

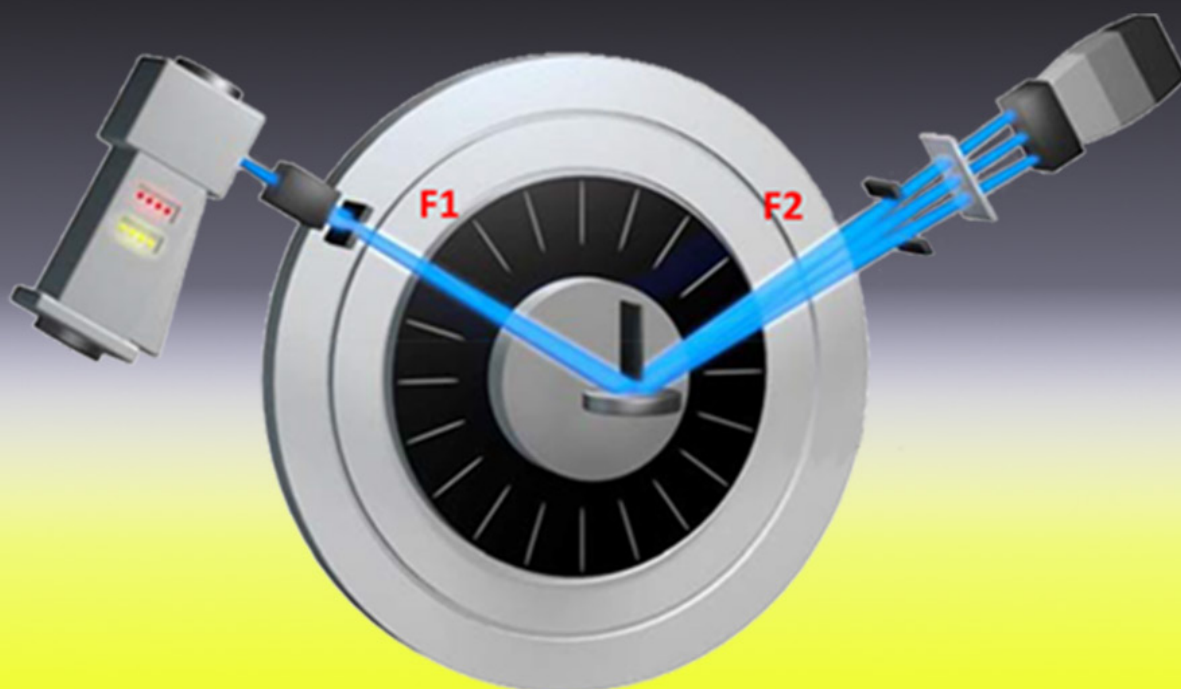
REVISTA **Processos Químicos**

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange

Ano 14
nº 27
Jan/Jun
2020

www.rpqsenai.org.br

Difração dos Raios X e Estrutura Cristalina de Materiais



ISSN 1981-8521

REVISTA **Processos Químicos**

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange



Goiânia, v.14, n.27, ano14, jan/jun 2020.

Sandro Mabel

Presidente do Conselho Regional do SENAI

Paulo Vargas

Diretor Regional do SENAI

Claudemir José Bonatto

Diretor de Educação e Tecnologia

Weysler Matuzinhos de Moura

Gerente de Educação Profissional

Misclay Marjorie Correia da Silva

Diretora da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Diego Freire Vieira

Supervisor Técnico

Kenia Francisca Barboza de Carvalho

Coordenadora da Área de Química

Corpo Editorial

Ademir João Camargo

Andre Luiz Simoes

Anselmo Eucana de Oliveira

Eurípedes de Almeida Ribeiro Júnior

Gilberto Lúcio Benedito Aquino

Guilherme Roberto de Oliveira

Hamilton Barbosa Napolitano

Kleber Carlos Mundim

Marcia Cibele Martins Castoldi

Maria Assima Bittar Gonçalves

Roberta Signini

Solemar Silva Oliveira

Valter Henrique Carvalho Silva

Revista Processos Químicos / SENAI.

Departamento Regional de Goiás - v.14,
n.27 (jan/jul 2020). Goiânia: SENAI/DR/
GO. Gerência de Educação Profissional /
Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto
Mange, 2020.
v.: il.

Semestral
Núcleo de Material Didático da Gerência
de Educação Profissional do SENAI/DR/GO
Capa e Diagramação: José Lázaro Cad Neto
Revisão Linguística: Fernanda Marques

ISSN 1981-8521

1. Educação Profissional - Periódicos. 2.
Processos Químicos.
I. SENAI. Departamento Regional de
Goiás

CDD - 540

Tiragem: 1.500 exemplares

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange
Av. Engenheiro Roberto Mange, nº 239
Bairro Jundiá - CEP 75113-630 - Anápolis-GO
Fone: (62) 3902-6200 - Fax: (62) 3902-6226
e-mail: revistapq.senai@sistefafieg.org.br

ARTIGOS CONVIDADOS

- 9 *Avaliando a Fertilidade do Solo com Imagens Digitais*
Pedro A. de O. Moraes, Diego M. de Souza, Beata E. Madari & Anselmo E. de Oliveira

- 17 *Estudo de Dinâmica Molecular da Reação do Intermediário Criegee CH_2OO com o NO_2 sob Efeito da Temperatura*
Rubem dos S. Pereira, Lauriane G. Santin, Flávio A. dos Santos & Solemar S. Oliveira

ARTIGOS GERAIS

- 29 *Aplicação de Métodos Combinados de Coagulação-Eletroquímico-Fotocatálise Solar para o Tratamento de Lixiviado do Aterro Sanitário de Catalão-GO*
Jordanna K. R. Aleixo, Larissa F. da Silva, Andreia D. Barbosa, Mayra S. de Oliveira & Leonardo S. Andrade

- 37 *Caracterização e Avaliação da Toxicidade de MP_{10} Presentes na Área Urbana de Catalão – GO Associados a Parâmetros Climatológicos*
Marcos E. G. do Carmo, Fernanda C. da C. Kunizaki, Nara L. da S. Sousa & Lincoln L. Romualdo

- 49 *Análise Energética, Exergética, Econômica e Ambiental (4E) de Sistema com Torre Solar Concentradora para Produção de Eletricidade em Diferentes Cenários*
Alex Vazzoler

- 59 *Avaliação do Potencial Adsorptivo da Palha de Café Frente a Íons Metálicos*
Maria D. A. Soares & Vanessa N. Alves

- 67 *Uso de TiO_2 Dopado com Íons Terras-raras para Revelar Impressão Digital Latente*
Yasmim R. C. P. Bernardes, Cristiano M. Barrado & Alberthmeiry T. de Figueiredo

73

A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais

Renato F. da Silva

83

Formação por Competências: A Experiência do Curso de Engenharia Química do SENAI CETIQT

André L. C. Simões, Cláudia de Abreu, Josie C. Barbosa, Letícia Q. Pereira, Marta C. Picardo & Tanise M. Flores

OPINIÃO

89

Quando a Epidemiologia Encontra a Moderna Fenomenologia de Cinética Química: Efeito das Estratégias de Controle de Difusão da Pandemia Causada pela COVID-19

Valter H. Carvalho-Silva

A difícil tarefa de manter o diálogo entre a academia e o setor produtivo é uma tarefa a que a Revista Processos Químicos (RPQ) se propôs e tem cumprido com êxito. A pesquisa pura é essencial, pois com ela é possível compreender melhor o que somos, por que somos e, pelas hipóteses, apresentar o que seremos. No entanto, um desafio moderno da ciência tem sido o de realizar ciência aplicada. No sentido amplo, poderia dizer ciência aplicada às nossas vidas e ao nosso trabalho. Não é dito, com isso, que é recente a proposta de se realizar Pesquisa Aplicada, mas que não são muitos os pesquisadores que se dedicam a este trabalho. Até porque o desafios aumentam, pois se busca uma solução específica, um resultado desejado e aplicável de imediato. Desde a sua primeira edição, a RPQ busca apresentar trabalhos de pesquisadores que estão à procura de soluções. Hoje, em sua edição nº 27 aborda "Desenvolvimento Tecnológico". O tema central não poderia ser mais apropriado ao momento do Sistema Indústria em Goiás, representado pelo Sistema Federação das Indústrias do Estado de Goiás (FIEG).

O Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) é uma das instituições do Sistema FIEG e busca auxiliar às empresas industriais quanto ao encontro de soluções tecnológicas. Este tem como parte de sua missão promover "a inovação e a transferência de tecnologias industriais" de modo a contribuir para "elevar a competitividade da indústria". É um trabalho contínuo. Há quase oitenta anos o SENAI trabalha muito bem a Educação Profissional. Há quatorze anos o Departamento Regional de Goiás, por meio da Faculdade SENAI Roberto Mange, em Anápolis, promove a RPQ, com temas que trazem ao público pesquisas que auxiliam na transferência de tecnologias industriais e que, por consequência, uma vez aplicadas, elevam a competitividade da Indústria.

Este é o caminho que trilhamos.

Weyssler Matuzinhos de Moura
Gerente de Educação Profissional do SENAI de Goiás

Avaliando a Fertilidade do Solo com Imagens Digitais

Pedro A. de O. Morais, Diego M. de Souza, Beata E. Madari
& Anselmo E. de Oliveira

Imagens digitais de 177 amostras de solo de três regiões do Brasil foram utilizadas para desenvolver uma metodologia de análise dos parâmetros de fertilidade do solo: carbono orgânico total e textura. As imagens, obtidas com um scanner de mesa, foram correlacionadas com os parâmetros experimentais de fertilidade por meio de calibração multivariada. LSSVMR apresentou os melhores resultados para estimar os teores de areia, argila e carbono orgânico. Em seguida, a classificação textural das amostras com imagens digitais apresentou 90,6% de concordância com o método convencional. A metodologia proposta por imagens digitais, além de determinar os parâmetros de fertilidade de forma simultânea e em poucos minutos, dispensa o uso de reagentes químicos. A aplicação desse método de química verde minimiza o risco de acidentes, preserva a amostra para análises futuras e abre caminho para implementação on line de análises de solo.

Palavras-chave: *textura; carbono orgânico; química verde.*

A set of 177 soil samples from three Brazilian regions were digitally scanned and its images were correlated to soil's fertility parameters using multivariate calibration methods. The LSSVMR presented the best sand, clay, and organic carbon content estimates. The textural classification using digital images matched 90.6%. The proposed method can determine sand, clay, and silt contents simultaneously in a few minutes. The method does not require the use of chemicals and it is in accordance with green chemistry lab analysis.

Keywords: *texture; organic carbon; green chemistry.*

Introdução

A textura e o carbono orgânico do solo (COS) são parâmetros essenciais na caracterização do solo, especialmente, para fins agrícolas. O COS compreende todos os compostos orgânicos presentes em restos de vegetais e animais independentes do estado de decomposição, assim como nos organismos vivos¹. Ele está relacionado a fatores do solo como o armazenamento hídrico², estrutura^{3,4}, disposição de nutrientes⁵ e cor^{6,7}. Já a textura, representa a distribuição das partículas físicas do solo com diâmetros de até 2 mm (i.e. argila, silte e areia)⁸ e está interligada aos processos no solo como a retenção de água⁹, teores de matéria orgânica¹⁰, disponibilidade de nutrientes¹¹ e a cor do solo^{6,12}.

A determinação do COS é realizada, geralmente, com os métodos titulométricos Walkley-Black¹³ e Mebius¹⁴. Nos dois casos, o carbono orgânico é convertido a CO_2 pela ação oxidante dos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em condições ácidas. Em seguida, determina-se o excesso de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por titulação com Fe(II) . Por fim, determina-se a quantidade de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que reagiu com o carbono orgânico, subtraindo do total de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ adicionado o excesso determinado na titulação. Por meio desse resultado, determina-se o teor de carbono orgânico total, i.e. COS, o qual pode ser convertido em teores de matéria orgânica do solo (MOS) por meio do fator de van Bemmelen¹⁵. Já a quantificação da textura do solo é realizada, de forma geral, pelo método da Pipeta⁸ com dispersões física e química da amostra de solo em meio aquoso básico. Em seguida, efetuam-se a separação e a determinação das partículas físicas.

Considerando o tempo gasto com o preparo de soluções e com a lavagem de vidrarias, estima-se, em um laboratório de análises de solo, cerca de 100 amostras/dia. Além disso, a análise de uma única amostra pelo método Walkley-Black consome 10 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1667 mol L^{-1} , 20 mL de H_2SO_4 P.A. e 10 mL de H_3PO_4 P.A. resultando 40 mL de resíduo sulfocrômico. Isso significa que a análise de 100 amostras/dia produz mais de 4 L de resíduo sulfocrômico. Vale ressaltar que os ácidos utilizados são oxidantes fortes e o cromo é um metal cancerígeno^{16,17}. Devido a essa alta

toxicidade, a legislação brasileira¹⁸ recomenda o descarte em aterro industrial, elevando o custo da análise.

Para a determinação da textura do solo, considerando todas as etapas da análise como preparo das soluções, limpeza e organização das vidrarias, pesagem das amostras e dispersões física e química, estimam-se cerca de 30 amostras/dia. E, ao final de cada ensaio, é gerado, por amostra, cerca de 1 L de resíduo. Esse resíduo é de caráter básico e necessita ser neutralizado antes do descarte.

Metodologias que empregam imagens possuem, de forma geral, baixo custo, alta eficiência e baixa geração de resíduos. Imagens digitais podem ser adquiridas por máquinas fotográficas, scanners e smartphones. Essas metodologias também são desenvolvidas para a agricultura, como na avaliação da qualidade de algodão¹⁹, mamona²⁰, girassol²¹ e café²², por exemplo. Imagens digitais também foram empregadas análises de solo para quantificar Cr(VI) ²³, Fe^{2+} , além de argila e areia²⁵.

Dessa forma, este estudo propõe um método para determinação da textura do solo e dos teores de carbono orgânico em amostras de solo por meio de imagens digitais obtidas utilizando um scanner de mesa. Além da quantificação simultânea dos parâmetros de fertilidade, o método desenvolvido não requer a utilização de reagentes químicos, e emprega equipamentos de baixo custo para a análise de imagens digitais de amostras de solo.

O trabalho apresenta o processo de amostragem, incluindo a obtenção das imagens digitais a partir das amostras de solo secas e peneiradas. Em seguida, as informações extraídas dessas imagens serão correlacionadas com os teores de COS, argila e areia, obtidos experimentalmente, utilizando três métodos de calibração: PLS, SPA-MLR e LSSVMR. Por fim, a classificação textural é apresentada.

Materiais e Métodos

AMOSTRAGEM

Neste estudo, 177 amostras de solo foram coletadas em três regiões do país: Norte, Nordeste e Centro-Oeste. Após a coleta, essas amostras de solo foram secas ao ar durante 48 horas, moídas, utilizando um moinho para solo tipo

martelo (Tecnal, TE-330) e peneiradas em malhas de 2 mm.

DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DO SOLO

A determinação do carbono orgânico do solo foi realizada utilizando o método Walkley-Black espectrofotométrico adaptação do método original¹³. Inicialmente, 4,0 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.167 mol L⁻¹ e 8,0 mL de H_2SO_4 P.A são adicionados em 0,2 g de amostra de solo. Após o resfriamento dessa mistura, adicionam-se 12 mL de água deionizada. Ao final de dois dias de decantação, 5 mL do sobrenadante são transferidos para uma cubeta cilíndrica de 16 mm de diâmetro para a determinação espectrofotométrica ($\lambda = 590$ nm).

DETERMINAÇÃO DA TEXTURA DO SOLO

A determinação da textura do solo foi realizada por meio do método da Pipeta: 10 mL de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹, 10 mL de hexametafosfato de sódio 1 mol L⁻¹ e 2 mL de peróxido de hidrogênio 9% são adicionados a 10 g de amostra de solo fina e seca. A mistura é colocada em um processador ultrassônico Hielscher UP400S (400W 24 kHz) para a dispersão física da amostra. Após essa dispersão da areia, a mistura é peneirada (malha 0,05 mm), secada em estufa e quantificada por pesagem. A mistura de solo que passou pela peneira, é transferida para uma proveta, completando-se o volume de 1,0 L com água destilada. Após homogeneização e decantação, coleta-se uma alíquota de 50 mL a uma profundidade de 5 cm, seguido de sua quantificação por gravimetria para quantificação da argila. O teor de silte é determinado de forma indireta, descontando 100% das porcentagens, em massa, de areia e argila. Em sequência, a determinação dos teores de argila, areia e silte, a classificação textural das amostras é feita utilizando o diagrama textural apresentado na Figura 1.

AQUISIÇÃO DAS IMAGENS DIGITAIS

Amostras de solo (20 g) secas ao ar e moídas em moinho foram colocadas em uma placa de Petri para registro das imagens em um scanner de mesa HP Scanjet G4050, Figura 2. Para cada amostra de solo, 3 imagens foram capturadas

no sistema de cor RGB (Red, Green, Blue), com resolução de 300 dpi e formato TIFF.

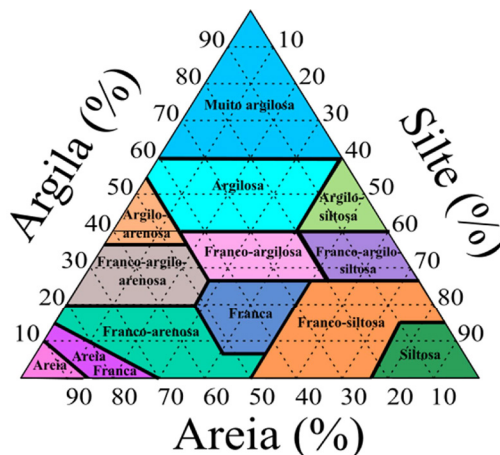


Figura 1. Diagrama triangular utilizado na classificação textural do solo.



Figura 2. Aquisição das imagens das amostras de solo utilizando Scanner

ANÁLISE DE IMAGENS

Para cada imagem digitalmente capturada, foi selecionada a região central que continha somente a imagem da amostra, denominada de região de interesse (ROI). Essa

ROI foi decomposta em três imagens monocromáticas referentes aos canais de cores R, G e B (Figura 3).

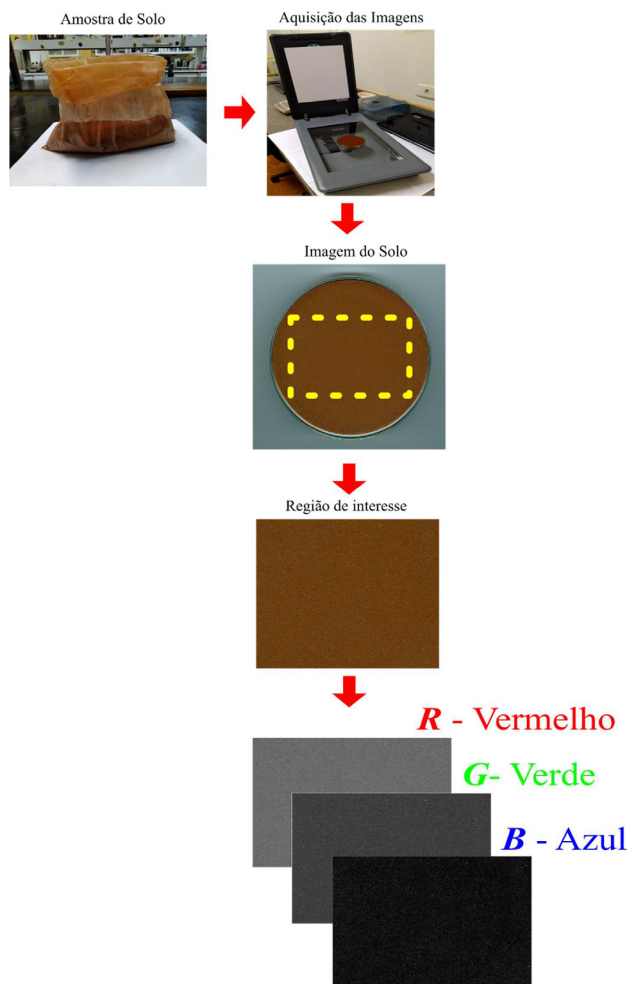


Figura 3. Primeiras etapas da análise de imagens

Em seguida, histogramas de ocorrência foram obtidos para as imagens monocromáticas. Um vetor com 768 variáveis (256 para cada canal/índice/intensidade de cor) foi gerado após justaposição dos histogramas. A Figura 4 ilustra esse processo. Por fim, histogramas médios para cada amostra, com base nas suas imagens em triplicatas, foram utilizados para construção da matriz de dados de imagens de solo (linha: amostra; coluna: índice de cor).

