY SLURRY

SALVADOR, Marcos Luis ^{1*}; ORTIZ, Janaína C. ²;

^{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)

* *Marcos Luis Salvador*

e-mail: marcos_salvador@live.com

Received 12 March 2017; received in revised form 30 May 2017; accepted 29 June 2017

RESUMO

Os cemitérios estão presentes na cultura há muitos séculos. Entretanto, o conhecimento do potencial que estes apresentam para contaminar o meio ambiente é mais recente. Substâncias geradas na decomposição dos corpos de seres humanos podem ser potencialmente tóxicas, dependendo de sua composição, porém o estudo científico das variáveis presente no cemitério é dificultado pela carga simbólica que ele apresenta para sociedade. Através de levantamento bibliográfico buscou-se descrever os possíveis contaminantes gerados pela putrefação de corpos em cemitérios e as alterações que estes causam. Concluiu-se que a capacidade de adsorção de íons pelo solo é uma importante característica dada pela fração argilosa e qualifica o solo como apto para receber atividades cemiterias.

Palavras-chave: *Toxicidade, sepultamento, íons, metais.*

ABSTRACT

The cemeteries have been present in the culture for many centuries. However, knowledge of the potential that is reported to contaminate the environment is more recent. Substances generated in the decomposition of human bodies may be potentially toxic, depending on their composition, however, the scientific study of the variables present in the cemetery is difficult because of the symbolic load it presents to society. Through a bibliographical survey, we tried to describe the possible contaminants generated by the putrefaction of bodies in cemeteries and the association that these cause. It was concluded that the ions adsorption capacity by soil is an important characteristic given by the clay fraction and qualification the soil as apt to receive cemetery activities.

Keywords: *Toxicity, burial, ions, metals.*

INTRODUÇÃO

1.1 Solo

A definição de solo pode variar em virtude do uso que lhe é dado, sendo considerado um recurso natural lentamente renovável. (STRECK. *et al.*, 2008)

O solo é a camada da crosta terrestre que se encontra entre a rocha consolidada e a vegetação, sendo formado pela ação de diversos fatores relacionados as camadas que o delimitam. (COSTA, 2004).

1.1.1. Formação do solo

A ciência do solo ou pedologia – do grego *pedon*, (solo ou terreno) e *logos* (conhecimento) – tem por objetivo o esclarecimento da gênese do solo e, de maneira geral, de todos os processos e fenômenos que nele ocorreram. (COSTA, 2004).

A formação do solo, e a diversidade dos tipos desse, deve-se por processos relativamente lentos da ação de fatores ambientais no material de origem do solo, rocha ou sedimentos. Entende-se por fatores ambientais o clima, o relevo, os organismos que interagem com o solo, e o tempo que os fatores permanecem em interação com a matéria de origem (STRECK. *et al.*, 2008).

Devido aos diferentes fatores de formação do solo, pode-se classifica-los pelos seus tipos, a qual no campo é feita pela observação do perfil do solo. O perfil do solo é uma mostra sequência vertical de camadas relativamente paralelas à superfície, resultante da ação dos processos de formação do solo. As camadas são denominadas de horizontes pedogenéticos que são diferenciados entre si pela espessura, cor, textura, estrutura ou outras características.

Os principais horizontes, mas não necessariamente presentes, dos solos são representados pelas letras maiúsculas: O, A, B, C, ilustrado na Figura 1, e se caracterizam por apresentarem maior concentração de matéria orgânica decomposta, cor clara por perda de argilas, coloração intensa, pouca alteração por processos pedogenéticos e camada mineral de

material consolidado, respectivamente. Além destes, pode conter camadas de matéria orgânica pouco decomposta. (STRECK. *et al.*, 2008).

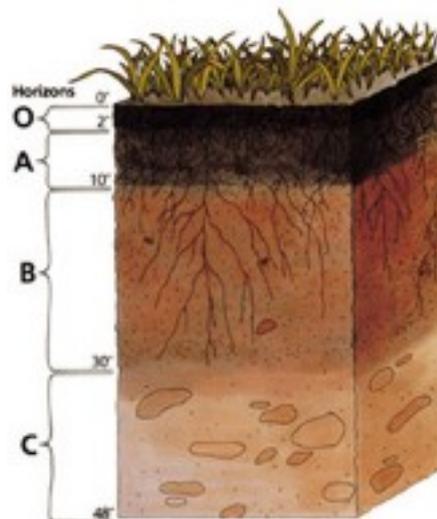


Figura 1: Perfis do solo.

Fonte: (SILVA, 2001).

A composição química do solo é bastante variável, contudo a matéria mineral principal é constituída por substâncias contendo átomos dos elementos químicos oxigênio, silício, e íons de Al(III) e Fe(III). Em geral, em menor proporção há a presença de íons Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I), Ti(IV), P(V), Mn(II), S(IV e VI) e cloretos, além de uma grande quantidade de substâncias em níveis de traços. (COSTA, 2004).

1.1.2. Propriedades físico químicas

O solo, segundo conceitos da físico-química, trata-se de um sistema aberto, considerando que há passagem de energia e matéria entre ele e outros sistemas como a atmosfera, a hidrosfera e biosfera. Os materiais orgânicos e minerais sólidos que formam o solo apresentam porosidade, permitindo que sejam incorporados líquidos e gases nesses poros. O solo, é multicomponente por ser formado de materiais de diferentes características como substâncias inorgânicas e orgânicas, minerais diversos e substâncias de origem biológica incorporada, de tal forma que pode ser considerado um sistema com um grau relativamente elevado de complexidade (MELLO;

PEREZ,2009).

As reações químicas no solo podem ser descritas segundo princípios de reações em meio aquoso, isto porque a maior parte destas ocorrem nas interfaces sólido-líquido-gás. As reações químicas no solo podem ser classificadas segundo seus mecanismos como reações ácido-base, oxirredução, complexação e adsorção (MELLO; PEREZ, 2009).

1.2 Água

A água é uma substância química de grande presença na Terra e pode ser encontrada nos três estados de agregação da matéria, sólido, líquido e gasoso (MASTERTON *et al.*, 1990).

A água é fundamental para toda a forma de vida terrestre, para a saúde dos seres humanos e manutenção do ecossistema (HAIA, 2000).

Segundo a UNESCO (Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura do inglês *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*) cerca de 97% de toda a água no planeta Terra está localizada nos oceanos, dos 3% restantes que seria a água doce 77% está retida nos glaciares e *icebergs*, 22% constitui a água subterrânea e dos 1% que resta está dividido em: 62% lagos, 39% atmosfera e solos e menos de 0,4% em rios.

A água denominada subterrânea é aquela encontrada, abaixo da superfície da Terra, elas preenchem fissuras, poros ou frestas submetidas, a forças de adesão e gravitacional da qual destaca-se o papel importante na manutenção da umidade do solo. Ela se infiltra no solo e percola o interior do subsolo. Os fatores que interferem o período percorrido por ela são: porosidade, vegetação, inclinação do terreno e vazão de água. Uma parcela dessa fica retida nas regiões mais próximas da superfície do solo, através da força de adesão ou capilaridade denominadas zonas não saturadas, as zonas mais profundas são as saturadas (ABAS *apud* BORGHETTI *et al.* 2015).

A importância ecológica da água está associada ao fato de que todos os processos fisiológicos das plantas são, direta ou indiretamente, influenciados pelo suprimento hídrico (KRAMER & BOYER, 1995).