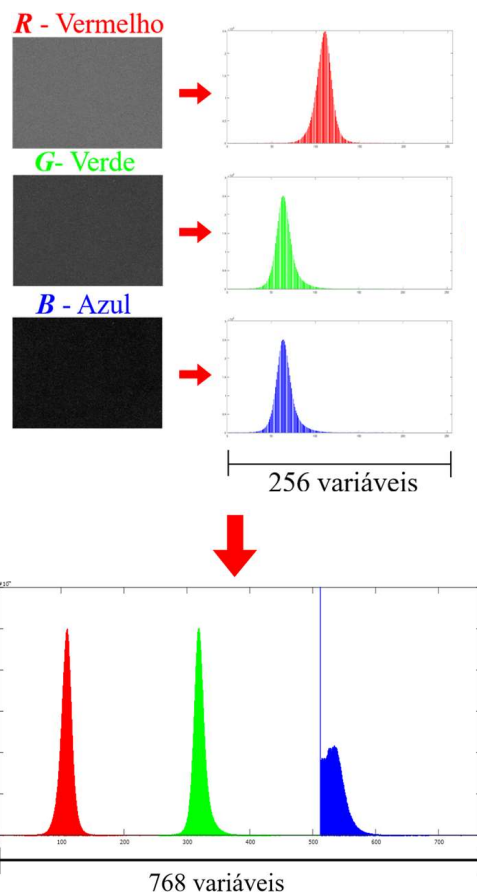


Figura 4. Esquema para obtenção dos histogramas de ocorrência

CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

Os dados de imagens de solo foram correlacionados com os teores de carbono orgânico, argila e areia determinados experimentalmente utilizando três métodos: regressão linear múltipla (MLR), regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e máquinas de vetor suporte por mínimos quadrados (LSSVM).

MLR, embora seja um método simples, apresenta algumas limitações como a utilização de toda informação presente na matriz de dados o que, muitas vezes, leva a inclusão de informação de pouca significância (ruído) no modelo. Além disso, a MLR não pode ser aplicada em

sistemas com mais variáveis do que amostras (matriz de dados não pode ser invertida e o sistema não apresentará solução). Para minimizar esses efeitos, o algoritmo das projeções sucessivas (SPA)^{26,27} foi empregado juntamente com MLR como ferramenta de seleção de variáveis.

O método PLS²⁸ realiza a decomposição tanto da matriz de dados de imagens do solo, quanto dos vetores contendo os teores de COS, areia e argila, em variáveis latentes (LVs). O número ideal de LVs pode ser determinado por meio da técnica de validação cruzada (CV).

A ferramenta LSSVM²⁹ foi desenvolvida a partir da máquina de vetor de suporte (SVM) e do método dos mínimos quadrados. Diferente da PLS, a LSSVM não realiza a decomposição dos dados, isto é, toda a informação é utilizada. Neste estudo, utilizou-se a função Kernel de base radial (RBF), uma função ao gaussiana, como função núcleo, além dos parâmetros σ^2 (largura da função gaussiana) e γ (constante de regularização). A definição desses parâmetros foi realizada por meio de uma superfície de resposta que relaciona σ^2 e γ com o erro médio quadrático da validação cruzada (RMSECV). Para a construção dos modelos de calibração multivariados, as amostras foram divididas em dois conjuntos: (i) calibração, contendo 124 amostras (70% do total) e (ii) validação contendo 53 amostras (30% do total), utilizando o algoritmo SPXY (*Sample set Partitioning based on joint x-y distances*)³⁰.

Em seguida, o modelo de calibração foi aplicado às amostras do conjunto de validação para determinar a robustez do modelo e sua capacidade de previsão, por meio dos seguintes parâmetros: raiz dos erros médios quadráticos de calibração (RMSEC) e previsão (RMSEP); erro padrão de previsão (SEP); e o desvio residual de previsão (RPD)^{31,32}. O RPD é uma figura de mérito que avalia as predições do modelo de calibração utilizando uma escala numérica, de tal forma que quanto maior o valor do RPD, melhor a capacidade preditiva do modelo^{31,33}.

Todos os cálculos foram realizados utilizando o software MATLAB R2014b, versão 8.4.0 (Mathworks, Natick, EUA) com os pacotes PLS Toolbox 8.1 (Eigenvector Research, EUA), LSSVMlab Toolbox versão 1.834 e SPA Toolbox³⁵.

Resultados e Discussões

A Figura 5 ilustra as etapas empregadas no método para estimar os teores de COS, argila e areia por meio da análise multivariada das imagens dos solos capturadas por um scanner de mesa. Em seguida, são apresentados os resultados para a quantificação do COS e a determinação da textura após a estimativa dos teores de areia, argila e silte.

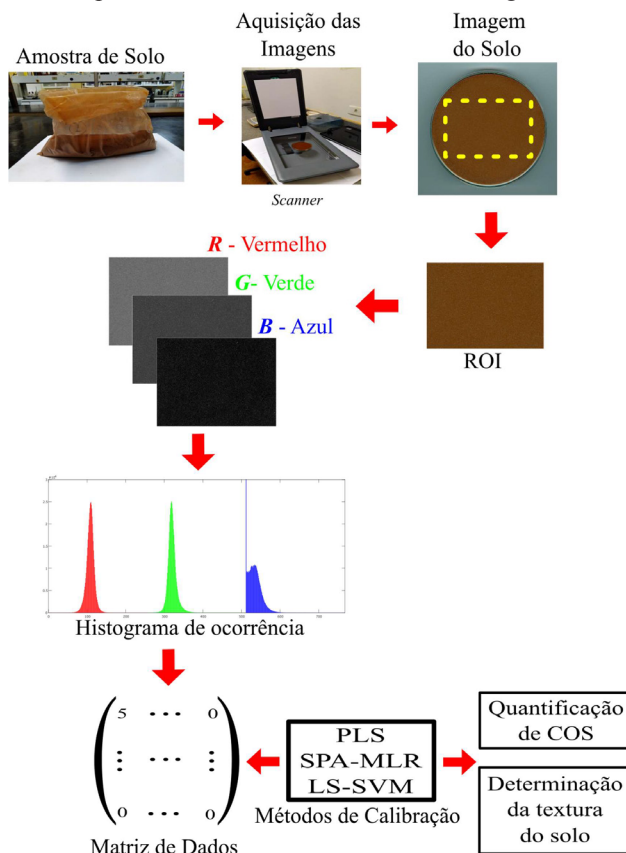


Figura 5. Esquema para análise de solo por meio de imagens digitais

QUANTIFICAÇÃO DE COS POR IMAGENS

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para os métodos PLSR, SPA-MLR e LSSVM na previsão dos teores de COS por meio de imagens digitais das amostras de solo. Os valores de RMSEP calculados para o método SPA-MLR e PLSR, Tabela 1, diferem significativamente (teste F, P=0,05), indicando que o PLSR apresenta resultados

melhores que SPA-MLR. No entanto, o RMSEP calculado para LSSVMR e significativamente inferior ao calculado para o método PLSR. Combinando essa informação ao valor de RPD obtido para LSSVMR ($> 3,0$, indicando que esse modelo de calibração apresenta excelente desempenho³⁶). Pode-se concluir que o método LSSVMR apresenta melhor desempenho para quantificação de COS em amostras de solo utilizando imagens em relação as metodologias PLSR e SPA-MLR.

Tabela 1. Parâmetros estatísticos da calibração e validação na quantificação de COS por imagens utilizando os métodos SPA-MLR, PLSR e LSSVMR.

Parâmetros	SPA-MLR	PLSR	LSSVMR
$r_{cal}^{2\ a}$	0,5145	0,7543	0,9499
RMSEC ^b	7,2	5,1	2,5
$r_{val}^{2\ c}$	0,6924	0,7679	0,9287
RMSEP ^d	5,7	4,5	2,9
Nº de Variáveis ^e	16	-	-
LV ^f	-	20	-
γ^g	-	-	12,907
$\sigma^2\ ^h$	-	-	249,156
RPD ⁱ	1,7	2,1	3,3

^aCoefficiente de correlação de Pearson ao quadrado para calibração; ^bRaiz do erro médio quadrático de calibração em g/kg; ^cCoefficiente de correlação de Pearson ao quadrado para validação; ^dRaiz do erro médio quadrático de validação em g/kg; ^eNúmero de variáveis selecionadas pelo método SPA; ^fLV = número de variáveis latentes; ^gParâmetro de regularização; ^hParâmetro Kernel; ⁱDesvio residual da predição em g/kg.

A determinação de COS com método Walkley-Black envolve várias etapas, como pesagem e decantação das amostras, resultando cerca de dois dias para emissão dos resultados. Ao final de cada análise, cerca de 30 mL de resíduo químico é gerado, em média. Em um dia de análise, para 100 amostras, cerca de 3 L desse resíduo são gerados e devem ser previamente tratados.

Percebe-se, assim, que o método proposto, baseado em imagens digitais, além de não utilizar reagentes químicos,

garantindo um ambiente de trabalho muito mais seguro, é mais rápido com emissão do resultado da análise em poucos minutos. Além disso, é um método não destrutivo, uma vez que o único resíduo gerado é a própria amostra de solo.

ANÁLISE TEXTURAL POR IMAGENS

A primeira parte da análise textural consiste na estimativa dos teores de areia e argila, por meio de imagens digitais, usando os três métodos de calibração multivariada estudados. Os parâmetros estatísticos calculados para avaliar o desempenho desses métodos são apresentados na Tabela 2.

De modo similar ao verificado para a determinação de COS por imagens digitais, Tabela 1, o RMSEP calculado para LSSVMR é estatisticamente menor que os calculados para SPA-MLR e PLSR (teste F, $P=0,05$). Não houve diferença estatística entre os RMSEPs determinados para os métodos SPA-MLR e PLSR. Valores de RPD superiores a 3,0 foram calculados para LSSMR. Esses resultados confirmar que LSSVMR apresenta melhor desempenho, também, para a previsão de argila e areia por imagens digitais.

Em seguida, a determinação dos teores de areia e argila por imagens, usando LSSVMR, o teor de silte é calculado subtraindo 100% da soma dos teores de areia e argila. Dessa forma, a classificação textural das amostras pertencentes ao conjunto de validação foi feita usando o triângulo da Figura 1, em que as coordenadas de cada amostra são obtidas pelos teores de argila, areia e silte. Os resultados obtidos com a metodologia por imagens apresentaram concordância de 90,6% com as análises realizadas pelo método da Pipeta.

A determinação da textura do solo pelo método da Pipeta leva cerca de 3 dias para a emissão do resultado da análise. Esse método também emprega reagentes oxidantes e corrosivos de modo que, após a análise, cerca de 1 L de um resíduo básico e produzido por amostra. Esse resíduo apresenta risco químico e deve ser neutralizado previamente ao seu descarte. Já a metodologia desenvolvida com base em imagens digitais não utiliza reagentes químicos e o resultado pode ser obtido em minutos.

Tabela 2. Parâmetros estatísticos da calibração e validação na quantificação de COS utilizando os métodos SPA-MLR, PLS e LS-SVMR.

Parâmetros	Argila			Areia		
	SPA-MLR	PLSR	LSSVMR	SPA-MLR	PLSR	LSSVMR
$r_{cal}^{2\ a}$	0,5965	0,7690	0,9723	0,4741	0,7651	0,9563
RMSEC ^b	14,0	10,6	3,9	19,7	13,2	5,9
$r_{val}^{2\ c}$	0,6205	0,7119	0,9204	0,4942	0,5979	0,9295
RMSEP ^d	12,2	10,8	5,7	15,4	14,3	6,2
Nº de Variáveis ^e	15	-	-	7	-	-
LV ^f	-	18	-	-	18	-
γ ^g	-	-	14,847	-	-	22,473
σ^2 ^h	-	-	160,902	-	-	235,772
RPD ⁱ	1,6	1,8	3,4	1,4	1,5	3,5

aCoeficiente de correlação de Pearson ao quadrado para calibração; bRaiz do erro médio quadrático de calibração em g/kg; cCoeficiente de correlação de Pearson ao quadrado para validação; dRaiz do erro médio quadrático de validação em g/kg; eNúmero de variáveis selecionadas pelo método SPA; fLV = número de variáveis latentes; gParâmetro de regularização; hParâmetro Kernel; iDesvio residual da predição em g/kg.

Conclusão

A determinação do carbono orgânico do solo, COS, bem como da sua textura pode ser realizada por um método não destrutivo, rápido e de baixo custo que emprega imagens digitais e calibração multivariada. Dos métodos de calibração multivariada testados, LSSVMR apresentou melhor desempenho em relação aos métodos PLSR e SPA-MLR.

A metodologia desenvolvida não emprega reagentes químicos, o que resulta em um ambiente de trabalho sem risco de contaminação química, quando comparado ao emprego dos métodos convencionais, além de não gerar, consequentemente, resíduos químicos em concordância com métodos ambientalmente amigáveis

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) pelo suporte financeiro.

Referências

1. Stevenson, F. J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions, 2nd ed., Wiley: New York, **1994**.

2. Lado, M.; Paz, A.; Ben-Hur, M. Soil Sci. Soc. of Am. J. **2004**, 68, 234.

3. Oades, J.; Geoderma **1993**, 56, 377.

4. Bronick, C. J., Lal, R.; Geoderma **2005**, 124, 3.

5. Roscoe, R.; Mercante, F. M., Salton, J. C.; Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistemas conservacionistas: modelagem matemática e métodos auxiliares, Embrapa Agropecuária Oeste: Dourados, **2006**.

6. Viscarra-Rossel, R.; Minasny, B.; Roudier, P.; McBratney, A.; Geoderma **2006**, 133, 320.

7. Baumgardner, M. F.; Kristof, S., Johannsen, C. J., Zachary, A., Purdue Univ. Agr. Exp. Station J. **1969**, 413.

8. Gee, G. W.; Bauder, J. W.; Klute, A.; Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods, Am. Soc. of Agron., **1986**.

9. Salter, P.; Williams, J.; Eur. J. of Soil Sci. **1965**, 16, 1.

10. Plante, A. F.; Conant, R. T.; Stewart, C. E., Paustian, K.; Six, J.; Soil Sci.Society of Am. J. **2006**, 70, 287.

11. Silver, W. L.; Neff, J.; McGroddy, M.; Veldkamp, E.; Keller, M.; Cosme, R.; *Ecosystems* **2000**, 3, 193.9.
12. Konen, M.; Burras, C.; J. Sandor, Soil Sci. Soc. of Am. J. **2003**, 67, 1823.
13. Walkley, A.; Black, I. A.; Soil Sci. **1934**, 37, 29.
14. Mebius, L.; Anal. Chim. Acta, **1960**, 22, 120.
15. RAIJ, B.; ANDRADE, J.; Cantarella, H.; Quaggio, J.; Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais, Instituto Agrônômico: Campinas, **2001**.
16. Cohen, M. D.; Kargacin, B.; Klein, C. B.; Costa, M.; Critical reviews in toxicol. **1993**, 23, 255.
17. Nriagu, J. O.; Nioboer, E.; Chromium in the natural and human environments, vol. 20, John Wiley & Sons: New York, **1988**.
18. BRASIL, CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, **2011**.
19. Gonçalves, M. I. S.; Vilar, W. T.; Medeiros, E. P.; Pontes, M. J. C.; Comput. and Electronics in Agriculture **2016**, 123, 89.
20. Vilar, W. T.; Aranha, R. M.; Medeiros, E. P.; Pontes, M. J.; J. Braz. Chem. Soc. **2015**, 26, 102.
21. Sunoj, S.; Subhashree, S.; Dharani, S.; Franco, C., J.; Mallinger, R.; Prasifka, J.; Archer, D.; Comput. and Electronics in Agriculture **2018**, 151, 403.
22. Miranda, J. R.; Alves, M. C.; Pozza, E. A.; Neto, H. S.; Int. J. of Applied Earth Observation and Geoinformation **2020**, 85, 101983.
23. Oliveira, L. F.; Canevari, N. T.; Jesus, A.; Pereira Filho, E. R.; Ver. Virtual de Quím. **2013**, 5, 169.
24. Rossel, R. V.; Fouad, Y.; Walter, C.; Biosyst. Eng. **2008**, 100, 149.
25. Moraes, P. A. O.; Souza, D. M.; Carvalho, M.T.M.; Madari, B. E.; Oliveira, A. E.; Microchem. J. **2019**.
26. Galvão, R. K. H.; Araújo, M. C. U.; Silva, E. C.; José, G. E.; Soares, S. F. C.; Paiva, H. M.; J. Braz. Chem. Soc. **2007**, 18, 1585.
27. Galvão, A. R. Calibração multivariada empregando o algoritmo das projeções sucessivas com reamostragem e combinação de modelos, Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, **2010**.
28. Wold, S.; Sjöström, M.; Eriksson, L.; Chemom. Intell. Lab. Syst. **2001**, 58, 109.
29. Sukens, J. A.; Vandewalle, J.; Neural Process. Lett. **1999**, 9, 293.
30. Galvão, R. K. H.; Araújo, M. C. U.; José, G. E.; Pontes, M. J. C.; Silva, E. C.; Saldanha, T. C. B.; Talanta, **2005**, 67, 736.
31. Igne, B.; Hurburgh, C. R.; J. Chemom. **2010**, 24, 75.
32. Fearn, T.; NIR News **2002**, 13, 12.
33. Williams, P.; Norris, K.; Near-infrared technology in the agricultural and food industries, American Association of Cereal Chemists: Minnesota, **1987**.
34. Suykens, J. A.; Gestel, T. V.; Brabanter, J.; Moor, B. D.; Vandewalle, J.; Least squares support vector machines, World Scientific: Singapore, **2002**.
35. Araújo, M. C. U.; Saldanha, T. C. B.; Galvão, R. K. H.; Yoneyama, T.; Chame, H. C.; Visani, V.; Chemom. Intell. Lab. Syst. **2001**, 57, 65.
36. Saeys, W.; Mouazen, A. M.; Ramon, H.; Biosyst. Eng. **2005**, 91, 393.

Pedro A. de O. Moraes¹, Diego M. de Souza², Beata E. Madari² & Anselmo E. de Oliveira^{1*}

¹ Laboratório de Química Teórica e Computacional, Instituto de Química, UFG, Goiânia, GO, Brasil 74690-900;

² Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, Brasil 75375-000.

*E-mail: elcana@ufg.br

Estudo de Dinâmica Molecular da Reação do Intermediário Criegee CH_2OO com o NO_2 sob Efeito da Temperatura

Rubem dos S. Pereira, Lauriane G. Santin, Flávio A. dos Santos
& Solemar S. Oliveira

Neste trabalho foram realizadas simulações computacionais da interação do intermediário Criegee CH_2OO com o NO_2 , utilizando o modelo teórico da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, em temperaturas de 100 K, 300 K e 500 K. Através dos resultados obtidos, para as três temperaturas, foi possível observar a formação de novas moléculas. Os produtos são estáveis e diferentes, para cada temperatura, o que está diretamente associado ao efeito desta. Os comprimentos de ligação foram avaliados em termos do tempo médio de residência e demonstraram a formação das novas ligações.

Palavras chaves: *Intermediário Criegee; Modelagem molecular; Car-Parrinello*

In this study, computational simulations of the interaction of the Criegee intermediate (CH_2OO) with NO_2 were performed, using the theoretical model of the Car-Parrinello Molecular Dynamics, at temperatures of 100 K, 300 K and 500 K. Through the results obtained, for the three temperatures, it was possible to observe the formation of new molecules. In all analyzes it was found that the temperature of the reaction is directly linked to the product type formed and the time spent to form them. The products are stable and different for each temperature, showing that, depending on the altitude at which the reaction occurs, it is possible that this reaction will produce different compounds.

Keywords: *Criegee Intermediate; Molecular modeling; Car-Parrinello*

Introdução

Conferências e eventos sobre o clima têm discutido cada vez mais o aumento da temperatura da Terra e as consequências relacionadas ao aquecimento global. É notório que, sem esse fenômeno climático, não existiria vida na terra, mas um grande e contínuo aumento da temperatura do planeta pode trazer consequências desastrosa para existência humana e para os ecossistemas do planeta, o que tem causado preocupação entre cientistas e autoridades. O aumento da concentração dos gases estufa é um dos agentes causadores dessa elevação de temperatura, visto que impedem que parte da energia térmica da atmosfera seja liberada para o espaço¹.

Nesse contexto, muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de encontrar mecanismos que diminuam a velocidade com que a temperatura do planeta aumenta através da redução da emissão de gases estufas ou por meio de reações químicas que eliminem parte dessas moléculas da atmosfera. Alguns estudos sugerem que Intermediários Criegee (IsC) são capazes de reagir com vários gases poluentes e realizam um papel importante na formação de OH e na oxidação da troposfera, fatores relevantes para qualidade do ar e do clima²⁻⁶. Ainda nesse contexto, é importante lembrar que os óxidos de nitrogênio contribuem significativamente para o aumento da poluição atmosférica da troposfera⁷.

Os IsC foram sintetizados em 1953 por Rudolf Criegee pelo mecanismo de ozonólise, que é uma reação entre um alceno e um ozônio que produz óxido de carbonila. A Figura 1 apresenta a proposta feita por Rudolf Criegee, para o entendimento da reação.

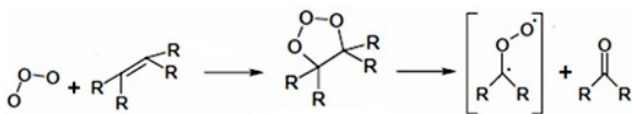


Figura 1. Primeira proposta feita por Rudolf Criegee, em 1953. Fonte: Santos (2014)

Intermediário Criegee (IC), também chamado de óxido de formaldeído, é um óxido de carbono ligado a um oxigênio que está associado a outro oxigênio, ou seja,

a molécula mais simples pode ser representada como CH_2OO , descrito na Figura 2. Os demais intermediários são aqueles derivados dessa estrutura com novas ligações ou substituições dos hidrogênios^{2-4,9}.

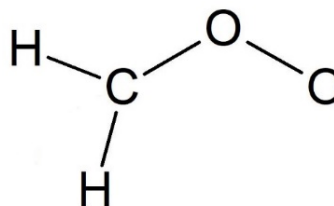


Figura 2. Representação estrutural do óxido de formaldeído.

Estudos que envolvem estes IsC têm buscado compreender as formas de obtenção e determinação de suas propriedades. Estes intermediários também podem ser obtidos através de um reator de fluxo por meio da reação de H_2I com gás oxigênio, formando o intermediário Criegee e um subproduto de iodo^{2,3,6}. Alguns estudos demonstram que a o óxido de formaldeído reage com SO_2 e NO_2 ^{4,6,10}, mas a descrição de todos os produtos que podem ser obtidos através dessas reações em temperaturas distintas ainda são uma lacuna na literatura.

Métodos de modelagem molecular são amplamente utilizados na busca da compreensão de estruturas moleculares simples e complexas¹¹. Atualmente existem vários modelos que são aplicados para realização de modelagem computacional, o que possibilita grandes avanços na obtenção de resultados em estruturas cada vez maiores. Sabemos que a mecânica clássica descreve o comportamento de átomos e moléculas com boa precisão¹². A mecânica quântica, por sua vez, é muito eficiente na descrição comportamento de sistemas eletrônicos. Buscando conectar a dinâmica molecular clássica com o comportamento dos sistemas eletrônicos, Robert Car e Michelle Parrinello desenvolveram um método híbrido de dinâmica molecular que faz uma boa descrição de propriedades geométricas e eletrônicas de sistemas reais¹³⁻¹⁷.

Com o objetivo de descrever propriedades geométricas dos produtos das reações do óxido de formaldeído (CH_2OO)

com o dióxido de nitrogênio (NO₂), realizamos um estudo de Dinâmica Molecular de Car Parrinello (DMCP) em três temperaturas distintas.

Fundamentação Teórica

O método Car-Parrinello é uma ferramenta poderosa no arcabouço da teoria dos sistemas dinâmicos. Em termos gerais, a abordagem Car-Parrinello usa cálculos de estrutura eletrônica para computar propriedades eletrônicas e mecânica clássica para descrever o movimento iônico. Dentro desta abordagem, a aproximação de Born-Oppenheimer é usada para obter uma separação de escala de energia adiabática e garantir um movimento eletrônico rápido independente e um movimento nuclear lento. Neste contexto de escala de energia, esta discussão é vista para explorar uma abordagem qualitativa. Na abordagem de Born-Oppenheimer, considera-se que os núcleos atômicos são muito mais pesados que os elétrons. Dessa forma, o movimento eletrônico é muito mais rápido que o movimento nuclear e os núcleos são considerados “frios” quando comparados aos elétrons. Enquanto essa consideração pode ser feita, a energia cinética nuclear é desprezada, pois os elétrons se movem no campo de núcleos fixos e a energia de repulsão nuclear é constante^{14,18}. A seguinte Lagrangeana foi desenvolvido por Car e Parrinello para este fim:

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \psi_i(\vec{r}) | \psi_i(\vec{r}) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\vec{R}_I\}] + \sum_{i,j=1}^m A_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (1)$$

Os dois primeiros termos da equação apresentados acima são, respectivamente, a energia cinética fictícia dos elétrons e a energia cinética dos íons. O terceiro termo representa a energia potencial e o quarto termo é uma restrição de ortonormalização.

Procedimentos Computacionais

Os dados estruturais da molécula foram conduzidos ao pacote de CPMD, no qual realizamos uma minimização no

estado das condições/parâmetros do sistema. O tamanho do passo de simulação foi em torno de 0,5 uat. Na simulação da DMCP foi empregado o algoritmo *Verlet*. Foram realizados cálculos para um tempo da ordem de 75 ps (100 K e 500 K) e 14 ps (300K).

Utilizou-se uma massa fictícia μ de 400 u.a. e ondas planas com energia de corte de 25 Ry. Os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt e o modelo de ondas planas foram utilizados para os átomos envolvidos na simulação. A temperatura do subsistema iônico foi mantida constante durante todas as simulações. Para isto, utilizou-se o termostato de Nosé-Hoover¹⁹⁻²¹.

O sistema utilizado é composto por 4 moléculas do óxido de formaldeído e 6 moléculas do dióxido de nitrogênio, totalizando 38 átomos, sendo eles: 4 átomos de carbono, 8 átomos de hidrogênio, 6 átomos de nitrogênio e 20 átomos de oxigênio. A caixa tem dimensões de 15 Å para a altura, largura e comprimento. A DMCP foi realizada para o mesmo sistema em três temperaturas: 100 K, 300 K e 500 K. Os produtos obtidos foram visualizados pelo *Visual Molecular Dynamics* (VMD) e traduzidos através do programa *gqtea*, disponibilizado pelo professor Dr. Ademir João Camargo, do grupo de química teórica e estrutural de Anápolis. Os desenhos das moléculas foram feitos utilizando o *software ChemSketch*.

Os cálculos geram uma trajetória que demonstra o movimento de cada átomo presente na simulação de maneira tridimensional, com isso foi possível descrever cada etapa de formação do produto. As distâncias de ligação que se formaram entre os reagentes foram analisadas em todo tempo de simulação. As funções de distribuição radial de pares foram aplicadas para identificar a largura média da primeira camada de solvatação. Com esse dado, calculou-se o tempo médio de residência das interações. As interações que foram mais significativas em termos de tempo médio de residência e distâncias de ligação estão discutidas nos resultados. Todos os produtos considerados estáveis na discussão dos resultados são compostos provenientes de ligações que se formaram durante a simulação e não se romperam até o fim do tempo de simulação considerado.

Resultados e Discussão

SIMULAÇÃO A 100 K

A simulação a 100 K gerou um produto estável ($C_1N_2O_6H_2$) em que duas moléculas de dióxido de nitrogênio se ligaram ao óxido de formaldeído. A primeira se liga através do nitrogênio (29) ao oxigênio (20) do óxido de formaldeído e em seguida outra molécula se associa através do oxigênio (4) ao carbono (24) do óxido de formaldeído, conforme mostrado na Figura 3. Essas novas ligações são representadas na cor vermelha nas figuras de representação dos produtos obtidos. E as ligações *sigma* e *pi* são representadas por apenas um traço.

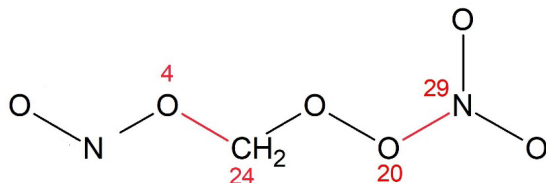
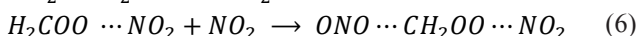
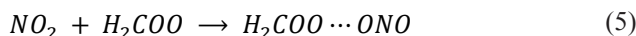


Figura 3. Representação do produto 1 formado a 100 K.

Para este caso na temperatura de 100 K o produto foi formado através das seguintes semi-reações:



Os valores obtidos por Chang (1994)²² para as ligações *sigma* entre carbono-oxigênio e oxigênio-nitrogênio são respectivamente 1,43 Å e 1,36 Å para outro sistema em que se obteve este tipo de ligação. Observou-se na nossa simulação que o valor da média do comprimento de ligação carbono-oxigênio foi de $1,416 \pm 0,026$ Å, valor que se aproxima bastante do valor de referência com um desvio de 0,8 %. Como também, a média da ligação oxigênio-nitrogênio foi de $1,562 \pm 0,032$ Å valor próximo ao de referência com um erro relativo de 12,5 %. Contudo, o gráfico de estabilidade, mostrado na Figura 4, demonstra que a ligação se formou e se manteve estável. O gráfico externo mostra os comprimentos de ligação obtidos durante toda a simulação. Por outro lado, o gráfico interno, é um

corte iniciado no frame exato em que a ligação acontece. Analisando a partir desse momento é possível se ter um valor mais preciso da média do comprimento da ligação que são os citados anteriormente. É possível também verificar que não houve desvios das distâncias de ligação e que as interações, depois de formadas, se mantiveram durante todo o tempo de simulação.

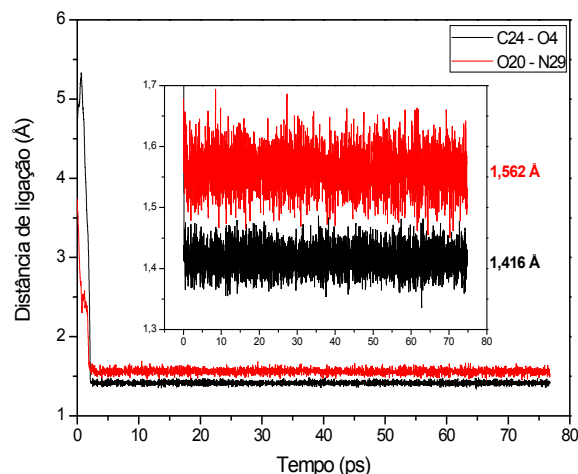


Figura 4. Gráfico das distâncias das novas ligações do produto 1, formado em 100 K, em função do tempo.

SIMULAÇÃO A 300 K

A simulação a 300 K formou dois produtos estáveis, o primeiro ($C_1N_1O_4H_3$) uma molécula de NO_2 se ligou com o oxigênio (3) ao carbono (23) do óxido de formaldeído e um hidrogênio (32) que era de uma outra molécula de CH_2OO se ligou ao oxigênio (18) presente no final da cadeia.

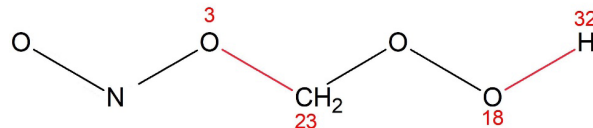
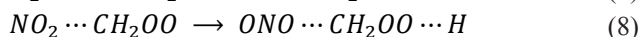
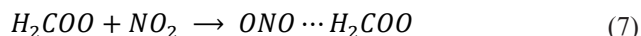


Figura 5. Representação do produto 1 formado a 300 K.

A trajetória formada em 300 K foi analisada e para o produto 1 e verificou-se as seguintes semi-reações:



Segundo Chang (1994)²² as distâncias de ligação são 1,43 Å para a ligação carbono-oxigênio e 0,96 Å para a ligação oxigênio-hidrogênio. Os valores obtidos para ambas foram próximo do esperado, com $1,440 \pm 0,040$ Å para carbono-oxigênio e $0,991 \pm 0,028$ Å para oxigênio-hidrogênio e com o erro relativo de 2,0 % e 0,3 % respectivamente. Ligações que se mantiverem estáveis após a formação, como pode ser representado pelo gráfico presente na Figura 6. O gráfico menor é a junção de dois cortes: um no momento que se torna estável o oxigênio-carbono e outro quando se torna estável o oxigênio-hidrogênio, para a obtenção de valores médios mais precisos.

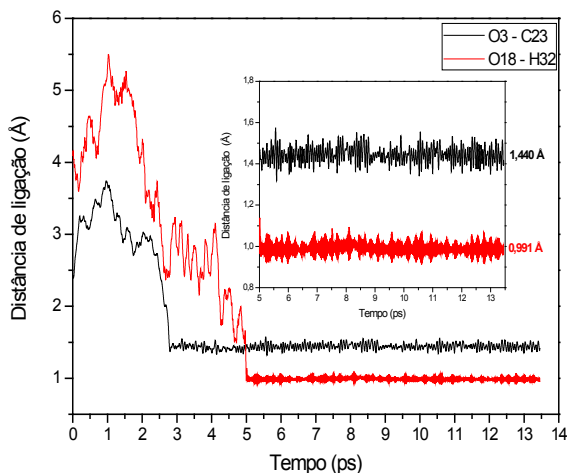


Figura 6. Gráfico das distâncias das novas ligações do produto 1, formado em 300 K, em função do tempo.

O segundo produto da simulação a 300 K ($C_1N_1O_5H_1$) também se manteve estável depois que se formou durante a simulação. Tendo como novas ligações: um dióxido de nitrogênio que se ligou com um dos oxigênios (10) ao oxigênio (2) presente no intermediário Criegee, e uma dupla ligação entre o carbono (21) e um oxigênio (16) oriundo de outro óxido de formaldeído que se desprendeu do intermediário e se associou ao carbono.

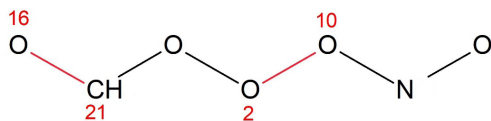
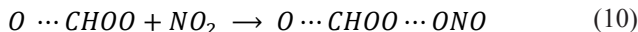
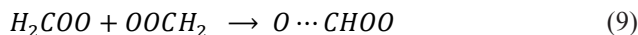


Figura 7. Representação do produto 2 formado a 300 K.

Com a análise da trajetória dos átomos da nova molécula foi possível descrever as semi-reações a seguir:



A ligação oxigênio-oxigênio e dupla oxigênio-carbono, previsto por Chang (1994)²² tem o valor de 1,47 Å e 1,21 Å, respectivamente. O valor médio do comprimento de ligação obtido na simulação foi de $1,333 \pm 0,048$ Å para a ligação oxigênio-oxigênio com erro relativo de 6,0 % e de $1,214 \pm 0,022$ Å para a ligação carbono-oxigênio com erro relativo de 0,3 %.

Valores que se mantiveram bem próximos da média até o final da simulação, o que demonstra a formação e estabilidade do produto sendo representado pelo gráfico maior na Figura 8. O gráfico menor mostra os cortes que foram realizados. Neste caso a ligação O10 - O2 demorou para se forma pois em grande parte da simulação o oxigênio possuía um hidrogênio associado, contudo ele se desprende, voltando o oxigênio do IC a um estado viável para se ligar a outro composto. Esta condição viável está associada a alta reatividade desse oxigênio que interage facilmente com vários átomos.

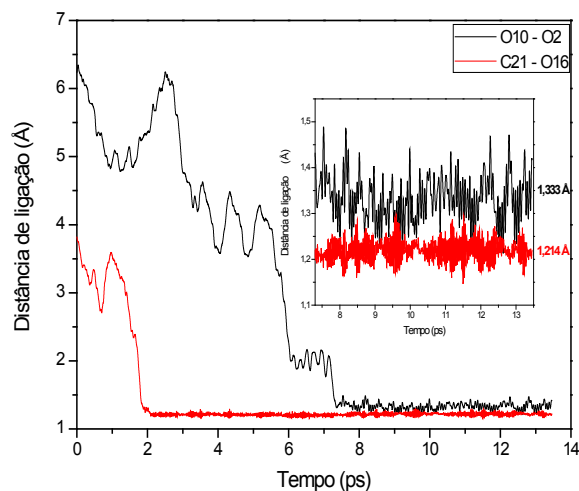


Figura 8. Gráfico das distâncias das novas ligações do produto 2, formado em 300 K, em função do tempo.

SIMULAÇÃO A 500 K

A simulação a 500 K gerou dois produtos estáveis, durante o tempo de simulação considerado. No primeiro ($C_1N_1O_6H_2$) observou-se três novas ligações. A primeira ligação é proveniente de dois oxigênios (15 e 16) de uma outra molécula de óxido de formaldeído que se desprenderam do intermediário e se associaram ao nitrogênio (28) de um NO_2 formando assim um composto que se associou ao carbono (23) de um óxido de formaldeído. Como a ligação oxigênio-oxigênio proveniente de outro intermediário possui características diferentes, fora considerada como nova ligação.

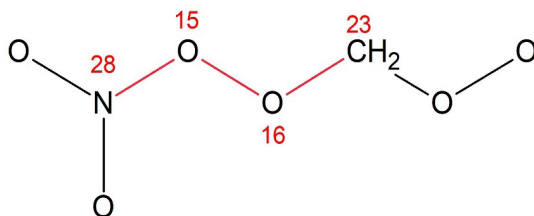
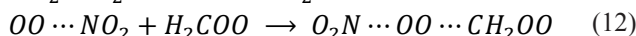
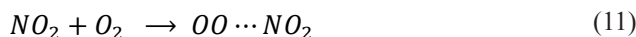


Figura 9. Representação do produto 1 formado a 500 K.

Analisando a trajetória obtida foi possível chegar as semi-reações do produto 1 a 500 K.



Sendo assim os comprimentos de ligações também foram comparados com as descritas por Chang (1994)²², ou seja, oxigênio-carbono 1,43 Å, nitrogênio-oxigênio 1,36 Å e oxigênio-oxigênio 1,47 Å. O valor médio do comprimento de ligação no corte para oxigênio-carbono foi de $1,428 \pm 0,055$ Å com erro relativo de 0,1 %, nitrogênio-oxigênio foi de $1,585 \pm 0,082$ Å com erro relativo de 10,5 % e oxigênio-oxigênio foi de $1,451 \pm 0,050$ Å com erro relativo de 2,1 %. Os gráficos na Figura 10, demonstram a estabilidade desse composto obtido, pois os valores de comprimento de ligação para essa interação se mantiveram próximos da média, o que garante a formação e manutenção da ligação.