Durante a percolação da água, no solo, ocorre uma série de processos físico-químicos, como, troca iônica, remoção de sólidos em suspensão, neutralização de pH em meio poroso e processos bacteriológicos (ABAS *apud* SILVA, 2005).

Os contaminantes entram em contato com a superfície do solo, o que permite lenta lixiviação destes, e por apresentar a capacidade de lixiviação dos íons presentes, por vezes, podendo ser considerado contaminantes em função da concentração, que podem atingir a água de lençóis freáticos, porém uma parcela de contaminantes ficam armazenadas nos poros do solo (UNESCO, 2005).

1.3 Cemitérios

Segundo Pacheco, o ato de enterrar pessoas que vieram a óbito, está presente na cultura humana há mais de cem mil anos, sendo que o agrupamento de sepulturas em cemitérios, ou necrópoles, remonta há dez mil anos. (PACHECO *apud* BACIGALUPO, 2012). Presentes nas mais variadas culturas, ao longo do tempo, os cemitérios estão presentes em quase todas as cidades brasileiras.

Os cemitérios, também denominados necrópoles, têm por finalidade ser o local onde se enterram os mortos, bem como, espaço de práticas religiosas e memorial dos entes falecidos. A partir de tais práticas, foram incorporadas características de simbolismo de inviolabilidade, que por vezes dificulta à avaliação dos possíveis impactos ambientais associados à atividade de sepultamento (KEMERICH, *et al.*, 2013).

As necrópoles constituem um causador potencial de degradação ambiental. Quando apresentam sepulturas malconservadas seus efeitos podem ser percebidos a partir de emanção dos gases funerários, ocasionando um odor desagradável; exposição destas a águas da chuva, propicia o processo de saponificação dos corpos e ainda o escoamento das águas que entram em contato com estas sepulturas em direção a alguma comunidade ou lugar que pode vir a trazer graves riscos à saúde da população que reside ao entorno da necrópole (BUCIGALUPO, 2012).

Segundo Lewis Mumford, a “cidade dos mortos” é antecessora a “cidade dos vivos”, pois

ele afirma que o homem paleolítico (35.000 a 10.000 a.C.), conforme seu hábito de vida nômade, deixavam seus mortos em moradias permanentes que poderiam ser desde uma cova a uma caverna distinguido por pedras. No período intermediário entre paleolítico e neolítico surgiram os primeiros cemitérios, os quais podiam conter túmulos individuais e coletivos (BAYARD, 1993).

Já Dias, destaca o período neolítico (5.000 a 2.000 a.C.) apontando que esta civilização concebeu inúmeros enterros, que poderiam ser isolados ou em série, de diferentes formas, como em covas rasas, grutas, fossas e até casas sepulcrais. Segundo Mumford, as variantes na inumação seriam decorrentes ao grau de civilização de cada tribo, seguido de condições climáticas e constituição geológica.

Só as cavernas já não eram suficientes, então começaram as construções megalíticas como: de *menir* que eram blocos compridos implantados no solo, quando alinhado e repetido, e quando em círculos denominava-se *cromlech*, já o *dolmen*, Figura 2, era, basicamente, quatro pedras dentro de uma cova com uma quinta que ficava aparente no solo e por vezes praticavam incineração em seus mortos (DIAS, 1963).



Figura 2: Dolmen.

Fonte: (BACIGALUPO, 2012)

Os egípcios, levaram o ato de sepultamento a um nível maior, ao acreditarem na vida após a morte faziam de tudo para preservar o corpo através das conhecidas mumificações, haviam tipos de mumificação, conforme o valor que cada pessoa poderia pagar. (GRAJETZKI, 2003).

Para que fossem melhoradas as sepulturas, a fim de prevenir que cheias ou

desastres naturais pudessem expor os cadáveres, elas passaram a ser cobertas por tijolos, gesso, pedras e outros materiais, e foi sendo aperfeiçoado passando a tumbas até as famosas pirâmides, mas essas eram túmulos individuais ou para poucas pessoas, porém, ao seu entorno havia outras tumbas que constituíam a necrópole (DIAS, 1963).

Os primeiros cemitérios cristãos foram as catacumbas, que eram galerias subterrâneas ou grutas, onde os corpos eram enterrados em solo sagrado (FARGETTE-VISSIÈRE, 2009).

A partir disso, o sepultamento começou a ser feito nas proximidades de igrejas, em conventos e mosteiros, capelas particulares de acordo com a classe econômica do indivíduo, pois os pobres eram enterrados em valas comuns afastadas. Após isso, a preocupação com a higiene passou a ser foco e deu início a sepultamento extramuros, para que os vivos não fossem expostos aos mortos (REIS, 1991).

No Brasil a maioria dos cemitérios são relativamente antigos, e localizados em locais de baixo valor econômico, por vezes sem considerar a viabilidade hidrológica e geológica de comportar as atividades cemiteriais (KEMERICH, *et al*, 2013).

A proximidade de um grande número de pessoas agrava o potencial contaminante dos cemitérios. Em regiões urbanas a operação inadequada de necrópoles pode alterar as características do manancial hídrico e do solo podendo vir a causar degradação ambiental (FERREIRA, *et al*, 2014).

1.4 Contaminação por necrochorume

Após a morte, o corpo entra em decomposição e dependendo das condições pode ocorrer putrefação com liberação de considerável volume de necrochorume, gerando efluente líquido, com grande potencial contaminante (BUCIGALUPO, 2012).

A decomposição, por vezes, pode produzir substâncias potencialmente poluidoras, das quais, destacam-se, por exemplo, o gás metano ($\text{CH}_{4(g)}$), o necrochorume, além de diversos possíveis poluentes presentes nos materiais envolvidos no sepultamento, e conseqüentemente, quando identificada a contaminação, há alteração química da

constituição do solo (SILVA. *et al.*, 2006.).

Há registros de casos históricos de contaminação das águas subterrâneas oriundos de cadáveres em águas utilizadas como fonte de abastecimento ao consumo humano. Foi observada que a incidência de febre tifoide entre pessoas que residiam nas proximidades de cemitérios era maior do que em relação às pessoas que não moravam nesses locais. (BOUWER, 1978).

O necrochorume é um líquido liberado pelos cadáveres em putrefação sendo uma solução aquosa com altos teores de sais minerais e substâncias orgânicas, de tonalidade castanho-acinzentada e consistência viscosa. Sua constituição é de 60% de água, 30% de sais minerais e 10% de substâncias orgânicas e pode conter microrganismos patogênicos (SILVA *et al.*, 2006).

O necrochorume pode apresentar em sua constituição resíduos de tratamentos hospitalares, como de quimioterápicos, a formaldeído e metanol, usados em processos de conservação de cadáveres, assim como, patógenos relacionados a mortes por doenças infectocontagiosas. Além, de óxidos metálicos provenientes das urnas mortuárias (SILVA, MALAGUTTI, MOREIRA. 2009).

O necrochorume apresenta uma elevada carga poluidora, podendo contaminar o solo. Dados das concentrações dos íons de metais potencialmente tóxicos de cobre e bário obtidos por análise de fluorescência de raios-X por energia dispersiva do solo do cemitério municipal de Seberi, Rio Grande do Sul (Brasil), indicaram a contaminação por apresentar valores acima do permitido pela Resolução CONAMA nº 420/09. (KEMERICH *et al.*, 2012).