O segundo produto na simulação a 500 K ($C_2N_2O_7H_4$) foi formado a partir de quatro novas ligações e estão envolvidos três CH_2OO e dois NO_2 . A primeira ligação é

do dióxido de nitrogênio em que, seu nitrogênio (29) se liga ao oxigênio (20) do primeiro intermediário. Em seguida, o segundo intermediário libera um oxigênio (2) que ele se associa ao carbono (22) do terceiro óxido de formaldeído que por sua vez perdeu seus oxigênios. Este oxigênio se liga ao carbono (24) do intermediário com o NO_2 . E em seguida o oxigênio (13) do segundo dióxido de nitrogênio se liga ao carbono (22) que recebeu o oxigênio e estava instável. Essa nova molécula pode ser representada pela figura 11.

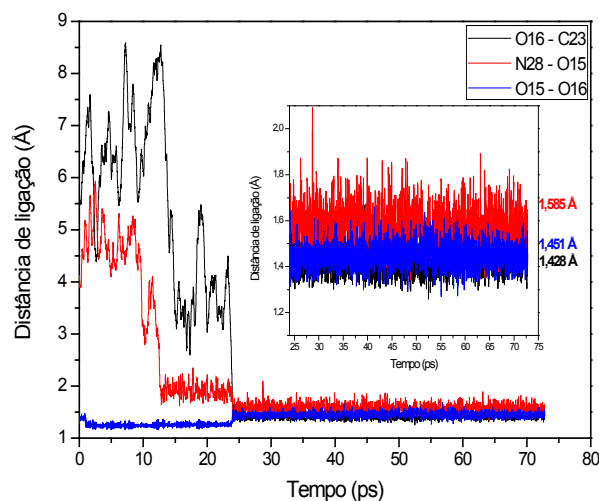


Figura 10. Gráfico das distâncias das novas ligações do produto 1, formado em 500 K, em função do tempo.

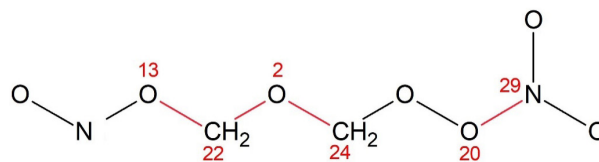
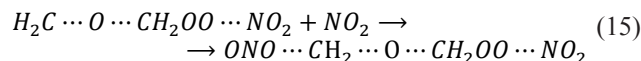
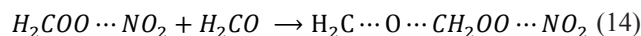
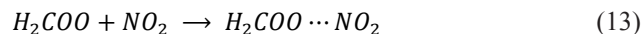


Figura 11. Representação do produto 2 formado a 500 K.

A trajetória foi analisada levando em conta os átomos e as ligações dessa nova molécula e as semi-reações para o produto 2, foram:



Tendo em vista os comprimentos de ligações descritos por Chang (1994)²², para a ligação oxigênio-nitrogênio (1,36 Å) e carbono-oxigênio (1,43 Å), o valor obtido no corte (gráfico menor presente na Figura 13), para os valores médios de distância de ligação foram próximos ao esperado. Na ligação oxigênio-nitrogênio obteve-se $1,572 \pm 0,079$ Å com um erro relativo de 9,7 %, nas demais ligações carbono-oxigênio foram bem próximos ao esperado com $1,439 \pm 0,045$ Å e erro relativo de 0,6 % para o C22-O2, em seguida $1,438 \pm 0,051$ Å e erro relativo de 0,5 % para o C22-O13 e $1,416 \pm 0,042$ Å com erro relativo de 0,9 % para o C24-O2. Como pode ser observado no gráfico da Figura 12, percebe-se que essas ligações se mantêm estáveis durante todo tempo de simulação analisado.

Os resultados produzidos nas simulações foram colocados na tabela 1 e comparados com os resultados esperados.

De uma maneira geral, observa-se que as distâncias interatômicas das novas ligações são bem próximas ao da literatura, com isso os resultados ficaram dentro do esperado comparando com o referencial de Chang (1994)²².

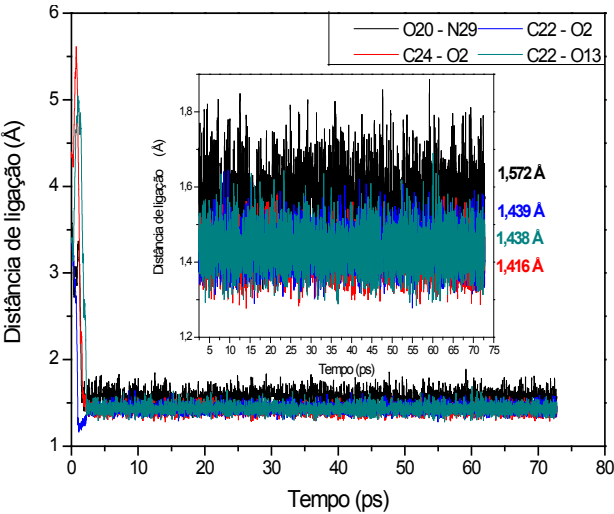


Figura 12. Gráfico das distâncias das novas ligações do produto 2, formado em 500 K, em função do tempo.

A temperatura é fundamental nas reações do óxido de formaldeído com o dióxido de nitrogênio, tendo em vista que, o tempo necessário para a formação de uma ligação

Tabela 1. Produtos e seus comprimentos de ligação

T (K)	Produto	Nova ligação	Comprimento (Å)	Desvio padrão (±)	Comprimento de ligação esperado (Å)	Erro relativo (%)
100	$C_1N_2O_6H_2$	4 O-C 24	1,416	0,026	1,43	0,8
		20 O-N 29	1,562	0,032	1,36	12,5
300	$C_1N_1O_4H_3$	3 O-C 23	1,440	0,040	1,43	2,0
		18 O-H 32	0,991	0,028	0,96	0,3
	$C_1N_1O_5H_1$	16 O=C 21	1,214	0,022	1,21	0,3
		2 O-O 10	1,333	0,048	1,47	6,0
500	$C_1N_1O_6H_2$	28 N-O 15	1,585	0,082	1,36	10,5
		15 O-O 16	1,451	0,050	1,47	2,1
		16 O-C 23	1,428	0,055	1,43	0,1
	$C_2N_2O_7H_4$	13 O-C 22	1,438	0,051	1,43	0,5
		22 C-O 2	1,439	0,045	1,43	0,6
		2 O-C 24	1,416	0,042	1,43	0,9
		20 O-N 29	1,572	0,079	1,36	9,7

estável aumenta juntamente com a temperatura, como pode ser descrito através da comparação do tempo necessário nas Figuras 4, 6 e 10. Na Figura 4 o tempo necessário é de aproximadamente 2,05 ps, na Figura 6 considerando uma média do tempo de formação das duas ligações o valor é de 3,88 ps e na Figura 10 é de aproximadamente 23,91 ps. Esse aumento no tempo necessário está associado ao aumento da agitação das moléculas nas maiores temperaturas. Isso dificulta a orientação dos átomos, que levam mais tempo para se associarem de maneira estável, levando em conta também que os modos de vibração das moléculas são os mesmos nas diferentes temperaturas. Entretanto, para temperaturas maiores esses modos se intensificam, interferindo na orientação dos compostos.

Os ângulos das ligações formadas, foram analisados e se mantiveram estáveis, assim como mostrado para as distâncias interatômicas. A estabilidade se dá a partir do momento em que a ligações se formam. Esses ângulos estão associados a diversos fatores como: diferentes tipos de ligantes, conformação, tipo de ligação, entre outros, portanto os valores se tornam bem distintos uns dos outros.

Para cada nova ligação dos produtos elaborou-se uma Função de Distribuição Radial de Pares (FDRP), que descreve a estrutura de um composto de acordo com um átomo central estabelecido. Os átomos que foram utilizados como centrais em cada ligação são os primeiros descrito na coluna 3 da tabela 2. A integração da FDRP sugere o local mais provável de se encontrar um átomo em relação a primeira camada de solvatação. Assim como o número de coordenação, que é a quantidade de partículas presente na primeira camada de solvatação.

A partir da análise da FDRP, que nos mostra a largura da primeira camada de solvatação do átomo analisado, gerou-se o Tempo Médio de Residência (TMR) de cada ligação. O TMR é o tempo médio em que uma determinada partícula se mantém numa determinada região do espaço. Ele nos mostra o tempo médio em que dois átomos ficam a uma determinada distância um do outro. Ou seja, quanto tempo os átomos das ligações analisadas efetivamente interagiram. Os valores obtidos foram descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Extensão da Shell e tempo de residência das novas ligações. R1 é a distância mínima e R2 é a distância máxima que os átomos analisados ficam um do outro. Essas distâncias correspondem à primeira camada de solvatação do átomo central. O TMR é o tempo médio em que esses átomos estão localizados dentro dessa *shell*. LAURIANE

T (K)	Produto	Ligação	R 1 (Å)	R 2 (Å)	TMR (ps)
100	$C_1N_2O_6H_2$	24 C-O 4	1,25	1,55	74,661
		20 O-N 29	1,34	1,75	74,924
300	$C_1N_1O_4H_3$	23 C-O 3	1,24	1,65	10,695
		18 O-H 32	0,84	1,15	8,466
	$C_1N_1O_5H_1$	21 C-O 16	1,05	1,45	11,644
		2 O-O 10	1,15	1,54	6,189
500	$C_1N_1O_6H_2$	28 N-O 15	1,24	2,42	60,283
		16 O-O 15	1,04	1,74	72,808
		23 C-O 16	1,15	1,74	48,877
	$C_2N_2O_7H_4$	22 C-O 13	1,15	1,80	70,601
		2 O-C 24	1,15	1,84	71,190
		22 C-O 2	1,04	1,73	71,891
		20 O-N 29	1,24	1,94	71,363

Obteve-se o gráfico do número de coordenação para as novas ligações formadas. Observou-se que o número de coordenação se mantém constante após a formação da ligação, em função dos raios da camada de solvatação utilizados para a determinação da *shell*. Esse valor fixo em um, significa que na camada de solvatação do átomo central tinha apenas um átomo daquele tipo ligado a ele. Sendo demonstrado pelos gráficos a seguir.

Os gráficos do TMR para todas as ligações analisadas demonstram que, a partir do momento em que as ligações se formaram, os átomos não saíram da *shell* considerada. Esses resultados estão em concordância com os resultados obtidos para todas as distâncias de ligação dos produtos observados. LAURIANE

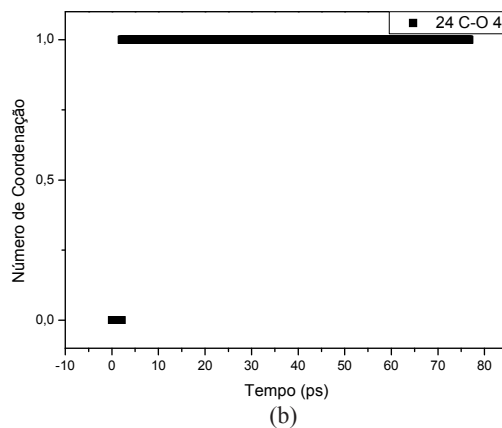
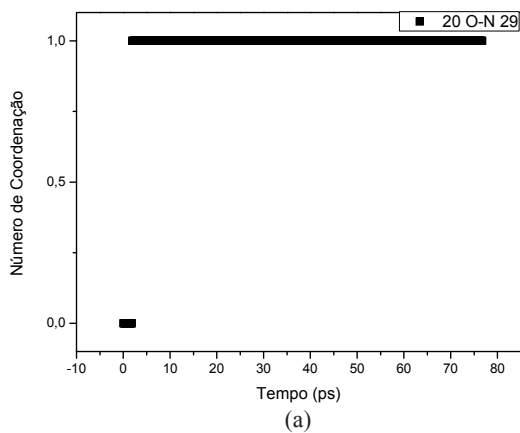


Figura 13. Número de Coordenação em função do tempo para a temperatura 100 K para (a) a ligação O20-N29 e (b) a ligação C24-O4.

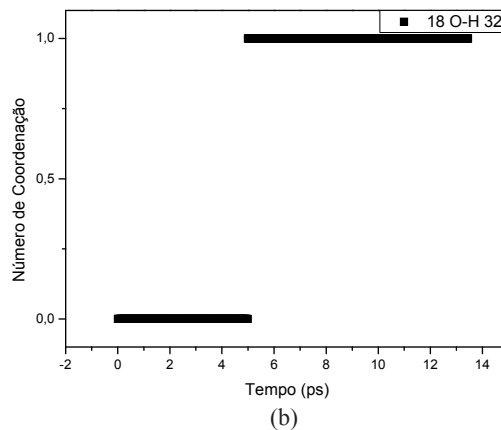
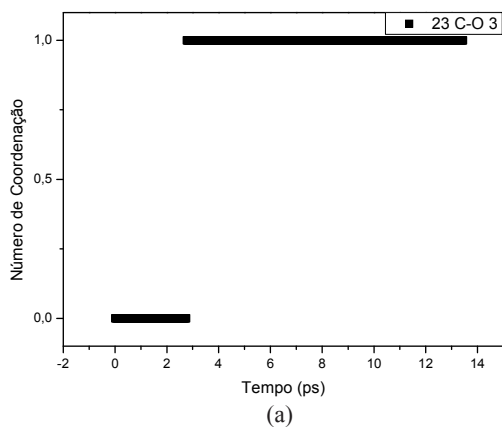


Figura 14. Número de Coordenação em função do tempo para a temperatura 300 K para (a) a ligação C23-O3 e (b) a ligação O18-H32.

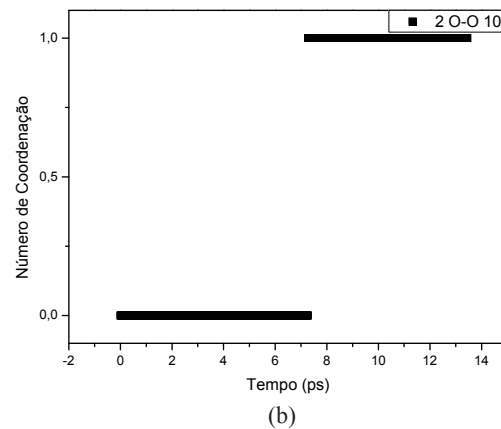
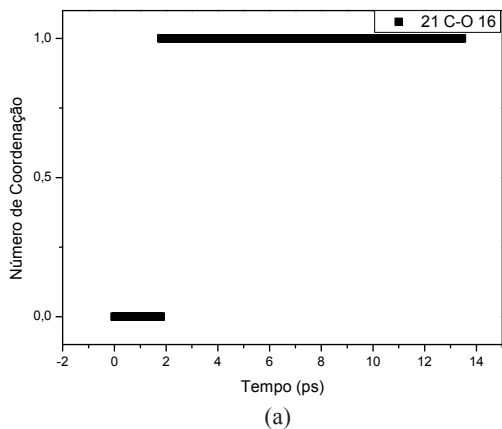


Figura 15. Número de Coordenação em função do tempo para a temperatura 300 K para (a) a ligação C21-O16 e (b) a ligação O2-O10.

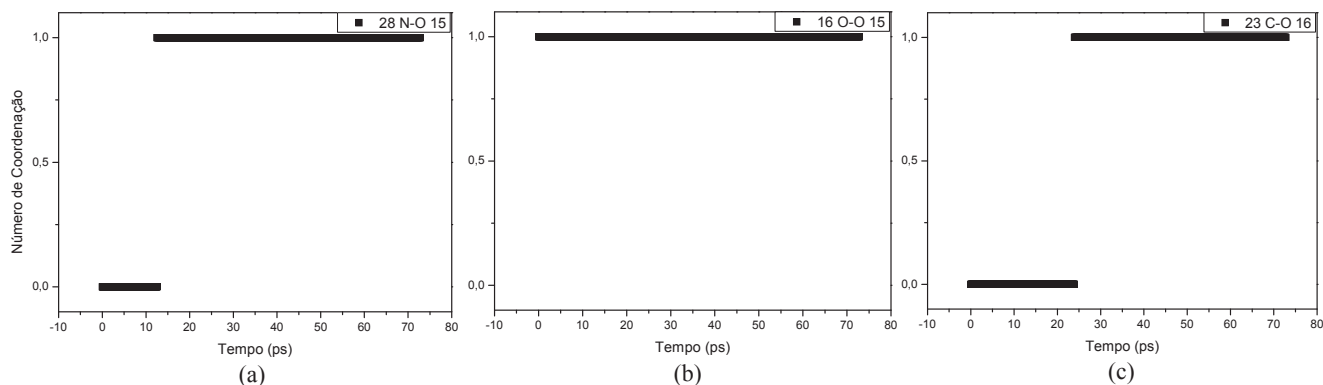


Figura 16. Número de Coordenação em função do tempo para a temperatura 500 K para (a) a ligação N28-O15, (b) a ligação O16-O15, (c) a ligação C23-O16.

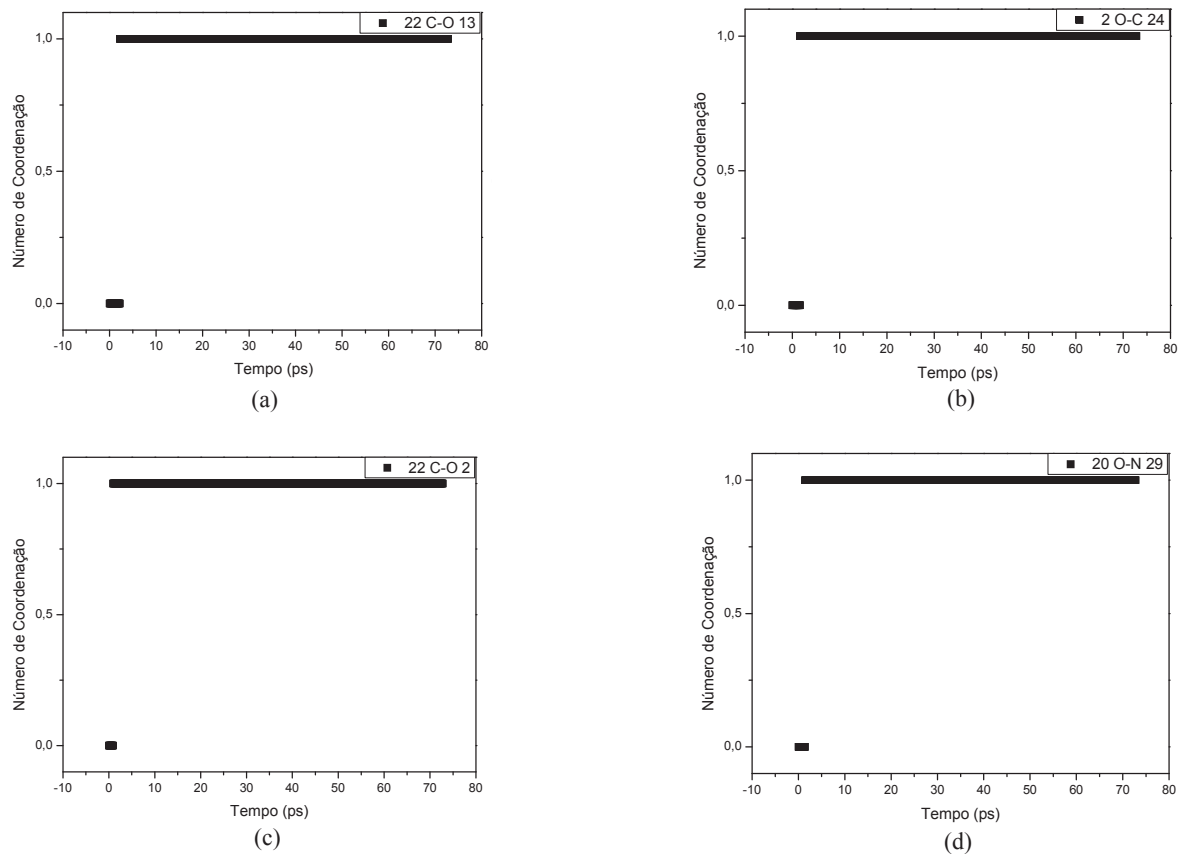


Figura 17. Número de Coordenação em função do tempo para a temperatura 500 K para (a) a ligação C22-O13, (b) a ligação O2-C24, (c) a ligação C22-O2 e (d) a ligação O20-N29.