Entretanto, estudos realizados no cemitério municipal do Boqueirão, Curitiba-Paraná, utilizando difratometria de raios-X para determinar minerais da fração de argila do solo e espectrofotometria de absorção por atomização em chama para quantificação de íons de metais potencialmente tóxicos ($\text{Cr}^{6+}_{(aq)}$, $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ e $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$) tanto quantidade total quanto a fração de íons trocáveis no solo, demonstrou que neste caso a alta capacidade do solo de adsorver cátions de metais, devido à composição da argila, constituída, principalmente, de caulinita ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$), Figura 3 que apresenta cargas negativas na superfície de suas partículas, reduziu o potencial destes de agirem como

contaminantes. (BARROS *et al.*, 2012).

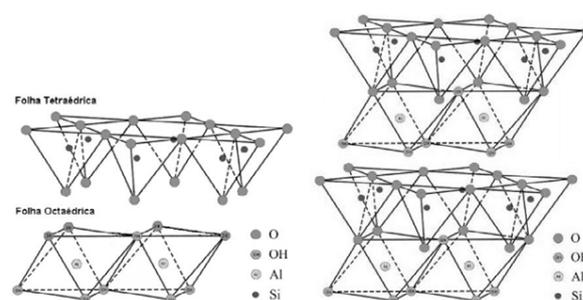


Figura 3: Estrutura da caulinita.

Fonte: (COELHO; SANTOS, 2007).

Silva e Malagutti (2010) através da técnica de imageamento elétrico, a qual é baseada na medição da resistividade aparente ao longo de um perfil do solo (GANDOLFO, 2007), no cemitério municipal de Vila Rezende estado de São Paulo, Brasil, encontraram possíveis plumas de contaminação em regiões específicas, mesmo o solo não sendo favorável a percolação de necrochorume devido a predominância de argila.

Estudos realizados no cemitério do Campo Santo, em Salvador-Bahia, através da análise das águas dos poços artesianos demonstraram parâmetros: pH, cor aparente e turbidez, estavam em desacordo com as normas nacionais (SANTOS, MORAES, NASCIMENTO, 2015).

1.5 Problemática dos Íons Alumínio.

Os átomos do elemento químico alumínio são os mais abundantes entre os metais na crosta terrestre (HANG, 1984).

O íon de Alumínio ocorre em diferentes espécies químicas no solo. Esse íon se hidrolisa em solução, de forma que a espécie Al^{3+} , predomina em meio ácido ($\text{pH} < 5,0$), enquanto que as espécies $\text{Al}(\text{OH})^{2+}_{(aq)}$ e $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{+}_{(aq)}$ são formadas em pH maiores. Em pH próximos da neutralidade ocorre a fase sólida $\text{Al}(\text{OH})_3$ e o $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$ predomina em condições alcalinas. Muitos destes cátions de Al monoméricos ligam-se a ligantes orgânicos e inorgânicos como PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^{-} , ácidos orgânicos, proteínas e lipídios (DELHAIZE & RYAN, 1995).

Em solos de comportamento ácido, pH menor ou igual 5,0, o alumínio presente pode se tornar tóxico (BENNET & BREEN, 1991).

O processo natural de acidificação do solo é muitas vezes intensificado por práticas de descarte de resíduos (RAO *et al.*, 1993). Pode-se salientar que todos os resíduos de plantas orgânicas, fertilizantes a base dos íons de nitrato-fosfato-potássio e materiais nitrogenados são fontes de acidez (BOHNEN, 1995).

A correção da acidez em solos é realizada por calagem, porém essa é uma prática de ação superficial que visa a neutralização de íons hidrônios e alumínio trivalente, em maiores profundidades essa prática não se mostra eficaz (ECHART; CAVALLI-MOLINA, 2001).

O pH de solos de regiões tropicais e subtropicais úmidos é influenciado pela remoção de cátions de característica básica, como íons cálcio, magnésio, potássio, por efeito da lixiviação ocasionadas pelas precipitações pluviométricas, resultando em solos geralmente ácidos (ECHART; CAVALLI-MOLINA, 2001).

A ação da matéria orgânica também acarreta na diminuição do pH na condição ácida o íon hidrônio interage com os minerais do solo liberando íons de alumínio trivalente para solução do solo (BOHNEN, 1995).

Os íons $Al^{3+}_{(aq)}$ passam a ser considerados um problema, quando está biodisponível em solos de uso agrícola. A toxicidade deste íon nas raízes de plantas é comprovadamente causada pela espécie trivalente (KINRAIDE, 1991).

Segundo Zhang (1991), os íons alumínio, por ser um ligante metálico com preferência por doadores de oxigênio e alta afinidade por grupos carboxila e fosfato, se liga principalmente aos componentes da parede celular dos tecidos vegetais nas raízes de plantas.

O íon de alumínio, também é transportado através da membrana plasmática da raiz para dentro das células (LAZOF *et al.*, 1994).

O íon alumínio pode interagir com os ácidos nucléicos e esse tem sido detectado nos núcleos das células das raízes (MATSUMOTO *et al.*, 1976).

Além disso, ocorre competição entre íons Al^{3+} e de Ca^{2+} , e o potencial do Al^{3+} em interagir com qualquer sistema que utiliza Mg^{2+} ou qualquer forma de fosfato (MARTIN, 1988).

É admitido que íons Alumínio afetam a fluidez da membrana por alterar o ambiente químico dos lipídios dessa, provavelmente, por formar ligações entre as regiões polares dos fosfolipídios (ZHAO *et al.*, 1987).

1.6 Legislação

A instalação dos cemitérios, até recentemente, não possuía especificações legais, essa condição foi alterada em função a emissão da RESOLUÇÃO nº. 335, de 3 de abril do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (CONAMA, 2015). Anteriormente, não eram observadas às condições ambientais do terreno que a necrópole era instalada, principalmente no que tange às contaminações oriundas das atividades sepulcrais.

A Resolução CONAMA nº 355/03 estabelece critérios para o licenciamento ambiental de cemitérios, tendo como dados necessários para tal caracterização da área na qual será implantado o empreendimento, projeto do desse e o executivo contemplando as medidas de mitigação e de controle ambiental, além das especificidades para cemitérios horizontais e verticais visando a manutenção das condições adequadas do ambiente. (CONAMA, 2003).

Esta resolução foi alterada pela Resolução 368/06, no terceiro e o quinto artigos da antiga resolução visando à clara compreensão da norma em especial a proteção de mananciais localizados em áreas metropolitanas, como por exemplo, correta medição do nível do lençol freático que deve ser feita no final do período da estação da cheia (CONAMA, 2006).

Em 2008 foi realizada a última modificação da legislação brasileira referente a licenciamento ambiental, pela Resolução 402/08 do CONAMA que modificou o texto dos artigos 11 e 12 da Resolução 355/03 estabelecendo a data de dezembro de 2010 para os órgãos competentes estabelecerem critérios para adequação de cemitérios e formalização de plano de encerramento de atividade (CONAMA, 2008).

DESENVOLVIMENTO OU MATERIAL E MÉTODOS OU PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Caracterização do estudo

Este estudo se caracterizou por ser de cunho bibliográfico que segundo Moresi, relata que:

“Pesquisa bibliográfica é o estudo sistematizado desenvolvido com base em material publicado em livros, revistas, jornais, redes eletrônicas, isto é, material acessível ao público em geral. O material publicado pode ser fonte primária ou secundária”. (MORESI, 2003).

2.2 Plano de coleta de dados

O presente trabalho foi realizado obtendo dados de bases de literatura para organizar uma revisão de literatura sobre os principais aspectos sobre contaminação de solos de cemitérios.

Por se tratar de um levantamento de dados de literatura foram pesquisadas referências anteriores e também, atuais sobre o assunto, sendo que os artigos consultados de periódicos disponíveis no Google Acadêmico, em sites de busca como Periódicos Capes, *Science Direct*, *Scirus*, *Scielo*, entre outros e livros do acervo da Rede de Bibliotecas da Universidade de Passo Fundo.

Inicialmente, foi realizado um levantamento prévio, como forma de selecionamento publicações com data posterior a 1960. Após foi realizada leitura, fichamento e avaliação das referências mais relevantes sobre o assunto, destacando-se os seguintes aspectos:

- Possíveis contaminantes inorgânicos gerados na putrefação dos cadáveres;
- Comparar os parâmetros físico-químicos do solo e das águas subterrâneas próximas a cemitérios relacionados aos valores de referência;

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Estudos realizados por Kemerich *et al.* em 2013, no cemitério municipal de Seberi, noroeste

do estado do Rio Grande do Sul constataram alteração das condições químicas do solo em função das atividades cemiteriais. O estudo feito através de análises de amostras de solo por Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, do modelo Shimadzu EDX-720. A amostras do solo do cemitério foram coletadas em 10 pontos, e em cada ponto foi retirada uma cota a cada 50 cm de profundidade, iniciando-se com a amostra superficial em 0 cm até a profundidade de 300 cm, totalizado 7 amostras por ponto. de amostras. A tradagem para coleta das amostras foi realizada em função da topografia existente no terreno e do fluxo preferencial de água superficial como mostrado na Figura 4.

Os resultados obtidos para o elemento alumínio mostraram grande relação com a cota topográfica e com a atividade de sepultamento como pode ser observado nas concentrações mostradas na Gráfico 1.

Resultados para íons de cálcio mostram maiores concentrações deste elemento ocorreram nas amostras superficiais, exceto no P9 em que a concentração máxima encontrada foi entre 0 e 50 cm. Os menores valores estão abaixo de 200 cm de profundidade. O Gráfico 2 mostra a dispersão entre pontos e profundidades.

Como pode ser observado, as maiores concentrações deste elemento ocorreram o no ponto P10, evidenciando a relação da concentração de cálcio com a cota topográfica do terreno, já em relação as profundidades, os maiores valores encontraram-se em 100 cm. (KEMERICH *et al.*, 2013).

Estudos realizados cemitério municipal do Boqueirão, Curitiba (Paraná), utilizando espectrofotometria de absorção atômica para quantificação de íons de metais potencialmente tóxicos (Cr, Cu, Zn, Pb e Ni), Tabela 1. Os teores totais dos metais analisados ficaram abaixo dos valores orientadores de Prevenção (VP) estabelecidos pela Cetesb (2005) e Resolução Conama nº 420/2009 (BRASIL, 2009), que é a concentração acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Entretanto, alguns teores ficaram acima dos valores de Referência de Qualidade (VRQ), que é a concentração que define um solo como “limpo”. Isto ocorreu para Ni, Pb e Zn (BARROS *et al.*, 2012).E considerando os teores encontrados por Pires (2004) nos solos, sob condições naturais, originados do mesmo

material de origem, na Região Metropolitana de Curitiba, estes foram muito inferiores aos encontrados pelos estudos de Barros et al, 2012. Tais valores poderiam ser um indicativo da contribuição do cemitério para chumbo e zinco. De acordo com Silva (1999), a origem dos metais pesados nos cemitérios está relacionada aos materiais usados na confecção de caixões, tintas e alças, processos de embalsamento, e ainda, dos próprios corpos em decomposição.

Segundo Tonissi (1999), a fração biodisponível dos metais é a responsável pela contaminação de organismos bentônicos e da coluna d'água. Devido a isso, por ser a fração trocável prontamente disponível aos organismos do solo e da água.

A concentração de metais trocáveis foi baixa, principalmente se comparada com o VRQ da Cetesb, sendo inclusive não detectada pelo método analítico (EAA). A grande diferença entre os teores totais e trocáveis deve-se a formas mais estáveis dos metais, preferencialmente, nas formas estruturais e adsorvidos especificamente (formação de complexo de esfera interna) (BARROS et al., 2012).

Ressaltou-se a eficiência do calçamento como barreira física para a infiltração de necrochorume no solo. Entretanto, deve-se atentar-se para a qualidade das águas superficiais que escoam até as redes de drenagem (BARROS et al., 2012).

Resultados de estudos realizados no solo do cemitério de São José na cidade de Ituiutaba – MG, Tabela 2, demonstram que para matéria orgânica e íons Zn^{2+} após a profundidade inicial, ocorre um aumento de valores, provavelmente em função de contaminações provenientes das sepulturas presentes.

Estudos realizados no cemitério do Campo Santo, em Salvador-Bahia, através da análise das águas dos poços artesianos locais seguindo metodologia *Standard methods of examination of water and waste water* (do inglês Métodos padrão de exame de água e águas residuais) demonstraram que no período seco da região os parâmetros avaliados, em nove pontos foram: pH (potencial hidrogeniônico), cor aparente e turbidez, de acordo com a Tabela 3, estavam em desacordo com as normas nacionais. (SANTOS, MORAES, NASCIMENTO, 2015).

As Tabelas 4 e 5 demonstram os resultados do bioensaio de toxicidade aguda com

oligochaetas considerando a concentração de solo de cemitério, rural e urbano, realizado em Santa Maria-RS, evidenciando alterações provenientes das atividades realizadas no cemitério (FRANCISCANO et al., 2016).

CONCLUSÕES:

Através dessa pesquisa pode-se observar que devido à complexidade do solo, em função da heterogeneidade de seus componentes e do sistema de triplo estado de agregação, sólido-líquido-gasoso, apresenta grande variedade interações, exposto isso a qualificação de um solo como apto para suportar as atividades cemiteriais com segurança a possíveis contaminações oriundas de sinistros destas, é muito particular em cada caso, sendo a fração de argila importante fator em virtude de sua capacidade de adsorção de íons de metais, devido sua área de superfície elevada em comparação as demais partículas do solo e por apresentarem grupos nucleofílicos capazes de interagir com espécies de carga positiva.

REFERÊNCIAS:

1. Aries, p. O homem perante a morte. Lisboa, publicações. Europa américa. Vol. 2 1977.
2. Bacigalupo, rosiane. Cemitérios: fontes potenciais de impactos ambientais. Disponível em: <<http://www.epublicacoes.uerj.br/index.php/niesbf/article/view/4461/3264>> acesso em: 14 de abr. 2015.
3. Barros, yara jurema et. Al. Mineralógica de solos do cemitério municipal de santa cândida, curitiba (pr) <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v32n4/a41v32n4.pdf>>. Acesso em: 14 de março de 2012
4. Bayard, j.p. *le sens cache del rites mortuaires*. França, edition dangle. 1993.