Conclusões

Os nossos estudos mostram que para a temperatura de 100 K obtivemos um produto estável, o $C_1N_2O_6H_2$. Para a temperatura de 300 K verificamos dois produtos estáveis, o primeiro é o $C_1N_1O_4H_3$ e o segundo é o $C_1N_1O_5H_1$. Em 500 K também verificamos a formação de dois produtos estáveis, o $C_1N_1O_6H_2$ e o $C_2N_2O_7H_4$. A formação desses produtos demonstra o potencial altamente reativo dos compostos analisados.

Todos os produtos obtidos se mostraram estáveis através das análises de comprimento médio de ligação, gráfico da estabilidade do comprimento de ligação e análise do tempo de residência. Em todas as análises é possível verificar que a temperatura da reação está diretamente ligada ao tipo de produto formado e ao tempo gasto para a formação dos mesmos. Isso mostra que os produtos formados são diferentes dependendo da altitude em que a reação ocorre, visto que a temperatura das camadas atmosféricas difere bastante em função da altitude, então deve se encontrar compostos distintos provenientes dessa interação em cada camada atmosférica. Esses resultados são relevantes porque podem ajudar a compreender processos químicos que ocorrem na troposfera e elucidar mecanismos de reação importantes para a eliminação do NO_2 , bem como sugerem a presença de novos compostos que podem desenvolver papéis importantes na química atmosférica. A compreensão da natureza desses compostos é de fundamental importância para o entendimento dos processos atmosféricos. LAURIANE

Referências

1. Silva, R. W. C.; Paula, B. L. Causa do aquecimento global: antropogênica versus natural. *Terra e Didática*. **2009**, 5(1):42-49
2. Su, Y-T.; Huang Y-H.; Witek, H. A.; Lee, Y-P. Infrared Absorption Spectrum of the Simplest Criegee Intermediate CH_2OO . *Science*. **2013**, 340, 6129, 174-176.
3. Su Y-T, LIN, H-Y.; Putikam, R.; Matsui, H.; Lin, M. C.; Lee, Y-P. Extremely rapid self-reaction of the simplest Criegee intermediate CH_2OO and its implications in atmospheric chemistry. *Nature Chemistry*. **2014**, 6, 477 – 483.
4. Stone, D.; Blitz, M.; Daubney, L.; Howes, N. U. M.; SEAKINS, P. Kinetics of CH_2OO reactions with SO_2 , NO_2 , NO , H_2O and CH_3CHO as a function of pressure. *Phys.Chem.Chem.Phys*. **2014**, 16, 1139.
5. Mauldin III, R. L. et al. A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide. *Nature*. **2012**, 488, 193–196,.
6. Welz, O.; Savee J. D.; Osborn D. L.; Vasu S. S.; Percival C. J.; Shallcross D. E.; Taatjes, C. A.; Direct Kinetic Measurements of Criegee Intermediate (CH_2OO) Formed by Reaction of CH_2I with O_2 . *Science*. **2012**, 335, 204–207.
7. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science*. **1997**, 276, 1045.
8. Santos, F. A. Estudo teórico das reações do intermediário Criegee - óxido de formaldeído (CH_2OO) - com o dióxido de enxofre e com a água utilizando a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. Dissertação de mestrado. **2014**, 170.
9. Criegee, R. Mechanism of Ozonolysis. *Angewandte Chemie International Edition in English*. Wiley. **1975**, 14, 11, 745-752.
10. Vereecken, L.; Lifting the Veil on an Old Mystery. *Science*. **2013**, 340, 154.
11. Raupp, D.; Serrano, A.; Martins, T. L. C. A evolução da química computacional e sua contribuição para a educação em Química. *Revista Liberato*. **2008**, 9, 12, 13-22.
12. Pascutti, P. G. Introdução à Modelagem e Dinâmica Molecular, IBCCF, UFRJ. **2002**, 1, 1-38.
13. Lewars, E. G. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. 2º. ed. Springer Science+Business Media, BV: New York, **2011**.
14. Marx, D.; Hutter, J. Ab Initio Molecular Dynamics: Basics Theory and Advanced Methods. Cambridge University Press: New York, **2009**.
15. Car, R.; Parrinello, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Physical Review Letters*. **1985**, 55, 2471.
16. Kirkpatrick, S.; Gellett, C. D.; Vecchi, M. P. Optimization by Simulated Annealing. *Science*. **1983**, 220, 671.
17. Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Reviews of Modern Physics*. **1992**, 64, 1045.
18. Szabo, A.; Ostlund, N. S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, **1996**.
19. Nosé, S.; A molecular dynamics method for simulations in the

canonical ensemble. J. Mol. Phys. **1984**, 52, 255.

20. Nosé, S.; A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. J. Chem. Phys. **1984**, 81, 511.
21. Blöchl, P. E.; P. M. Adiabaticity in First-Principle Molecular Dynamics. Physical Review B. **1992**, 45, 9413.
22. Chang, R. Química. McGraw-Hil. 5ª. Ed. **1994**.

Rubem dos S. Pereira¹, Lauriane G. Santin², Flávio A. dos Santos³ & Solemar S. Oliveira^{*1}

¹ Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA) – Universidade Estadual de Goiás (UEG)

² Faculdade Evangélica Goianésia (FACEG)

³ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – Campus Uruaçu

*E-mail: solemar@ueg.br

Aplicação de Métodos Combinados de Coagulação-Eletroquímico-Fotocatálise Solar para o Tratamento de Lixiviado do Aterro Sanitário de Catalão-GO

Jordanna K. R. Aleixo, Larissa F. da Silva, Andreia D. Barbosa,
Mayra S. de Oliveira & Leonardo S. Andrade

Este trabalho apresenta e discute os resultados obtidos no tratamento do lixiviado, proveniente do aterro sanitário de Catalão-GO, a partir da combinação das técnicas de coagulação química (cloreto férrico) e processos de oxidação avançada (POA): Foto-Fenton artificial, Foto-Fenton solar, Foto-eletro-fenton-solar e Eletroquímico (eletrodo de diamante dopado com boro - DDB). Para isso, parâmetros tais como: turbidez, carga orgânica (DQO), cor e espécies inorgânicas foram avaliados. A melhor condição para o processo de coagulação envolveu uma dosagem de 20 mL/L de FeCl_3 em pH 5,5 e assim, prosseguiu-se para os tratamentos pela aplicação dos POA durante 180 min.

Palavras-chave: *lixiviado; coagulação; POA.*

This paper presents and discusses the results obtained in the treatment of leachate from the Catalão-GO landfill, using the combination of chemical coagulation technique (ferric chloride) and the advanced oxidation processes (AOP): artificial photo-Fenton, solar photo-Fenton, photo-electro-fenton-solar and electrochemical (boron-doped diamond electrode - BDD). For this, parameters such as turbidity, organic load (COD), color and inorganic species were evaluated. The best condition for the coagulation process involved a 20 mL/L dosage of FeCl_3 at pH 5.5 and thus, the treatments were continued by applying the POA for 180 min.

Keywords: *leachate; coagulation; AOP*

Introdução

Nos dias atuais, a escassez dos recursos hídricos tem sido considerada uma das maiores preocupações ambientais e está relacionada não necessariamente a um fator específico, mas a uma sequência de fatores que proporcionam um impacto de caráter mundial. O crescimento populacional descontrolado, a mudança na produtividade, consumo e nas atividades industriais, propiciam excessivo uso da água e imensa produção de resíduos sólidos descartados em aterros sanitários^{1,2}. O método de descarte de resíduos sólidos em aterros sanitários é amplamente utilizado devido à facilidade e ao baixo custo. No entanto, esta disposição prática leva a consequentes desvantagens, pois além de demandar amplo espaço, há uma produção de grandes volumes de lixiviado que submete a altos riscos de vazamentos no ar, água e solo³.

Sendo a água um dos elementos essenciais para a vida, é indiscutível que para preservar este recurso, de forma quantitativa e qualitativa, é necessário o estabelecimento de novos métodos que viabilizem o tratamento deste efluente para minimizar a contaminação, enquadrando-o nos requisitos para descarte e reuso, e, além da sustentabilidade, manter abastecimento atual e das gerações futuras. Assim, estudos relacionados à investigação de novos processos de tratamento de efluentes, especificamente de lixiviado de aterro, têm se tornado frequentes, visto que as técnicas convencionais utilizadas tais como, processos biológicos, aeróbio, anaeróbico e uma variedade de processos físico-químicos⁴ não apresentam eficiência adequada no tratamento deste efluente¹, comprometendo a qualidade dos recursos hídricos.

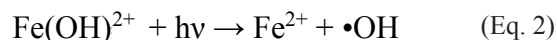
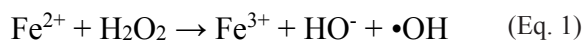
A interação da água da chuva com os resíduos sólidos descartados em aterros, em degradação, produz um líquido escuro e altamente contaminante, denominado lixiviado de aterro, ou chorume. Este efluente possui composição variada e complexa, pois é dependente de uma série de fatores como, natureza dos resíduos descartados, idade do aterro, precipitação e clima⁵. No entanto, sua toxicidade resume em possuir componentes orgânicos, inorgânicos, metais pesados, compostos xenobióticos, alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO),

amônia^{1,5,6} e ainda, forte odor, alta turbidez e coloração. São estas as características que invalidam o tratamento por meio da aplicação dos métodos biológicos, devido à capacidade limitada dos microorganismos em degradar substâncias orgânicas tóxicas e recalcitrantes presente no efluente.

Diante deste problema, o pré-tratamento, realizado por meio do processo de coagulação, destaca-se como um procedimento essencial para obtenção de bons resultados para o tratamento de efluentes complexos. Este processo consiste na adição de sais, de metais inorgânicos, como sulfato de alumínio e cloreto férrico⁷, que têm como objetivo promover a desestabilização das partículas coloidais em suspensão em água, disposta de cor e turbidez, para a formação de partículas que possam ser removidas em um processo físico de separação, seja por sedimentação ou flotação⁸. Além da escolha do coagulante é necessário também nesse processo a otimização de parâmetros tais como, dosagem do coagulante e pH, fundamentais para obtenção de redução de turbidez e, dependendo do efluente, da cor⁹.

O uso de Processos de Oxidação Avançada (POA) é considerado como uma das alternativas viáveis para o tratamento de efluentes contendo compostos refratários semelhantes ao lixiviado⁹. Esse método baseia-se na produção de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) que podem mineralizar compostos extremamente recalcitrantes e gerar produtos inofensivos e totalmente oxidados como CO_2 e H_2O ¹⁰. Dentre os variados procedimentos existentes de geração de radical hidroxila, o método escolhido para a investigação principal da eficiência no tratamento do efluente chorume deste trabalho foi o foto-Fenton.

O processo foto-Fenton consiste na produção de radicais hidroxilas pela decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por íons ferrosos (Fe^{2+}), em meio ácido (Equação 1)^{11,12}. Essa reação de Fenton, descoberta por Henry J. H. Fenton, combinada à radiação ultravioleta (UV) proporciona aumento da eficiência na geração de radicais hidroxila devido à regeneração de íons Fe^{2+} (Equação 2)^{12,13}.



Além disso, o uso de processos eletroquímicos no tratamento de efluentes também podem colaborar de forma significativa. Isso porque, além de não apresentar custo operacional elevado (desde que devidamente programado), a técnica também se baseia na oxidação de compostos orgânicos a partir da geração de espécies $\bullet\text{OH}$, formadas pela oxidação eletroquímica da água¹³. Dentre os diversos tipos de eletrodos utilizados nessa tecnologia, o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) possui características excelentes à mineralização de compostos orgânicos, como resistência à corrosão em meios extremos, estabilidade de resposta em longo prazo e ampla janela de potencial em meio aquoso e não-aquoso^{14, 15}.

Diante do exposto, o presente trabalho apresenta e discute os resultados da combinação dos métodos de coagulação química, utilizando o cloreto férrico (FeCl_3), com processos oxidativos avançados no tratamento do efluente lixiviado de aterro sanitário (proveniente do município de Catalão - GO, Brasil) com a finalidade de atender aos requisitos para seu descarte em corpos hídricos.

Procedimento Experimental

COAGULAÇÃO QUÍMICA

As amostras de efluente utilizadas neste estudo foram coletadas no aterro sanitário localizado no municipal de Catalão-GO. O lixiviado foi recolhido de uma das lagoas de estabilização existentes no aterro do município e armazenado em fracos de polietileno em temperatura ambiente.

O processo de coagulação foi realizado em um equipamento Jar Test (Etik®), o qual possui seis cubas de 2 L cada e regulador de rotação das hastes misturadoras. Uma velocidade de rotação de 100 rpm foi aplicada durante 3 min, seguido de mistura lenta durante 30 min a 40 rpm. No final dos ensaios, os flocos resultantes foram deixados em repouso durante 60 min para a sedimentação. Os ensaios de otimização da dosagem de coagulante foram realizados adicionando diferentes volumes de uma solução de cloreto férrico (50 g/L) a 1 L de efluente bruto resultando em dosagens de 4 mL/L, 8 mL/L, 12 mL/L, 16 mL/L, 20 mL/L, 24 mL/L em faixa de pH compreendida entre 5,0 e 7,0.

EXPERIMENTOS PARA O TRATAMENTO FOTO-FENTON

Após o pré-tratamento por coagulação, foram realizados os ensaios de fotodegradação em escala de bancada, utilizando radiação artificial e solar. No processo, usando a radiação artificial, foi empregado como fonte de radiação um reator composto com uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W sem o bulbo protetor e um reservatório do efluente de 1L. Já no processo usando a radiação solar, foi empregado um reator para a fotocatalise solar. Para essa técnica, realizaram-se ajustes para pH 3,0 sendo monitorada a remoção de matéria orgânica (DQO), turbidez e pH. As concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 foram fixadas em 100 mg/L e 2g/L, respectivamente^{16, 17}. Posteriormente, foi também realizado o ensaio com o acoplamento do reator solar ao eletroquímico, para a comparação de todos os processos (foto-Fenton com radiação artificial, foto-Fenton com radiação solar, eletroquímico e foto-eletro-fenton-solar).

EXPERIMENTOS COM O TRATAMENTO ELETROQUÍMICO

As eletrólises foram realizadas, após o pré-tratamento, em um reator de fluxo equipado com eletrodo DDB, (2000-4000 mg/L em Boro, DIACHEM®, Alemanha) utilizando solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 como eletrólito suporte. Este eletrodo de trabalho (Nb/DDB, $A = 36 \text{ cm}^2$) possui dois catodos de aço inoxidável, que foram usadas como contra eletrodos¹⁸. O controle de corrente aplicada no sistema, no intuito de evitar o desperdício de energia, foi feito a partir da determinação de corrente limite (i_{lim}) calculada de acordo com a Equação 3, que considera a demanda química de oxigênio (DQO, em mol/m^3), o coeficiente de transporte de massa obtido para o reator ($k_m, 3,13 \times 10^5 \text{ m/s}$) e a constante de Faraday ($F, 96485 \text{ C/mol}$)¹⁹.

$$i_{\text{lim}}(t) = 4Fk_m DQO \quad (\text{Eq. 3})$$

Os ensaios de eletrólise foram feitos em duas vazões. Em um deles, o processo foi realizado com a vazão de 5,0 L/min com duração de 180 min. Neste processo, os reatores não estavam acoplados e operavam de forma separada. No

outro, a vazão utilizada foi de 1,0 L/min devido à perda de carga hidrodinâmica do sistema quando houve acoplamento entre os reatores eletroquímico e solar.

ANÁLISES QUÍMICAS

Após a determinação das melhores condições do processo de coagulação e de cada tratamento realizado, analisaram-se parâmetros como, DQO - demanda química de oxigênio (Hach DR 2000, $\lambda = 620$ nm), pH, turbidez (Hach DR/850), nitrito (Hach DR/850- reagente NitraVer5); nitrato (Hach DR/850 - reagente NitraVer5), cloro livre (Hach 10069), cloro Total (Hach 10070), cloreto (Método de Mohr) e análise de metais e não-metais (EDX – 7000, Shimadzu).

Resultados e Discussão

As amostras de chorume utilizadas no trabalho foram coletadas no aterro sanitário municipal de Catalão – GO e, posteriormente, analisadas quanto às características do efluente bruto. A Tabela 1 mostra os resultados desta análise.

Tabela 1. Características do efluente bruto de chorume

Parâmetros	Valores
DQO (mg/L)	2080
Turbidez (NTU)	>1100
pH	8,20
Cor	Marrom escuro
Nitrato (mg/L)	14,4
Nitrito (mg/L)	560
Cloro livre (mg/L)	0,16
Cloro total (mg/L)	1,2
Cloreto (mg/L)	368
Análise Elementar (XRF-EDX)	
K	44,86 %
Ca	16,99 %
S	13,71 %
Ag	13,54 %
Cu	7,15 %
Zn	3,77 %

Primeiramente, o pré-tratamento por coagulação química foi avaliado para determinação da melhor condição de dosagem de FeCl_3 a partir da adição de diferentes volumes de uma solução estoque (50 g/L) de coagulante para serem adicionados ao efluente. Para obtenção da melhor condição no tratamento por coagulação, foram analisados os resultados obtidos a partir da variação dos parâmetros de dosagem do coagulante e pH do efluente (Figura 1), sendo o parâmetro pH foi avaliado de acordo com a faixa de ação efetiva de trabalho do coagulante utilizado.

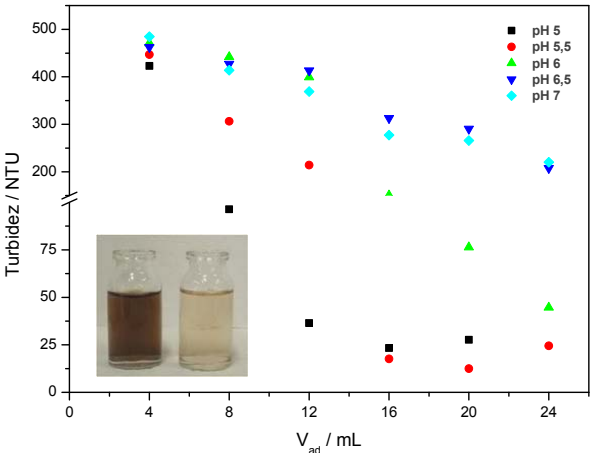


Figura 1. Turbidez versus dosagem de FeCl_3 (50 g/L) em pH 5; pH 5,5; pH 6, pH 6,5 e pH 7.

A medida de turbidez foi utilizada na definição da melhor condição do tratamento por coagulação, e foi avaliada com base em partículas coloidais (matéria orgânica suspensa), que determinam a transparência do efluente. Pode ser observado a partir dos resultados plotados no gráfico da Figura 1 que os parâmetros pH e dosagem apresentam um papel importante na remoção da turbidez.

Ao analisar o gráfico da Figura 1, é possível perceber que em pH 6,0, 6,5 e 7,0 os resultados não foram satisfatórios, pois resultaram em um efluente de alta turbidez. No entanto, em pH 5,0 e 5,5, foram obtidos os melhores resultados em termos de remoção de sólidos e cor. Por um lado, o aumento da dosagem promove melhora significativa na remoção de sólidos (expresso em turbidez) em dosagens ≥ 16 mL/L. Por outro lado, o uso de dosagens de coagulantes superiores

a 20 mL/L leva a um aumento da turbidez, o que evidencia a capacidade máxima de coagulante atividade pois, quando em excesso, pode gerar um aumento da turbidez em função da saturação da solução¹. Portanto, a condição mais adequada para a aplicação do processo de coagulação química foi considerada em pH 5,5 e na dosagem de FeCl₃ de 20 mL/L, que proporcionou uma remoção de turbidez de até 98% em relação ao efluente bruto.