5. Bayard, jean-pierre. *Sentido oculto dos ritos funerários: morrer é morrer?*São paulo: paulus, 1996
6. Bennet, r.j., breen, c.m. the aluminium signal: new dimensions to mechanisms of aluminium tolerance. *Plant and soil, netherlands*, v.134, p.153- 66, 1991.
7. Bohnen, h. Acidez e calagem. In: gianello, c., bissani, c.a., tedesco, **princípios de fertilidade de solo**. Porto alegre: dep. De solos. Fac. De agronomia. Ufrgs, 1995. P.51-76.
8. Bouwer, h. *Groundwater hydrology*. New york: mcgraw-hill, 1978. 375p.
9. Campos a. Avaliação do potencial de poluição dos solos e nas águas subterrâneas decorrente da atividade cemiterial. São paulo; 2007.
10. Conselho nacional do meio ambiente – conama. **Resolução nº 368, de 3 de abr. De 2003**.dispõe sobre o licenciamento ambiental de cemitérios. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res03/res33503.xml>>acesso em: 18 de ago. 2015.
11. Conselho nacional do meio ambiente-conama. Resolução nº 335,
12. Conselho nacional do meio ambiente-conama. Resolução nº 368, de 17 de nov. De 2008. Dispõe sobre o licenciamento ambiental de cemitérios. Disponível em:<http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/conama_res_cons_2008_402.pdf> acesso: 2 de set. 2015.
13. Conselho nacional do meio ambiente-conama. Resolução nº 368, de 29 de mar. De 2003. Dispõe sobre o licenciamento ambiental de cemitérios. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/conama_res_cons_2003_335.pdf>. Acesso em : 2 de set 2015.
14. Costa, joaquim b. Da. Caracterização e constituição do solo. 7. Ed. Lisboa: fundação calouste gulbenkian, 2004.
15. De 3 de abril de 2003. Dispõe sobre o licenciamento ambiental de cemitérios. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/conama_res_cons_2003_335.pdf>. Acesso em : 2 de set 2015.
16. Delhaize, e., ryan p.r. aluminum toxicity and tolerance in plants. **Plant physiology**, minneapolis, v.107, p.315-321, 1995.
17. Dias, v. M. L. Notícia histórica da inumação. Portugal, editora coimbra. 1963.
18. Fargette-vissière, séverine. Os animados cemitérios medievais. *História viva*. 67 ed, p. 48-52, maio, 2009
19. Echart, cinara lima; cavalli-molina, suzana. Fitotoxicidade do alumínio: efeitos, mecanismo de tolerância e seu controle genético. *Ciência rural, santa maria-rs*, v. 31, n. 3, p.531-541, dez. 2001. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cr/v31n3/a30v31n3.pdf>>. Acesso em: 21 mar. 2016
20. Gandolfo, o.c.b. um estudo do imageamento geoelétrico na investigação rasa. São paulo, 2007. 215 p. Tese (doutorado em geociências) – instituto de geociências, universidade de são paulo
21. Grajetzki, wolfram. *Burial customs in ancient egypt: life in death for the rich and poor*. Norfolk: gerald duckworth and co., ltd. 2003.
22. Hang, a. Molecular aspects of aluminum toxicity. **Crc critical**

- reviews in plant sciences**, boca raton, v.1, p.345-373, 1984.
23. Kemerich, pedro daniel da cunha. Et. Al. Potencial de contaminação do solo em cemitério na cidade de seberi – rs. Disponível em: <<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs2.2.2/index.php/cienciaenatura/article/view/12566>>. Acesso em: 18 ago. 2015.
 24. Kemerich, pedro daniel da cunha. Et. Al. Valores anômalos de metais pesados em solo de cemitério. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=92823615012>>. Acesso em: 18 ago. 2015.
 25. Kinraide, t.b. identity of the rhizotoxic aluminum species. **Plant and soil**, netherlands, v.134, p.167-178, 1991.
 26. Kramer, p. J.; boyer, j. S. Water relations of plants and soils. Academic press: 1995. 495p.
 27. Lazof, d.b., goldsmith, j.g., rufty, t.m., et al. Rapid uptake of aluminum into cells of intact soybean root tips. A microanalytical study using secondary ion mass spectrometry. **Plant physiology**, minneapolis, v.106, p.1107-1114, 1994.
 28. Martin, r.b. bioinorganic chemistry of aluminum. In: sigel, h., sigel, a. (eds.). Metal ions in biological systems, v.24, aluminum and its role in biology. New york : marcel dekker, 1988. P.1-57.
 29. Masterton, w., slowinski, e.j. e stanitski, c.l. princípios de química. 6a . Ed. Rio de janeiro: ltc editora, 1990.
 30. Matsumoto, h., hirasawa, f., torikai, h., et al. Localization of absorbed aluminium in pea root and its binding to nucleic acid. **Plant cell physiology**, yoto, .17, p.627-631, 1976.
 31. Melo, vander de Freitas; alleoni, luís reynaldo ferracciú. (ed) química e mineralogia: parte i – conceitos básicos. Viçosa, mg: sociedade brasileira de ciências do solo, 2009.
 32. Mumford, lewis. *A cidade na história: suas origens, transformações e perspectivas*. Trad.: neil r. Da silva. 4 ed. São paulo: martins fontes, 1998
 33. [Php/gesta/article/viewarticle/12456](http://gesta/article/viewarticle/12456)>.
 34. Rao, i.m., zeigler, r.s., vera, r., **et al.** Selection and breeding for acid-soil tolerance in crop. **Bioscience**, washington, v.43, n.7, p.454-465, 1993.
 35. Reis, João José. *A morte é uma festa: ritos fúnebres e revolta popular no Brasil do século XIX*. São paulo: companhia das letras, 1991
 36. Santos, aline gomes da silva dos; Moraes, Luis Roberto Santos; Nascimento, Sérgio Augusto de Moraes. Qualidade da água subterrânea e necrochorume no entorno do cemitério do campo santo em Salvador/Ba. Disponível em <<http://www.portalseer.ufba.br/index>>.
 37. Silva, Robson Willians da Costa; Malagutti Filho, Walter. Emprego do imageamento elétrico no estudo da contaminação por cemitérios. **Geociênc. (São Paulo)**, São Paulo, v. 29, n. 3, 2010 . Disponível em <http://papegeo.igc.usp.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=s0101-90822010000300006&lng=pt&nrm=iso>. Acessos em 22 out. 2015.
 38. Silva, Robson Willians da Costa; Malagutti, Walter; Moreira, César Augusto. Emprego do método da eletrorresistividade no estudo da contaminação subterrânea do cemitério municipal de Vila Rezende, Piracicaba – sp. Disponível em:

<<http://www.scielo.br/pdf/rbg/v27n3/a07v27n3.pdf>>. Acesso em: 15 de jun. 2015.

39. Silva, Valéria T. Da, *et al.* Um olhar sobre as necrópoles e seus impactos ambientais. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0cb4qfjaaahukewjiutxmrphahxhgzakhagdbmm&url=http%3a%2f%2fwww.anppas.org.br%2f encontro_anual%2fencontro3%2farquivos%2fta55905032006212429.doc&ei=yhhtvci2lmedwgsoh5iybg&usg=afqjcnhj_nn7exwxnelj2pm_6avk36l4g&sig2>

=2e7oakxgliaqygxsi2zmsg>. Acesso em: 18 de ago. 2015.

40. Streck, Edemar Valdir, *et al.* Solos do Rio Grande do Sul. 2.ed. Porto Alegre: Emater/RS, 2008.
41. Silva, José de Ribamar. Perfil de solo. Rio Branco: Universidade Federal do Acre, 2001. 20 p. Disponível em: <<http://www.ufac.br/portal/programas-de-bolsas-estudantis/programa-de-educacao-tutorial-pet/grupos-pet/pet-agronomia-1/apoio-didatico/genese-e-morfologia-do-solo/unidade5-b-perfil-de-solo>>. Acesso em: 11 jun. 2016.

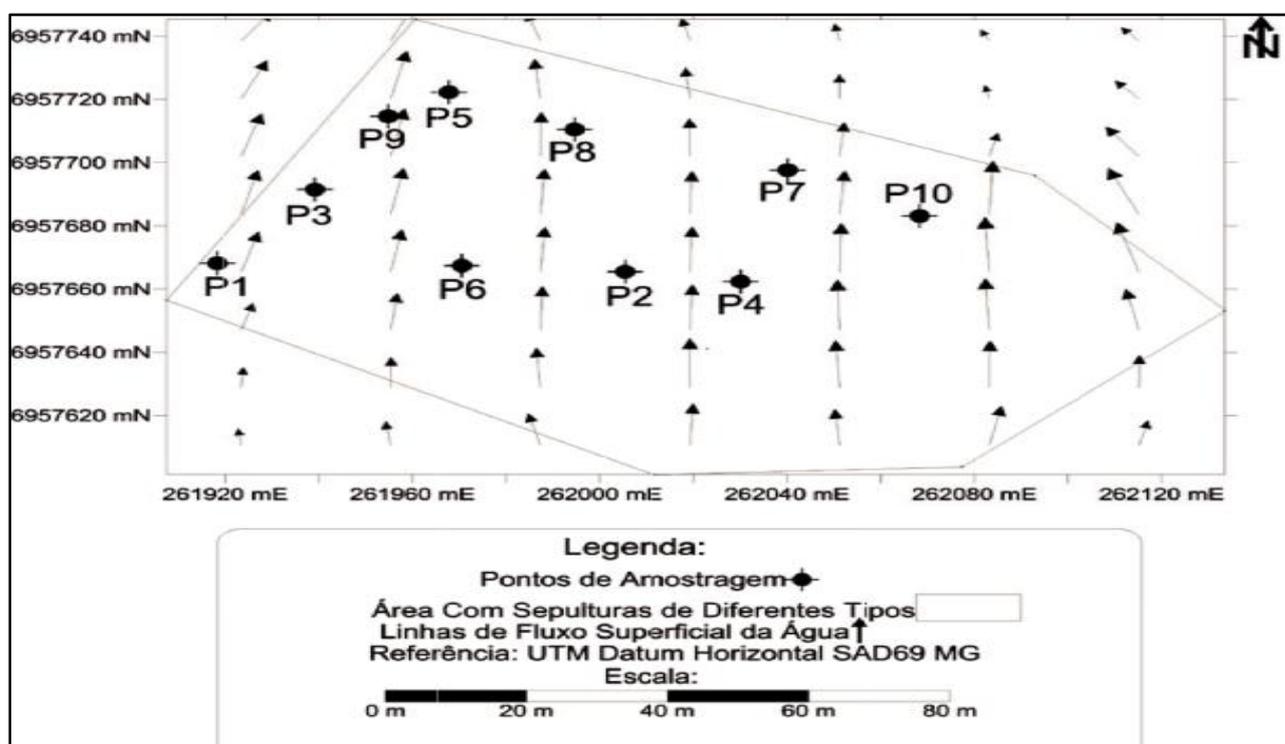


Figura 4: Representação dos locais de amostragem em função de cota topográfica.

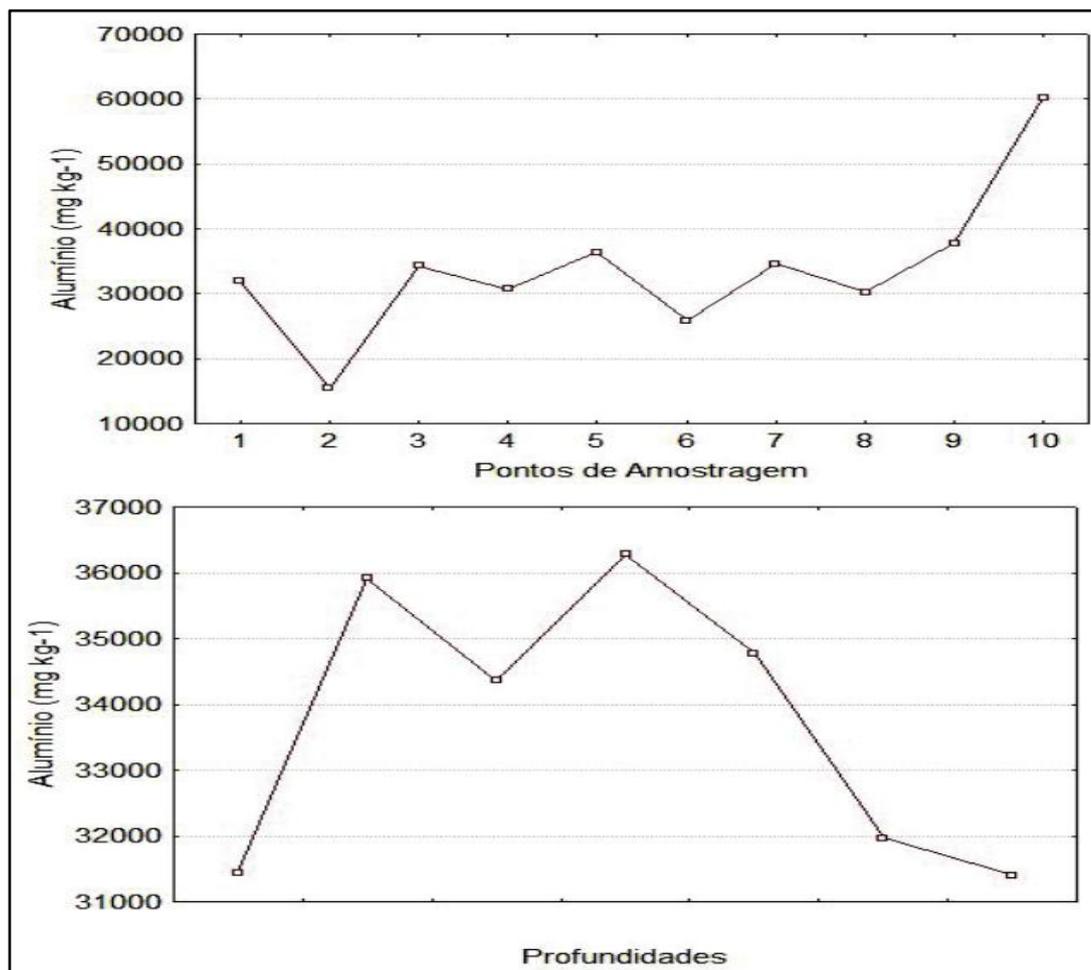


Gráfico 1: Concentração de íons de Al^{3+} nos diferentes pontos (a) e em diferentes profundidades (b).