O pré-tratamento também reduziu os valores encontrados para os parâmetros de DQO, nitrato e nitrito total valores (Tabela 2). Em comparação com esses parâmetros no efluente bruto, as taxas de remoção foram de 33%, 64% e 86%, respectivamente (na ordem citada anteriormente). Entretanto, o resíduo encontrava-se ainda incompatível as normas estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)²⁰, pois ainda apresentava cor (Figura 1), odor e uma quantidade de carga orgânica residual elevada.

Tabela 2. Resultados do efluente bruto antes e após o tratamento por coagulação química.

Parâmetros	Efluente Bruto	Após a coagulação
DQO (mg/L)	2080	1394,78
Turbidez (NTU)	>1100	12,5
pH	8,20	3,40
Cor aparente	Marrom escuro	Marrom claro
Nitrato (mg/L)	14,4	5,2
Nitrito (mg/L)	560	80
Cloro livre (mg/L)	0,16	-
Cloro total (mg/L)	1,2	0,4
Cloreto (mg/L)	368	518
Análise Elementar (XRF-EDX)		
K	44,86 %	39,78 %
Ca	16,99 %	12,59 %
S	13,71 %	17,34 %
Ag	13,54 %	-
Cu	7,15 %	10,09 %
Zn	3,77 %	7,6 %
Fe	-	12,59 %

Dada à persistência da toxicidade do efluente, com alta presença de matéria orgânica, mesmo após o tratamento com coagulação, foram avaliados a combinação com métodos de processo oxidação avançada (POA) (foto-Fenton artificial, foto-Fenton solar, foto-eletro-fenton-solar, eletroquímico). A Figura 2 mostra o resultado de desempenho de cada um dos processos aplicados no efluente após pré-tratado por coagulação com FeCl₃ e a Tabela 3 sumariza todos os parâmetros de análise.

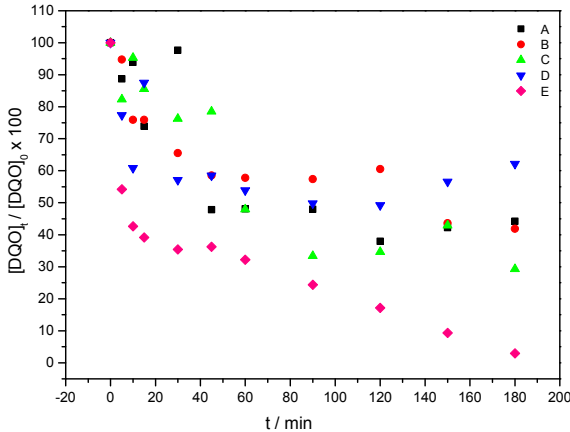


Figura 2. Efeito dos processos de tratamento no efluente chorume: (A) Somente Foto-Fenton artificial; (B) Somente Foto-Fenton-solar; (C) Foto-fenton-solar acoplado com eletroquímico; (D) Eletroquímico com de vazão 1,0 L/min; (E) Eletroquímico com de vazão 5,0 L/min.

O primeiro método investigado foi o tratamento por meio do tratamento por foto-fenton. Neste caso, as variáveis do processo (concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂) foram definidas com base nas melhores condições obtidas em trabalho anterior realizado pelo o grupo de trabalho. Para o processo foto-fenton com radiação artificial, uma remoção de 55,8% da DQO presente no efluente foi removida, enquanto que para o processo Foto-Fenton Solar a redução foi de 58,1%. A diferença na eficiência de remoção entre os métodos se deve a maior margem de espectros presentes na radiação solar, que é formado principalmente por três radiações do espectro eletromagnético: ultravioleta (100-400 nm), visível (400-800 nm) e infravermelho (acima de 800 nm), sendo maior que o espectro radiação da lâmpada, que é constituída somente pela ultravioleta¹⁵.

Tabela 3. Resultados do efluente bruto antes e após os tratamentos por coagulação química e os processo de Oxidação Avançada (POA).

Parâmetros	Efluente bruto	Após coagulação cloreto férrico	Após coagulação com cloreto férrico				
			Foto- Fenton	Foto- Fenton Solar	Foto- Fenton-solar acoplado	Eletroquímico 1L/min	Eletroquímico 5L/min
Nitrato (mg/L)	14,4	5,2	3,8	1,8	3,4	4,3	32
Nitrito (mg/L)	560	80	88	28	246	-	312
Cloro livre (mg/L)	0,16	-	0,03	-	-	-	0,20
Cloro total (mg/L)	1,2	0,4	-	0,7	0,6	1,5	7,2
Cloreto (mg/L)	368	518	2590	2550	2290	2400	570
DQO (mg/L)	2080	1395	616	584	408	867	41
Turbidez (NTU)	>1100	12,5	30,3	25,7	4,8	92	7,5
pH	8,2	3,4	2,0	2,0	2,3	2,9	2,6
Cor	Marrom escuro	Marrom claro	Ausente	Ausente	Ausente	Marrom claro	Ausente
Análise Elementar (XRF-EDX) (%)							
K	44,86	39,78	30,42	35,88	27,79	23,24	28,32
Ca	16,99	12,59	9,27	10,9	6,87	5,36	8,18
S	13,71	17,34	20,41	19,39	47,39	44,71	46,96
Ag	13,54	-	-	-	-	-	-
Cu	7,15	10,09	8,81	8,14	5,0	3,66	5,09
Zn	3,77	7,6	6,89	7,68	3,37	2,67	3,91
Fe	-	12,59	24,2	18,0	9,56	12,68	7,54

O tratamento eletroquímico foi realizado em intensidade de corrente limite (i_{lim}), calculada pela equação 4, apresentada anteriormente. O coeficiente de transporte de massa (K_m) que foi adotado já havia sido determinado em trabalho prévio do grupo de pesquisa, a partir de cronoamperogramas para a oxidação de $[Fe(CN)_6]^{4-}$, registrados sob um regime de fluxo de 1,0 L/min a 5,0 L/min¹⁹. Considerando o coeficiente de transporte de massa a uma taxa de fluxo de 1,0 L/min ($K_m = 0,813 \times 10^{-5}$ m/s), a DQO do efluente após o pré-tratamento por coagulação ($[DQO]_0 = 1395$ mg/L), a densidade de corrente limite calculada foi de 7,5 mA/cm².

O regime de fluxo adotado (1,0 L/min) foi escolhido a título de comparação com o processo foto-fenton-solar acoplado ao eletroquímico, pois essa foi a máxima vazão alcançada pelo sistema. O tratamento por eletrólise resultou em uma redução de matéria orgânica de até ~38 %, um valor considerado baixo, pois em menores vazões o transporte de massa à superfície do eletrodo fica mais limitada. Já para a vazão máxima do sistema (5 L/min) e também em intensidade de corrente limite compatível com a vazão, o percentual de remoção da carga orgânica foi de 97%, ressaltando, assim, a importância do transporte de massa em um sistema em que a oxidação acontece na interface eletrodo/solução.

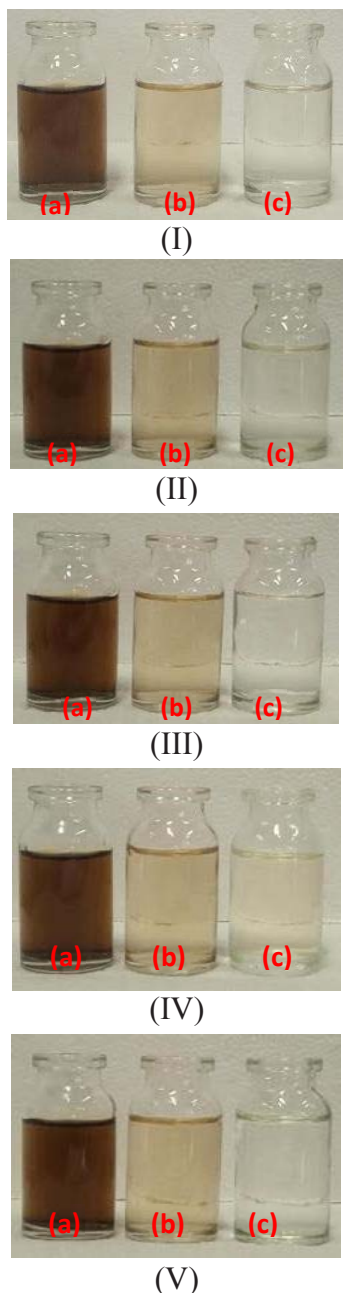


Figura 3. Fotografias (a) do efluente bruto, (b) do efluente tratado por coagulação por FeCl_3 e (c) processo aplicado: (I) Foto-Fenton artificial; (II) Foto-Fenton solar; (III) Foto-eletro-fenton-solar; (IV) Eletroquímico com vazão de 1,0 L/min; (V) Eletroquímico com vazão de 5,0 L/min.

O processo foto-fenton-solar acoplado ao eletroquímico, considerando a vazão máxima de trabalho obtida no sistema igual a 1 L/min, foi o que apresentou o melhor resultado em termos de remoção de DQO, atingindo a remoção de 71%. Além de apresentar uma boa remoção de DQO também apresenta bons resultados na redução da maioria dos parâmetros analisados, com nitrito, turbidez e espécies inorgânicas. As imagens dos resultados obtidos pelos métodos de tratamento utilizados estão apresentadas na Figura 3.

Conforme pode ser observado por meio da Figura 3, quase todos os métodos de tratamento adotados foram eficientes na remoção da coloração e turbidez do efluente, sendo apenas o método IV com menor eficiência para remoção de turbidez mesmo após o tratamento aplicado. De um modo geral, os tratamentos utilizados neste trabalho apresentam um bom desempenho na remoção da carga orgânica e demais compostos presente no efluente, sendo o melhor resultado alcançado no tratamento eletroquímico na vazão de 5,0 L/min seguido do foto-fenton-solar acoplado com eletroquímico.

Conclusão

Considerando os resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que o tratamento do chorume do aterro sanitário de Catalão - GO apenas com o método de coagulação, utilizando o FeCl_3 , reduz significativamente os parâmetros de cor, turbidez, quantidade de matéria orgânica presente no efluente, mas não atinge os padrões necessários para o seu reaproveitamento ou para o descarte nos corpos hídricos. Por este motivo, o efluente tratado por meio de coagulação química foi combinado a processos de tratamento que utilizam a oxidação avançada.

Em relação às condições iniciais do efluente bruto, a combinação da coagulação com os processos de oxidação avançada, resultou na eliminação de parâmetros como cor e turbidez na melhor condição alcançada, além de degradar até 97% da matéria orgânica presente no efluente pelo método eletroquímico em maior vazão. Bons resultados também foram alcançados pelo acoplamento do processo foto-fenton-solar e eletroquímico, com 71% de remoção da DQO.

Referências

- Renou, S.; Givaudan J. G.; Poulain, S.; Dirassouyan, F.; Moulin, P. "Landfill leachate treatment: Review and opportunity". *J. Hazard. Mater.*, 150 (3): 468-493, **2008**.
- Oliveira, M. S. de; et al. Landfill Leachate Treatment by Combining Coagulation and Advanced Electrochemical Oxidation Techniques. *ChemPubSoc Europe. ChemElectroChem*, 6, 1427-1433, **2019**.
- E. Dojkgraaf, H. R. J. Vollebergh, *Ecol. Econ.* **2004**, 50, 233-247.
- Serafim, Aline Camillo; et al. Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamentos. *Anais do III Fórum de Estudos Contábeis* **2003**. Disponível em: < <https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2016/06/Chorume-impactos-ambientais-e-possibilidades-de-tratamento.pdf> >. Acesso em: julho de 2018.
- Pastore, C.; Barca, E.; Del Moro, G.; Di Iaconi, C.; Loos, M.; Singer, H.p.; Mascolo, G. "Comparison of different types of landfill leachate treatment by employment of nontarget screening to identify residual refractory organics and principal component analysis". *Sci. Total Environ.*, 635: 984-994, **2018**.
- Oliveira, L. F.; Silva, S.m.c.p.; Martinez, C.b.r. "Assessment of domestic landfill leachate toxicity to the Asian clam *Corbicula fluminea* via biomarkers". *Ecotox. Environ. Safe.*, 103: 17-23, **2014**.
- Lee, C. S., Robinson, J., Chong, M. F., *Process Saf. Environ.*, **2014**, 92, 489.
- Richter, Carlos A; 'Água' Métodos e Tecnologia de Tratamento. 3ª Ed. São Paulo. Blucher, **2009**.
- Amor, C.; De Torrez-Socias, E.; Peres, J.a.; Maldonado, M.i.; Oller, I.; Malato, S.; Lucas, M.s. "Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes." *J. Hazard. Mater.*, 286: 261-268, **2015**.
- Moreira, F.c.; Boaventura, R.a.r.; Brillas, E.; Vilar, V.j.p. "Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters". *Appl. Catal. B Environ.*, 202: 217-261, **2017**.
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K. J. "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment". *Journal of Environmental Chemical Engineering. Chem.*, **2014**, 2 (1), 557.
- Silva, L. F.; et al. Combining Chemical and Photo-Fenton Solar Coagulation Processes in the Treatment of Real Wastewater from Paint Industry. *Orbital: Electron. J.* 129 Chem. 11 (2): 128-132, **2019**.
- De Amorim, K. P., Romualdol, L. L., Andrade, L. S. "Performance and Kinetic-Mechanistic Aspects in the Electrochemical Degradation of Sulfadiazineon Boron-Doped Diamond. Electrode". *J. Braz. Chem. Soc.* 25: 1484-1492, **2014**.
- Andrade, L. S.; Moraes, M. C., Rocha-Filho, R. C., Fatibello-Filho, O., Cass, Q. B. "A multidimensional high performance liquid chromatographymethod coupled with amperometric detection using a boron-doped diamondelectrode for the simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in bovine milk." *Anal. Chim. Acta.* 654: 127-132, **2009**.
- Panizza M., Cerisola, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochim. Acta*, 51(2): 191, **2005**.
- Silva, Jader de Oliveira, "Avaliação isolada e integrada dos processos de coagulação floculação-decantação e Foto-Fenton para o tratamento de chorume" ". Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, **2017**. [Orientador: Alam Gustavo Trovó].
- Silva, Valdislaine Maria da,. "Degradação da matéria orgânica presente em chorume de aterro sanitário e de ciprofloxacino por processos de oxidação avançada". Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, **2016**. [Orientador: Alam Gustavo Trovó].
- Silva, L.f.; Barbosa, A.d; De Paula, H.m.; Romualdo, L.L.; Sadoyama, G.; Andrade, L.S. "Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: proposals for disposal and/or reuse of treated water". *Water Res.*, 101: 467-475, **2016**.
- De Amorim, K.P., Romualdo, L.L., Andrade, L.S., **2013**. Electrochemical degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim at boron-doped diamond electrode: performance, kinetics and reaction pathway. *Sep. Purif. Technol.* 120, 319e327.
- Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de Maio de **2011**, Dispõe sobre as condições e padrão de lançamento de efluentes Complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília, 16 de Maio 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em setembro de 2019.

Jordanna K. R. Aleixo,
Larissa F. da Silva, Andreia D.
Barbosa, Mayra S. de Oliveira
& Leonardo S. Andrade*

Universidade Federal de Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Química, Avenida Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, Setor Universitário, Catalão, Goiás, Brasil, CEP: 75704-020.

*E-mail: ls_andrade@ufg.br

Caracterização e Avaliação da Toxicidade de MP_{10} Presentes na Área Urbana de Catalão – GO Associados a Parâmetros Climatológicos

Marcos E. G. do Carmo, Fernanda C. da C. Kunizaki, Nara L. da S. Sousa & Lincoln L. Romualdo

Este trabalho apresenta valores da variação de concentração, caracterização elementar e avaliação da toxicidade in vitro no material particulado $10\ \mu m$ (MP_{10}) coletado em dois sítios na área urbana de Catalão-GO. O período amostrado foi entre 05/08/17 a 28/03/18. Os valores de concentração de MP_{10} estavam em conformidade com a legislação do CONAMA. A espectrometria de fluorescência de raios X identificou a presença majoritária de ferro e menores quantidades de fósforo e enxofre, caracterizando o MP_{10} como resultado da ressuspensão de solo, emissão veicular e emissões do setor industrial. No estudo de toxicidade verificou-se que o MP_{10} não inibiu o desenvolvimento de culturas bacterianas.

Palavras-chave: *Poluição atmosférica; MP_{10} ; EFX-ED; Toxicidade de MP_{10}*

This work presents concentration variation, characterization and evaluation of in vitro toxicity of PM_{10} $10\ \mu m$ particulate material (PM_{10}) collected at two sites in the urban area of Catalão-GO. Sampling was carried out during the period from 08/05/17 to 03/28/18. PM_{10} concentration measurement were in accordance with CONAMA legislation. X-ray fluorescence spectrometry identifies the mainly presence of iron and small amount phosphorus and sulfur, characteristic the PM_{10} as a result of soil re-suspension, vehicular emission and emissions from industrial sources. The toxicity study using PM_{10} as hazards particles did not show the inhibit bacterial growth.

Keywords: *air pollution; MP_{10} ; XRF-EDX; MP_{10} Toxicity*

Introdução

Com o crescimento industrial, evolução tecnológica e o aumento populacional, estudos visando à avaliação da contribuição para a degradação do meio ambiente, riscos à saúde e a qualidade de vida das pessoas, causados pela poluição do ar tem tido um grande aumento¹⁻³. Os principais poluentes do ar são os materiais particulados (MP), metais, O₃, CO, SO_x, H₂S, gases ácidos (HF, HCl), NO_x, compostos orgânicos voláteis, solventes, pesticidas, metano, bioaerossóis e radionuclídeos⁴⁻⁵.

O MP diz respeito às partículas sólidas ou líquidas em suspensão, na forma de neblina, aerossol, fuligem, entre outros, onde partículas que possuem diâmetro aerodinâmico igual ou menor que 10 µm são denominados MP₁₀ ou partículas inaláveis grossas. Sua morfologia (tamanho/forma), composição química e origens se apresentam das formas mais variáveis. No entanto, trata-se de uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, tais como: SO₄⁻², NO₃⁻, NH₄⁺ e H⁺, fuligem, cinzas, partículas do solo, pólen e uma variedade de metais sob a forma de metais traço como, por exemplo, Pb, Hg, V, Cd, Cr e etc., e elementos da crosta, tais como Fe, Ca, Si e Al⁶⁻⁸. Sendo importante ressaltar que sua composição varia de acordo com a localização e o clima. Contudo, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) regulamentou, em 28 de junho de 1990, um limite de concentração média em 24 horas de 150 µg.m⁻³, regulamentação esta que foi revogada em novembro de 2018 e modificada para 120 µg.m⁻³.

Estudos epidemiológicos indicam que o MP suspenso na atmosfera está associado a riscos à saúde pública, como o aumento da incidência de doenças respiratórias, cardiovasculares, neurológicas e câncer, especialmente em crianças e idosos⁹⁻¹³. Partículas suspensas no ar atmosférico, principalmente as de menor tamanho, podem ser inaladas até os alvéolos das vias inferiores dos pulmões, causando uma série de problemas, uma vez que essas partículas contêm metais que podem ser responsáveis por inúmeros efeitos à saúde e ao meio ambiente¹⁴. Estas partículas podem ser provenientes de diferentes fontes, como emissões

veiculares, atividades industriais, processos de combustão, poeira mineral e etc.¹⁵⁻¹⁷.