Fonte: (KEMERICH *et al.*, 2013)

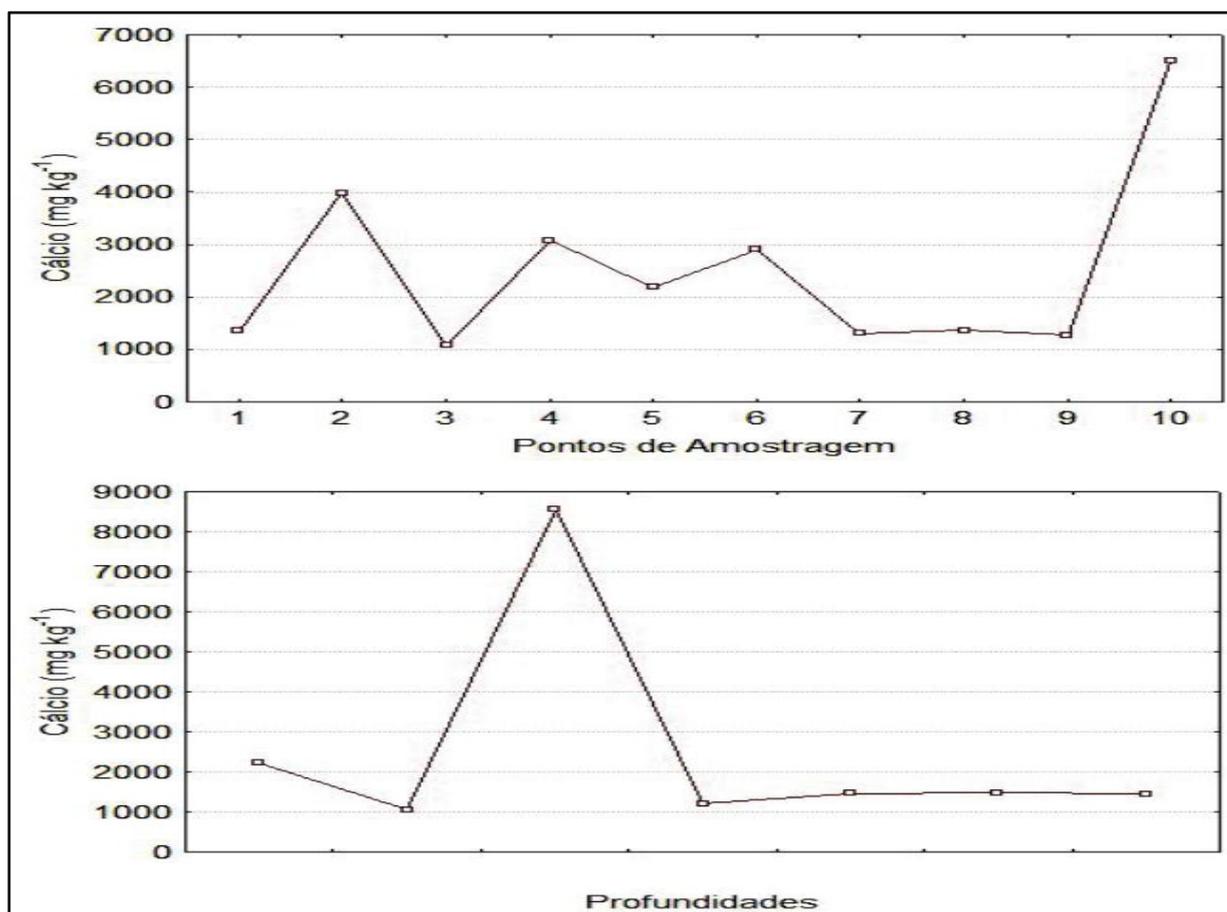


Gráfico 2: Concentração de íons de Ca^{2+} nos diferentes pontos (a) e em diferentes profundidades (b).

Fonte:(KEMERICH *et al.*, 2013)

Tabela 1: Concentrações de íons de metais potencialmente tóxicos em mg.kg^{-1} .

Pontos	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	18,9	48,1	41,3	110,6	234,3
2	27,8	44,8	28,6	86,8	193,8
3	16,3	38,1	33,4	73,9	190,9
4	20,7	44,8	32,5	78,9	178
5	15	43,9	38,4	64,4	100,8
6	17,8	34,1	30,6	55,5	119,5

Fonte: (BARROS *et al.*, 2012).

Tabela 2: Níveis de íons Cu, Zn e MO

Profundi-dade (m)	Cu ²⁺ (mg.kg ⁻¹)	Zn ²⁺ (mg.kg ⁻¹)	MO (mg.kg ⁻¹)
0,2	3,40	23,30	4,00
0,7	7,90	0,30	1,48
1,0	2,60	0,60	1,80
2,0	3,40	0,80	1,91

Fonte: (PEREIRA, 2014)

Tabela 2: Parâmetros avaliados em águas de poços artesianos

	I	II	III	IV
Turbidez	0,02	0,02	5,00	0,02
pH.	5,42	5,37	5,80	5,74
Cor aparente	0,00	0,00	0,00	0,00
	V	VI	VII	VIII
Turbidez	0,02	0,02	0,02	0,02
pH.	5,63	5,49	5,99	6,01
Cor aparente	0,00	0,00	0,00	0,00

Fonte: (SANTOS, MORAES, NASCIMENTO, 2015).

Tabela 3: Bioensaio de toxicidade com 30 oligochaetas expostas a diferentes concentrações de solo de cemitério rural.

Grupo	Conc. Solo cemitério (g.kg ⁻¹)	Número de mortos
0	0	0
1	500	23
2	750	28
3	1000	30

Fonte: (FRANCISCANO *et al.*, 2016).



INSTRUCTIONS FOR AUTHORS



We ask authors to always visit the online instructions for use of the latest instructions available. Manuscripts must be submitted using the template available on the Journal's website.

Preparation of Manuscripts

1. Preparation of Manuscripts
2. The first page of the material
3. The main text part of the material
4. Guide lines for References
5. Figures
6. Tables
7. Mathematical expressions
8. Supplementary material

1. Preparation of Manuscripts ([template](#))

Please, observe the following points in preparing manuscripts. Papers not conforming closely to these instructions may be returned to their authors for appropriate revision or may be delayed in the review process.

Readability: Manuscripts should be written in clear, concise and grammatically correct English (British or American English throughout). The editors can not undertake wholesale revisions of poorly written papers. Every paper must be free of unnecessary jargon and clearly readable by any specialist of the related field. The abstract should be written in an explanatory style that will be comprehensible also to readers who are not experts in the subject matter.

General format: The complete paper has to be written preferably in Rich Text Format either in a MS-Word (Ms-Word 2003 or MS-Word 2007) or in a Br.Office (.odt) compatible file. Page size: A4, margins: 2 cm on each side, line spacing: single, font type: Arial. Please leave headers and footers unchanged, since it should be filled by the editors. Please check guidelines for an accurate information based on all different categories (review articles, technical notes, etc.) available. A single file of the whole manuscript should then be submitted through [TQJ's email](#). The Journal no longer accepts submissions in any other form.

The order of the material should be as follows: Title, Author(s), Abstract, Keywords, Main text (Introduction, Review of Literature, Definitions (if any), Materials and Methods, Results, Discussion), Acknowledgements (if any), References, Appendix (if any). This structure of the main text is not obligatory, but the paper must be logically presented. Footnotes should be avoided. The main text must be written with font size 11, justify. Within each main section, three levels of subheadings are available and the titles must be with bold, bold and italic, italic respectively.

The manuscript should contain the whole text, figures, tables and explanations according to the followings (we suggest using the [template](#) file):

2. The first page of the material should be as follows:

Title: (both in Portuguese and English. The editors can provide the title in Portuguese for those who Portuguese is not the first language). Should be brief and informative. The title should reflect the most important aspects of the article, in a preferably concise form of not more than 100 characters and spaces. Font size 12, capital letters, center alignment.

By-line: Names (size 12, small capital) of the authors. No inclusion of scientific titles is necessary. In case of two or more authors, place their names in the same row, separate them with a semicolon (;) and please indicate the corresponding author with * in superscript. The corresponding author should be the one submitting the article on line and an e-mail given (only one e-mail) below the addresses of all authors. Authors from different institutions must be labelled with numbers in superscript after the names. Addresses of the authors, phone and fax number should be also given (size 10). Authors should be grouped by address.

Abstract: (both in Portuguese and English. The editors can provide the translation of the abstract to Portuguese for those who Portuguese is not the first language). Required for all manuscripts in which the problem, the principal results and conclusions are summarized. The abstract must be self-explanatory, preferably typed in one paragraph and limited to max. 200 words. It should not contain formulas, references or abbreviations. The word ABSTRACT should be written in capital letters, arial, size 12, bold, left alignment. The abstract should be written font arial, size 10, justify.

Keywords: (both in Portuguese and English. The editors can provide the keywords in Portuguese for those who Portuguese is not the first language). Keywords should not exceed five, not including items appearing in the title. The keywords should be supplied indicating the scope of the paper. Size 10, italic, justify, only the word Keywords must be bold, left alignment.

Authors should include Abbreviations and Nomenclature listings when necessary.

3. The main text part of the material should be as follows:

The words Introduction, Materials and Methods, Results and Discussion, Conclusion, Acknowledgements and References must be written in capital letters, arial, font size 12, left alignment, bold.

Introduction: The introduction must clearly state the problem, the reason for doing the work, the hypotheses or theoretical predictions under consideration and the essential background. It should not contain equations or mathematical notation. A brief survey of the relevant literature, so that a non-specialist reader could understand the significance of the presented results.

Materials and Methods: Provide sufficient details to permit repetition of the experimental work. The technical description of methods should be given when such methods are new.

Results and Discussion: Results should be presented concisely. Also, point out the significance of the results, and place the results in the context of other work and theoretical background.

Conclusion: Summarize the data discussed in the Results and Discussion showing the relevance of the work and how different it is from others researches. Also, point out the benefits and improvements that can be observed in order to develop new scientific standards that can change something in the related field.

Acknowledgements: (if any) These should be placed in a separate paragraph at the end of the text, immediately before the list of references. It may include funding information too.

References: In the text references should be cited in Harvard style (Author, year). Alternatively, the author's surname may be integrated into the text, followed by the year of publication in

parentheses. Cite only essential resources, avoid citing unpublished material. References to papers "in press" must mean that the article has been accepted for publication. At the end of the paper list references alphabetically by the last name of the first author. Please, list only those references that are cited in the text and prepare this list as an automatically numbered list. The word References with size 12, bold, capital letters, left alignment.

4. Guide lines for References

Journals

Journal abbreviations should be used, as defined by the Chemical Abstracts Service Source Index (see <http://www.cas.org/sent.html>). If the official short form can not be determined and it is not obvious how to abbreviate the title, the full journal title should be given.

1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; *J. Indian Chem. Soc.* **1990**, 67, 518.

If the journal can not be easily accessed, its Chemical Abstracts number should be given, as follows:

2. Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol.* **1976**, 19, 708. (CA 85:78051s).

If the article has a DOI number but its complete reference is not given, the DOI number should be cited as follows:

3. Vidotti, M.; Silva, M. R.; Salvador, R. P.; de Torresi, S. I. C.; Dall'Antonia, L. H.; *Electrochimica Acta* (2007), doi:10.1016/j.electacta.2007.11.029.

It is recommended to give composite references instead of a list of separate references. The style of composite references is as follows:

4. Varela, H.; Torresi, R. M.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 665; Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, 7, 123; Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 473.

Patents

Patents should be identified as follows (if possible, the Chemical Abstracts number should be given in parentheses):

5. Hashiba, I.; Ando, Y.; Kawakami, I.; Sakota, R.; Nagano, K.; Mori, T.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79 73,771* **1979**. (CA 91:P193174v)

6. Kadin, S.B.; *US pat. 4,730,004* **1988**. (CA 110:P23729y)

7. Eberlin, M. N.; Mendes, M. A.; Sparrapan, R.; Kotiaho, T. *Br PI 9.604.468-3*, **1999**.

Books

with editors

8. Regitz, M. *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1990, cap. 2.

without editors

9. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, 1988.

Computer programs (software)

10. Sheldrick, G. M.; *SHELXL-93; Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1993.

Theses

11. Velandia, J. R.; *PhD thesis*, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Brazil, 1997.

Presentations at meetings

12. Ferreira, A. B; Brito, S. L.; Abstracts, *20th Annual Meeting of the Brazilian Chemical Society*, Poços de Caldas, Brazil, 1998.

Internet pages

13. <http://www.s bq.org.br/jbcs>, accessed June 2001.

Unpublished material

For articles accepted for publication: Magalhães, U. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, in press.

For articles submitted but not yet accepted: Magalhães, U. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, submitted.

For unpublished articles or personal communications: Magalhães, U. H.; unpublished or Magalhães, U. H.; personal communication.

Unpublished results must only be cited with explicit permission from those who obtained them.

Whenever possible, authors should follow IUPAC recommendations (for all papers using chemical nomenclature) and use the International System of Units.

5. Figures:

The number of figures (including graphs, diagrams, etc.) should not exceed 10 and should be submitted either in JPG or PNG formats. All photographs, graphs and diagrams should be numbered consecutively (e.g. Figure 1) in the order in which they are referred in the text. Caption must appear below the figure (size 11, bold, italic) and should be sufficiently detailed to enable to understand apart from the text. Explanation of lettering and symbols should be given also in the caption and only exceptionally in the figures. Figures should be of good quality and preferably in black and white. (Color figures will appear in the downloadable files, but all papers will be printed in black and white.) Scanned figures should be at a resolution of 800 dpi/bitmap for line graphs. Diagrams containing chemical structures should be of high graphical quality and always be of the same size, so that they can be uniformly reduced. Figures should have a maximum width of one Journal column (8.5 cm) to be inserted on body of the text so that they can be applied to the standards of the Journal. If the figures exceed 8.5 cm, they will be placed at the end of the article. In addition, authors may be requested to submit each figure also as an image file in one of the following formats: jpg or png. For figures, graphs, diagrams, tables, etc., identical to material already published in the literature, authors should seek permission for publication from the companies or scientific societies holding the copyrights and send it to the editors of TQ along with the final form of the manuscript.

6. Tables:

Tables should be self-explanatory. They should be mentioned in the text, numbered consecutively (e.g. Table 1) and accompanied by title at the top (size 11, bold, italic). Please insert all the tables in the text, do not enclose huge tables which can not be fit within the page margins.

7. Mathematical expressions:

In general, minimize unusual typographical requirements, use solidus, built-up fractions. Avoid lengthy equations that will take several lines (possibly by defining terms of the equation in separate displays). For drawing equations please use the Equation Editor of Word, if possible. Make subscripts and superscripts clear. Display only those mathematical expressions that must be numbered for later reference or that need to be emphasized. Number displayed equations consecutively throughout the paper. The numbers should be placed in parentheses to the right of the equation e.g. (Eq. 1).

Supplementary material:

Any Supplementary material (extra figures, tables, diagrams, etc.) should be placed at the end of the manuscript and clearly indicated as such. A single .PDF - document, including the supplementary material, should be submitted.

Editors, at any time of the editing process, may ask authors to split off part of the manuscript, presenting it as supplementary material.

TRUSTED PARTNER

TRANSLATE ALL ON academicpapers.org

«I recommend Academic Papers for complex translations services»
Dr. De Boni. Editor



Expert contact:
Yulia Samoilova
editor3@academicpapers.org

Russia, Saint-Petersburg
Bassel'naya st. 33 room 1
Skype: academic.paper

For authors and customers:
Info@academicpapers.org

For translators and editors:
translate@academicpapers.org

INVITATION

Visit our Facebook page at <https://www.facebook.com/tchequimica>.