Além dos perigos que a fração inorgânica do MP pode causar a saúde, deve-se atentar também para a fração orgânica destas partículas, onde podem estar presentes microrganismos¹⁸⁻¹⁹. Esses bioaerossóis, que são fungos, vírus, bactérias, esporos e pólen, tendem a se unir na fração mais grossa do MP, podendo também ser encontrados na fração fina devido ao mecanismo de reação entre os agentes biológicos e o MP, uma vez que as partículas de origem biológica podem corresponder de 22% a 30% do particulado total e 5 a 10% do material ressuspenso²⁰⁻²¹.

Diante da problemática descrita, é evidente a importância do monitoramento do MP inalável. Portanto, esta comunicação, objetiva o estudo da concentração, caracterização e toxicidade do MP₁₀, bem como a investigação de possíveis fontes emissoras, na cidade de Catalão – GO, localizada no sudeste de Goiás, divisa com o estado de Minas Gerais.

Materiais e Métodos

LOCAL DE AMOSTRAGEM

As amostragens foram realizadas no município de Catalão – GO, localizado na região sudeste do estado. Das 60 amostras estudadas, 30 foram amostradas no *campus* I da Universidade Federal de Catalão (UFCat/UFG) e as outras 30 amostragens foram realizadas no centro da cidade, localizado a 2,3 Km do *campus* universitário.

AMOSTRAGEM

As amostragens foram realizadas de seis em seis dias, em filtros de fibra de vidro da marca Whatman, no período compreendido entre os dias 05/08/2017 a 28/03/2018 com exposição do amostrador de grande volume por 24 horas em cada amostragem, seguindo a metodologia estabelecida pela Norma ABNT-NBR (ABNT, 1997). A partir do volume de ar amostrado, e da massa amostrada, suas concentrações foram determinadas.

ANÁLISE ELEMENTAR

A análise da composição inorgânica do MP₁₀ foi realizada utilizando um Espectrômetro de Fluorescência de Raio – X por Energia Dispersiva (EFX-ED 7000, Shimadzu).

Este equipamento identifica elementos com número atômico maior ou igual a 11 e menor ou igual a 92, ou seja, sua faixa de identificação compreende os elementos entre o sódio (Na) e o urânio (U). As amostras de filtro com MP₁₀ depositado foram analisadas diretamente, sem a necessidade de tratamento prévio da amostra. O método programado utilizou os canais Na-Sc, para identificação de elementos leves, e Al-U para os mais pesados, vácuo (para ajudar na identificação de elementos mais leves e em menores quantidades), colimador de 5 mm e um tempo total de 7 minutos para cada análise.

TESTES DE TOXICIDADE

O estudo citotóxico do MP₁₀ foi realizado através do teste de antibiograma adaptado para amostras de filtros. Com um perfurador, foram confeccionados discos de 6 mm dos filtros de MP₁₀ (amostras e branco) que, em seguida, foram colocados em frascos. Diluiu-se 7,6 g de Ágar (Mueller Hinton) em 200 mL de água destilada para o preparo do meio de cultura. Foram levados para autoclave os frascos contendo os filtros, o meio de cultura e as placas de Petri, durante 15 minutos e a 127 °C com a finalidade de esterilizar. Após esterilização foram colocados cerca de 20 mL de Ágar em cada placa de Petri e assim que o meio de cultura adquiriu consistência, realizou-se a inoculação das bactérias. Os discos foram colocados sob a superfície do meio de cultura e levados a estufa por 24 horas a 37°C. As bactérias escolhidas foram *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*.

Foram realizados testes com os filtros sem a esterilização e inoculação das bactérias, a fim de avaliar a presença de microrganismos no MP₁₀.

Além disto, foram realizados estudos com microdiluição em caldo, onde foram pesados 0,1 g dos filtros coletados no Centro, UFCat/UFG e dos filtros em branco, e colocados em tubo de plástico. Em seguida, foram adicionados 10 mL

de água deionizada nos tubos e estes levados em ultrassom (ELMASONIC E 30H) por 10 minutos. Logo após retirou-se o filtro, sobrando assim, a solução de filtro. O meio de cultura foi preparado com 21 g de caldo (Mueller Hinton) em 1 L de água. Em uma placa Elisa foram colocados 20 µL de inóculo (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*), em seguida, foram adicionados 100 µL da amostra (solução dos filtros) e 100 µL de meio de cultura. Para o controle positivo utilizou-se 200 µL de meio de cultura com 20 µL de inóculo e, para o controle negativo, foram utilizados 220 µL de meio de cultura. Nas amostras sem a presença do inóculo foram colocados 120 µL de meio de cultura com 100 µL da solução do filtro.

Resultados e Discussão

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA - CONCENTRAÇÕES DE MP₁₀

Diante dos resultados obtidos nos dois sítios amostrados (Figura 1), observa-se que não houve extrapolção do limite regulamentado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 150 µg.m⁻³, em vigência naquele período.

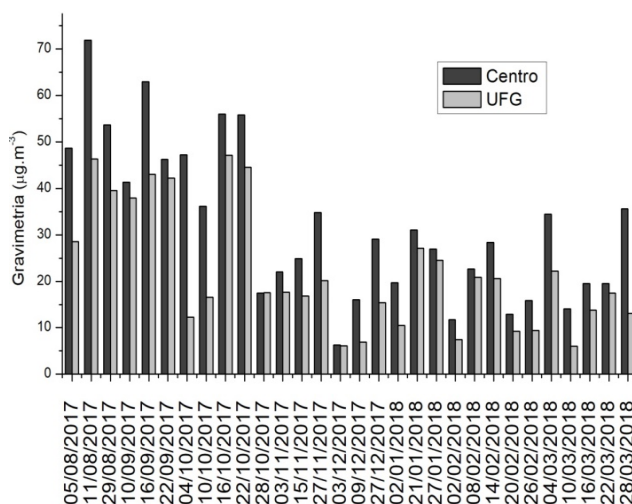


Figura 1. Concentrações de MP₁₀ nos dois pontos de coleta da cidade de Catalão no período de agosto de 2017 a março de 2018.

Na análise gravimétrica comparativa é observado que as concentrações das amostras coletadas no centro da cidade se mantêm maiores que aquelas amostradas nas dependências da UFCat/UFG. Assim foi confeccionado um diagrama de caixa (boxplot da Figura 2), onde evidencia-se, de forma mais clara, a obtenção de concentrações de MP_{10} maiores no centro.

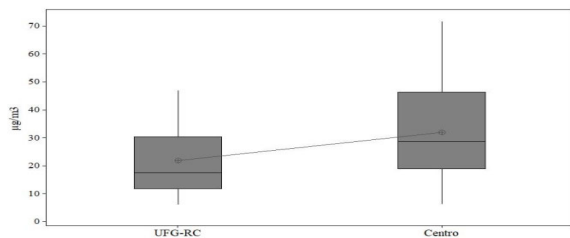


Figura 2. Boxplot das concentrações de MP_{10} da UFCat/UFG e Centro

O amostrador do centro está localizado ao lado de um semáforo em uma das avenidas com maior fluxo veicular da cidade, enquanto o amostrador da UFCat/UFG está em uma região com menor fluxo veicular. Portanto a maior quantidade de MP_{10} no centro é atribuível a emissões veiculares²²⁻²³, o que pode ser notado também pela coloração mais escura do filtro amostrado (Figura 3) indicando a maior presença de fumaça (FMC), não analisada neste estudo. São notadas no diagrama que as concentrações também variaram mais nas amostras coletadas no centro do que aquelas coletadas na UFCat/UFG. Tal fato está ligado às amostragens em domingos e/ou feriados, onde é mais perceptível uma diminuição da concentração de MP_{10} , decorrente da queda de fluxo veicular, no centro da cidade.

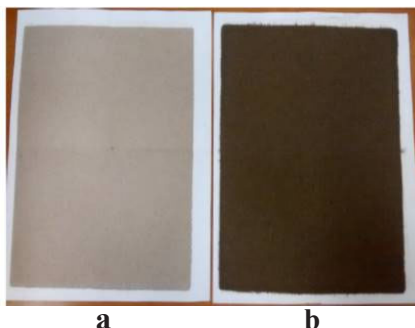


Figura 3. Filtros amostrados na UFCat/UFG (a) e centro (b).

Na Figura 4 são apresentadas as concentrações de MP_{10} em função da pluviosidade nos dias de amostragem. Parâmetro este que colabora com a diminuição da concentração de MP_{10} , já que a pluviosidade favorece a depuração da atmosfera promovendo a remoção das partículas suspensas por deposição úmida²⁴. Observa-se que conforme se inicia o período chuvoso, a concentração de MP_{10} decresce, permanecendo baixa por todo o período, sendo observado inclusive que nos dias com precipitações mais elevadas, tais como o dia 28/10/2017, a diminuição da concentração de material particulado torna-se ainda mais acentuada.

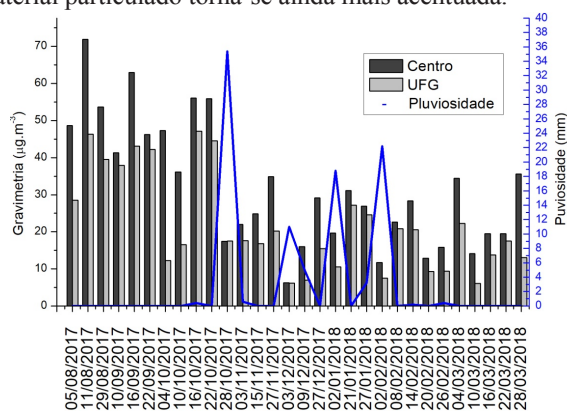


Figura 4. Concentrações de MP_{10} nos dois pontos de coleta da cidade de Catalão no período de agosto de 2017 a março de 2018 em função da pluviosidade.

No que se diz respeito à avaliação de fontes emissoras de poluentes, um fator importante para a determinação das mesmas, é a direção dos ventos. A Tabela 1 apresenta as direções dos ventos observadas nos dias amostrados, onde é visto que em 40% das amostragens, os ventos se apresentaram majoritariamente na direção nordeste (NE), sendo que neste sentido foram obtidos os maiores valores de concentração de MP_{10} no período amostrado, uma média de $42,14 \mu\text{g.m}^{-3}$ no centro e $30,20 \mu\text{g.m}^{-3}$ na UFCat/UFG, enquanto a média de concentração nas demais direções, dos respectivos pontos, foi de $24,70 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $16,43 \mu\text{g.m}^{-3}$. Tal observação permite associar que maiores concentrações de MP_{10} na cidade de Catalão – GO estão associadas a emissões fugitivas advindas da região nordeste da cidade, onde se localiza um dos complexos industriais do município.

Tabela 1. Rosa dos ventos nos dias de amostragem para cada mês.

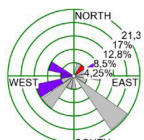
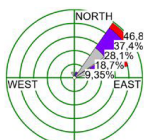
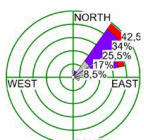
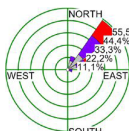
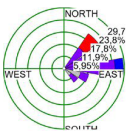
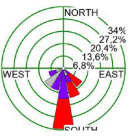
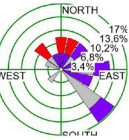
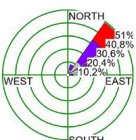
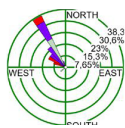
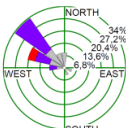
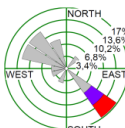
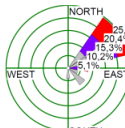
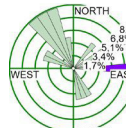
Agosto/2017				Velocidade do vento (m/s)		
Rosa dos Ventos				>= 11,10 8,80 - 11,10 5,70 - 8,80 3,60 - 5,70 2,10 - 3,60 0,50 - 2,10		
Data de Amostragem	05/08/17	11/08/17	29/08/17			
Concentração Centro	48,62 µg/m3	71,87 µg/m3	53,66 µg/m3			
Concentração UFCat/UFG	28,51 µg/m3	46,29 µg/m3	36,59 µg/m3			
Setembro/2017				Velocidade do vento (m/s)		
Rosa dos Ventos				>= 11,10 8,80 - 11,10 5,70 - 8,80 3,60 - 5,70 2,10 - 3,60 0,50 - 2,10		
Data de Amostragem	10/09/17	16/09/17	22/09/17			
Concentração Centro	41,31 µg/m3	62,93 µg/m3	46,22 µg/m3			
Concentração UFCat/UFG	37,89 µg/m3	43,06 µg/m3	42,21 µg/m3			
Outubro/2017				Velocidade do vento (m/s)		
Rosa dos Ventos						>= 11,10 8,80 - 11,10 5,70 - 8,80 3,60 - 5,70 2,10 - 3,60 0,50 - 2,10
Data de Amostragem	04/10/17	10/10/17	16/10/17	22/10/17	28/10/17	
Concentração Centro	47,25 µg/m3	36,12 µg/m3	56,03 µg/m3	55,85 µg/m3	17,44 µg/m3	
Concentração UFCat/UFG	12,27 µg/m3	16,58 µg/m3	47,17 µg/m3	44,55 µg/m3	17,52 µg/m3	
Novembro/2017				Velocidade do vento (m/s)		
Rosa dos Ventos				>= 11,10 8,80 - 11,10 5,70 - 8,80 3,60 - 5,70 2,10 - 3,60 0,50 - 2,10		
Data de Amostragem	03/11/17	15/11/17	27/11/17			
Concentração Centro	22,00 µg/m3	24,88 µg/m3	34,84 µg/m3			
Concentração UFCat/UFG	17,65 µg/m3	16,82 µg/m3	20,19 µg/m3			

Tabela 1. Rosa dos ventos nos dias de amostragem para cada mês. — Continuação

Dezembro/2017				Velocidade do vento (m/s)
Rosa dos Ventos				>= 11,10 8,80 - 11,10 5,70 - 8,80 3,60 - 5,70 2,10 - 3,60 0,50 - 2,10
Data de Amostragem	03/12/17	09/12/17	27/12/17	
Concentração Centro	6,29 µg/m3	16,01 µg/m3	29,11 µg/m3	
Concentração UFCat/UFG	6,12 µg/m3	6,94 µg/m3	15,4 5µg/m3	

Janeiro/2018				Velocidade do vento (m/s)
Rosa dos Ventos				>= 11,10 8,80 - 11,10 5,70 - 8,80 3,60 - 5,70 2,10 - 3,60 0,50 - 2,10
Data de Amostragem	02/01/18	21/01/18	27/01/18	
Concentração Centro	19,69 µg/m3	31,06 µg/m3	26,91 µg/m3	
Concentração UFCat/UFG	10,49 µg/m3	27,13 µg/m3	24,57 µg/m3	

Fevereiro/ 2018						Velocidade do vento (m/s)
Rosa dos Ventos						>= 11,10 8,80 - 11,10 5,70 - 8,80 3,60 - 5,70 2,10 - 3,60 0,50 - 2,10
Data de Amostragem	02/02/18	08/02/18	14/02/18	20/02/18	26/02/18	
Concentração Centro	11,71 µg/m3	22,62 µg/m3	28,33 µg/m3	12,84 µg/m3	15,85 µg/m3	
Concentração UFCat/UFG	7,46 µg/m3	20,85 µg/m3	20,56 µg/m3	9,26 µg/m3	9,41 µg/m3	

Março/ 2018						Velocidade do vento (m/s)
Rosa dos Ventos						>= 11,10 8,80 - 11,10 5,70 - 8,80 3,60 - 5,70 2,10 - 3,60 0,50 - 2,10
Data de Amostragem	04/03/18	10/03/18	16/03/18	22/03/18	28/03/18	
Concentração Centro	22,35 µg/m3	14,10 µg/m3	19,49 µg/m3	19,52 µg/m3	35,48 µg/m3	
Concentração UFCat/UFG	22,23 µg/m3	6,07 µg/m3	13,76 µg/m3	17,49µg/m3	13,07 µg/m3	

ANÁLISE EMENTAR DO MP₁₀

Os resultados da análise elementar por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EFX-ED) evidenciam a presença de elementos comuns de ressuspensão de solo, como ferro (Fe), silício (Si), cálcio (Ca) e outros. Além disso, ressalta-se que a técnica foi eficiente também na identificação daqueles elementos com menor intensidade de energia, consequentemente presentes em menor quantidade nas amostras analisadas. A região estudada, apresenta um complexo de extração e beneficiamento de rocha fosfática para obtenção de fertilizantes fosfatados. Assim, o complexo industrial dispõe de grande infraestrutura tanto para operações unitárias quando para processos químicos, gerando emissões fugitivas. Estas podem ser estudadas pela dispersão através dos ventos, direções e velocidades. O elemento fósforo (P) foi identificado em todos os filtros amostrados. Associado a direção dos ventos foi possível indicar a possível fonte emissora através do fósforo presente no MP₁₀. A interpretação dos resultados se voltou à presença deste elemento nas amostragens realizadas no *campus* da UFCat/UFG. No local há uma estação do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), onde há o monitoramento diário de parâmetros climatológicos, como direção e velocidade dos ventos, humidade, pressão atmosférica, etc.

Foi notado que as intensidades do fósforo em cada amostra se comportam de maneira independente à concentração de MP₁₀ no filtro, ou seja, não é evidenciada uma relação entre a concentração do MP₁₀ e a intensidade de fósforo na amostra. Utilizando as energias de identificação para o fósforo (P) através do EFX-ED, associadas com a direção dos ventos conforme disposto na Figura 5, observa-se que conforme a orientação da direção dos ventos, proveniente das direções nordeste, leste e sudeste (NE/E/SE) (c) em relação ao sítio de amostragem, há um aumento significativo das intensidades, diferentemente quando os ventos são proveniente das direções opostas, ou seja, noroeste, oeste e sudoeste (NO/O/SO) (a) do município.

Portanto este resultado aponta uma maior contribuição de emissões fugitivas agregadas ao MP₁₀ de origem do distrito industrial localizado a leste da cidade.

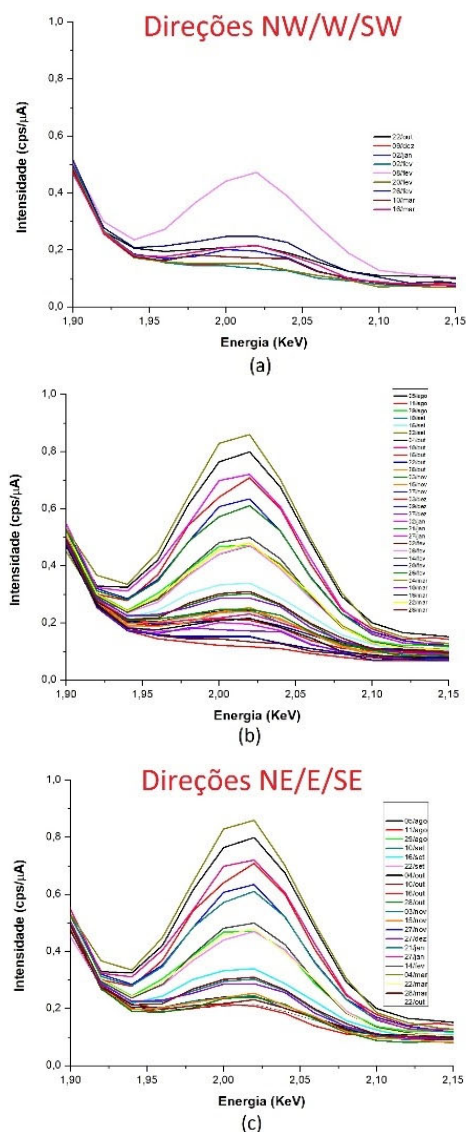


Figura 5. Desmembramento das intensidades (cps/μA) de fósforo (EFX-EDX). (b) Todo o período amostrado. (a) amostras com ventos provenientes NW/W/SW. (b) amostras com ventos provenientes NE/E/SE.

TOXICIDADE DO MP₁₀

Foi realizado o estudo com bactérias indicadoras de contaminação ambiental²⁵, sendo assim, a *Staphylococcus aureus* possui contaminação aerógena e seu mecanismo

de transmissão está nos aerossóis e na poeira e como risco para o ser humano possui o mecanismo de penetração no hospedeiro da inalação podendo ser patógeno de pneumonia, furúnculo dentre outras²⁵. A *Escherichia coli* é um microrganismo patogênico que atua em infecções do trato urinário e pode ser usado como organismo indicador de contaminação em água, seu principal mecanismo de penetração no hospedeiro é através da ingestão, já a *Pseudomonas aeruginosa* causa infecção respiratória, seu mecanismo de transmissão é o solo contaminado e o mecanismo de penetração no hospedeiro é através da pele.

Os filtros foram esterilizados com a finalidade de entender se os metais presentes nestes, influenciam no crescimento dos microrganismos inoculados. As Figuras 6 e 7 ilustram o resultado após o tempo de incubação para amostras coletadas em ambos os locais de amostragem, e, como observado, não houve inibição do crescimento bacteriano

por parte dos elementos inorgânicos presentes nos filtros, conforme apresentado na análise de composição elementar.

O material presente nos filtros não foi maléfico às bactérias, ou seja, não foi tóxico, tendo em vista que não houve a interferência no halo de inibição do crescimento bacteriano formado ao redor do filtro, conforme Tabela 2. Sendo assim, os microrganismos não foram sensíveis ao material presente no filtro, ou a quantidade e/ou concentração de material presente no filtro foi pequena para trazer malefícios aos microrganismos. No filtro que não foi levado para esterilização houve o crescimento de microrganismos, notado na Figura 8, concluindo-se que estes estão presentes no ar atmosférico para ambos os locais de amostragem.

Foi realizado também o estudo da solução extraída do filtro. De acordo com a Figura 9, houve o crescimento em todos os poços, em exceção daquele que possui somente o controle negativo (meio de cultura).

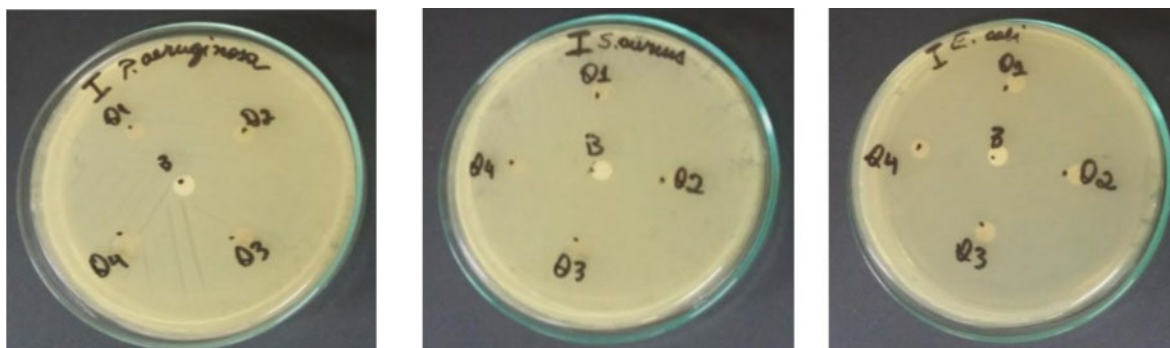


Figura 6. Placas de Petri após crescimento das bactérias (UFCat/UFG). Onde a letra B é referente ao filtro em branco e os números 1, 2, 3 e 4 referem-se aos quadrantes do filtro



Figura 7. Placas de Petri após crescimento das bactérias (Centro). Onde a letra B é referente ao filtro em branco e os números 1, 2, 3 e 4 referem-se aos quadrantes do filtro

Tabela 2. Descreve e classifica o teste de toxicidade da amostra.

Índice de Zona	Descrição	Classificação
0	Nenhuma zona sob ao redor da amostra	Nenhuma
1	Zona entre 0,1 - 0,2 cm ao redor da amostra	Fraca
2	Zona entre 0,3 - 0,4 cm ao redor da amostra	Leve
3	Zona entre 0,5 - 1,0 cm ao redor da amostra	Moderada
4	Zona maior 1,0 cm ao redor da amostra	Severa

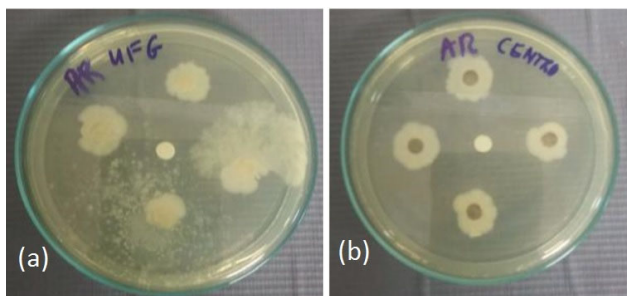


Figura 8. Placa de petri sem esterilização dos filtros. (a) UFCat/UFG e (b) Centro.

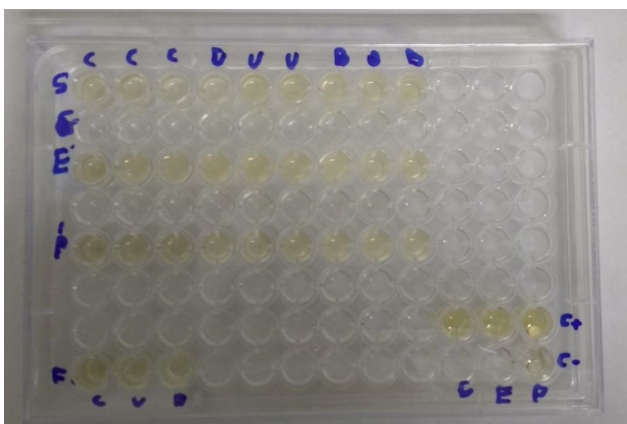


Figura 9. Teste na placa de Elisa com o resultado após inoculação.

Nos filtros amostrados na UFCat/UFG e Centro não houve inibição do crescimento dos microrganismos, contudo, a fração solúvel do filtro, ou seja, possíveis metais solúveis em água, também não foram prejudiciais aos

microrganismos ali presentes, pois não houve a inibição de seu crescimento. Nos poços onde havia somente a solução do filtro e o meio de cultura houve o crescimento, indicando que nos filtros há a presença de microrganismos. De acordo com os resultados observa-se que os microrganismos podem se associar ao MP, porém, nos testes realizados eles não foram prejudiciais (tóxicos) aos microrganismos em estudo (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*). Entretanto, a presença de microrganismos nos filtros pode ser prejudicial aos seres humanos, pois podem ser inalados juntamente com o MP₁₀ pelo fato de estarem associados²⁶.

Conclusão

No estudo da variação da concentração do MP₁₀ na cidade de Catalão associado à variação da direção dos ventos nos dias de amostragens, foi perceptível a influência que a região leste/nordeste/sudeste da cidade promove nos níveis de concentração e composição no MP₁₀ coletados nos filtros.

A partir da análise comparativa entre o crescimento bacteriano nos filtros, pode-se afirmar que os microrganismos estão presentes no MP₁₀. Além disso, tendo sido observado o crescimento bacteriano nos filtros não esterilizados conclui-se que os elementos inorgânicos presentes no MP₁₀ não oferecem toxicidade às bactérias avaliadas.

De modo geral o estudo proporcionou demonstrar uma metodologia sem necessidade de preparo de amostra e/ou equipamentos científicos modernos, evidenciando respostas em curto período de tempo para análises pontuais. Sendo assim, um bom exemplo para auxiliar na identificação de fontes de emissão fugitivas e no desenvolvimento de estratégias ao combate da poluição ambiental.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Catalão (SEMMAC), Conselho Municipal de Defesa do Meio Ambiente (CONDEMA), Ministério Público do Estado de Goiás (MPGO), Prefeitura Municipal de Catalão e o Prof. Dr. Geraldo Sadoyama Leal

(Unidade Acadêmica de Biotecnologia UFCat/UFG) pela supervisão na condução dos experimentos de toxicidade durante o desenvolvimento da Dissertação de Mestrado da Srta Nara Line da Silva Sousa.

Referências

- Queiroz, P. G. M.; Jacomino, V. M. F.; Menezes, M. A. B.; Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. *Química Nova*, 2007, 30, 1233.
- Kim, K. H.; Jahan, S. A.; Kabir, E. A review on human health perspective of air pollution with respect to allergies and asthma. *Environment International*, 2013, 59, 41.
- Padula, A.; Yang, W.; Lurmann, F.; Balmes, J.; Hammond, S.; Shaw, G.; Prenatal exposure to air pollution, maternal diabetes and preterm birth, *Environmental Research*, 2019, 170, 160.
- Binaku, K.; O'Brien, T.; Schmeling, M.; Fosco, T.; Statistical analysis of aerosol species, trace gasses, and meteorology in Chicago, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185, 7295.
- Almeida-Silva, M.; Canha, N.; Freitas, M. C.; Dung, H. M.; Dionísio, I.; Air pollution at an urban traffic tunnel in Lisbon, Portugal-an INNA study. *Applied Radiation and Isotopes*, 2011, 69, 1586.
- Marloes, E.; Gerard, H.; Olena, G. Molter, A.; Agius, Raymond.; Beelen, R.; Brunekreef, B.; Custovic, A.; Cyrys, J.; Fuertes, E.; Heinrich, J. Hoffmann, B.; Hoogh, K.; Jedynska, A.; Keuken, M.; Klumper, C.; Kooter, I.; Kramer, U.; Korek, M.; Koppelman, G. H.; Kuhlbusch, T. A. J.; Simpson, A.; Smit, H.A.; Tsai, M.; Wang, M.; Wolf, K.; Pershagen, G.; Gehring, U.; Elemental Composition of Particulate Matter and the Association with Lung Function. *Empidemiology*, 2014, 25, 648.
- Baird, C.; *Química Ambiental*, Bookman: Porto Alegre, 2002.
- Ruckerl, R.; Schneider, A.; Breitner, S.; et. al. Health effects of particulate air pollution: A review of epidemiological evidence. *Inhal Toxicol*, 2011, 23, 555.
- Gavinier S, Nascimento L. Particulate matter and hospital admissions due to ischemic heart disease in Sorocaba, SP. *Rev. Ambient. Água*. 2014, 8, 228.
- Nascimento, L. Air pollution and cardiovascular hospital admissions in a medium-sized city in São Paulo State, Brazil. *Braz J Med Biol Res*. 2011, 44, 720.
- Machin, A.; Nascimento L. Effects of exposure to air pollutants on children's health in Cuiabá, Mato Grosso State, Brazil. *Cad Saúde Pública* [online], 2018, 34.
- Liu, H.; Dunea, D.; Iordache, S.; Pohoata, A. A Review of Airborne Particulate Matter Effects on Young Children's Respiratory Symptoms and Diseases. *Atmosphere*, 2018, 9, 150.
- Grineski, S.; Collins, T.; Morales, D.; Asian Americans and disproportionate exposure to carcinogenic hazardous air pollutants: A national study, *Social Science e Medicine*, 2017, 185, 71.
- Mutlu, E.; Comba, I.; Cho, T.; Engen, P.; Yazici, C.; Soberanes, S.; Hamanaka, R.; Nigdelioglu, R.; Meliton, A.; Ghio, A.; Budinger, S.; Mutlu, G.; Inhalational exposure to particulate matter air pollution alters the composition of the gut microbiome, *Environmental Pollution*, 2018, 240, 817.
- Shah, M.; Shaheen-Nazir, R. Assessment of the trace elements level in urban atmospheric particulate matter and source apportionment Islamabad, Pakistan. *Atmospheric Pollution Research*, 2012, 3, 39.
- Vellingiri, K.; Kim, K.; Ma, C.; Kang, C.; Lee, J.; Kim, I.; Brown, R.; Ambient particulate matter in a central urban area of Seoul, Korea. *Chemosphere*, 2015, 119, 812.
- Hassan, H.; Kumar, P.; Kakosimos, K.; Flux estimation of fugitive particulate matter emissions from loose Calcsols at construction sites, *Atmospheric Environment*, 2016, 141, 96.
- Caixeta, D.; Silva T.; Santana, F.; Almeida, W.; Quality monitoring indoor air of a school of public network located in the city of Cuiabá-MT. *Engineering and Science*, 2016, 1, 20.
- Smets, W.; Moretti, S.; Denys, S. Airborne bacteria in the atmosphere: Presence, purpose, and potential. *Atmospheric Environment*, 2016, 139, 214.
- Maki, T.; Hara, K.; Kobayashi, F. et al. Vertical distribution of airborne bacterial communities in an Asian-dust downwind area, Noto Peninsula. *Atmospheric Environment*, 2015, 119, 282.
- Maki, T.; Kakikawa, M.; Kobayashi, F.; Yamada, M.; Atsushi, M.; Hasegawa, H.; Iwasaka, Y.; Assessment of composition and origin of airborne bacteria in the free troposphere over Japan. *Atmospheric Environment*, 2013, 74, 73.
- Pereira, P.; Lopes, W.; Carvalho, L.; Rocha, G.; Bahia, N.; Loyola, J.; Quiterio, S.; Escalera, V.; Arbilla, G.; Andrade, J.; Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil, *Atmospheric Environment*, 2007, 41, 7837.
- Romualdo, L.; Santos, R.; Lima, F.; Andrade, L.; Ferreira, I.; Pozza, S.; Environmental Impact Monitoring of a Minero-Chemical Complex in Catalão Urban Area of PTS, PM10 and PM2.5 by EDX Characterization, *Chemical Engineering transactions*, 2015, 43, 1909.
- Sousa, N.; Análise físico-química e toxicidade do material particulado (MP10) no ar atmosférico em Catalão – GO, Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2018, 87.
- SILVA, A. C. N.; BERNARDES, R. S.; MORAES, L. R. S.; DOS REIS, J. D. P. "Critérios adotados para seleção de indicadores de contaminação ambiental relacionados aos resíduos sólidos de serviços de saúde: uma proposta de avaliação". *Cad. Saúde Pública*, 18:1401-1409, 2002.

26. Morris, A.; Beck, J.; Schloss, P.; Campbell, T.; Crothers, K.; Curtis, J.; Flores, S.; Fontenot, A.; Ghedin, E.; Huang, L.; Jabloski, K.; Kleerup, E.; Lynch, S.; Sodergreen, E.; Twigg, H.; Young, V.; Bassis, C.; Venkataraman, A.; Schmidt, T.; Weinstock, G.; Comparison of the respiratory microbiome in healthy nonsmokers and smokers, American Journal Respiratory and Critical Care Medicine, 2013, 15, 1067.
-

Marcos E. G. do Carmo, Fernanda C. da C. Kunizaki, Nara L. da S. Sousa & Lincoln L. Romualdo*

Programas de Pós Graduação em Ciências Exatas e Tecnológica
e Mestrado em Química da Universidade Federal Catalão/
Universidade Federal de Goiás – UFCat/UFG

*E-mail: lincolnromualdo@ufg.br

Análise Energética, Exergética, Econômica e Ambiental (4E) de Sistema com Torre Solar Concentradora para Produção de Eletricidade em Diferentes Cenários

Alex Vazzoler

A Análise 4E é uma ferramenta numérico-analítica criada para estabelecer uma avaliação multicritério de processos industriais. Neste trabalho esta abordagem foi aplicada a um sistema com três torres concentradoras em diferentes cenários de irradiação solar total absorvida. Foi verificado que com o aumento da capacidade há uma maior geração de CO₂ devido ao aumento nas irreversibilidades do sistema.

Palavras-chave: *engenharia solar; eficiência energética; exergia; torres solares.*

4E Analysis is a numerical-analytical tool created to establish a industrial processes multicriteria assessment. In this article, this approach was applied to a system composed by three concentrating towers in different solar radiation absorption scenarios. The results showed increasing in capacity there is a greater generation of CO₂ due to the increase in the irreversibilities of the system.

Keywords: *solar engineering; energy efficiency; exergy; solar towers.*

Introdução

Uma parte significativa das atividades industriais consomem montantes expressivos de energia, sendo este um dos principais promotores de impactos negativos no meio ambiente. Para se evitar tal cenário, deve ser avaliada a utilização de sistemas solares, baseados em modelos termoeconômicos, que permitam a inserção na análise de elementos de economia e sustentabilidade. A Análise 4E engloba as análises energética, exergética, econômica e ambiental de forma pertinente para o problema por possuir múltiplos critérios¹.

O sistema alvo deste trabalho foi uma associação de três torres solares concentradoras (com carbonato fundido, como fluido térmico) para produção de vapor superaquecido a 270 °C para um complexo industrial, na cidade do Rio de Janeiro. Esta torre opera com diferentes vazões de vapor já que a intensidade solar varia ao longo do ano, tendo o seu valor máximo no solstício. Este valor foi adotado como o máximo, e os outros dois cenários estudados correspondem a 50 e 70% deste valor respectivamente, conforme dados do *SunData V3.0*².

A Análise 4E é segmentada em duas abordagens complementares, a abordagem numérica envolve a resolução do modelo de otimização termodinâmico (exergia) e a abordagem analítica envolve os cálculos financeiros (receitas e custos) e ambiental (custo pago pelas emissões de CO₂). Esta análise multicritério permite avaliar, dentre os possíveis cenários, todos os impactos oriundos das mudanças nas condições de operação da torre solar, o que permite estabelecer uma análise de custos e benefícios entre os fatores ambientais e econômicos³.

Descrição dos Sistemas

SISTEMA SOLAR COM TORRE E SUA INTEGRAÇÃO AO CICLO RANKINE ORGÂNICO

Sistemas solares podem produzir eletricidade com menor impacto ambiental do que sistemas utilizando hidrocarbonetos como combustíveis. Como por exemplo, turbinas a gás. Tal campo de estudos necessita de estudos

mais aprofundados para viabilizar-se competitivamente no mercado de suprimento de eletricidade. O Rio de Janeiro, por sua latitude, possui alta incidência solar, e foi utilizada como cenário para este artigo.

As legislações e certificações impõem restrições às emissões de carbono, devido a necessidade de amenizar os efeitos das mudanças climáticas. É necessário viabilizar economicamente a utilização de tais fontes de energia, e o Ciclo Rankine Orgânico pode ser um sistema auxiliar bastante relevante para tal finalidade. A produção de eletricidade solar em maior escala é feita através da utilização de circuitos com torres concentradoras conforme ilustrado pela Figura 1⁴.

A torre é a fonte majoritária de energia do sistema, sais fundidos (fluido térmico de aquecimento) absorvem a irradiação solar refletida pelos heliostatos que circundam a torre, gerando a corrente de sal quente (1). Esta corrente é utilizada como fonte de calor na caldeira, e é produzido vapor superaquecido a alta pressão (3), que em seguida irá movimentar turbinas para produção de eletricidade gerando-se vapor de baixa pressão (4) como corrente de descarga. Para que o ciclo termodinâmico esteja completo, é necessária a rejeição de calor residual da corrente 4 para uma fonte fria. Para reaproveitar este calor residual à baixa temperatura, é acoplado um sistema com um ciclo Rankine orgânico, e bomba de calor, descrito com mais detalhes³.

MELHORIA DA INTEGRAÇÃO DO CICLO CRO ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE BOMBAS DE CALOR

Genericamente há dois modos de melhorar a performance de um Ciclo CRO. A primeira é aumento do coeficiente de performance, modificando-se as condições de operação, e a segunda é selecionar o fluido de trabalho mais adequado. As temperaturas dos processos podem não ser compatíveis com os fluidos de trabalho do Ciclo CRO. Então, bombas de calor podem promover a melhoria do desempenho do ciclo já que transferem calor residual para evaporação do fluido de trabalho orgânico.

Esta abordagem mostra-se viável em grande parte dos casos citados abaixo^{5,6}:

- Incompatibilidade entre o fluido de trabalho e o ciclo CRO;
- A temperatura de evaporação do fluido de trabalho do Ciclo CRO é adequada;
- O fluido de trabalho do Ciclo CRO tem uma razão pequena entre o calor latente e sensível;
- O coeficiente de desempenho (*COP*) da bomba de calor é satisfatório.

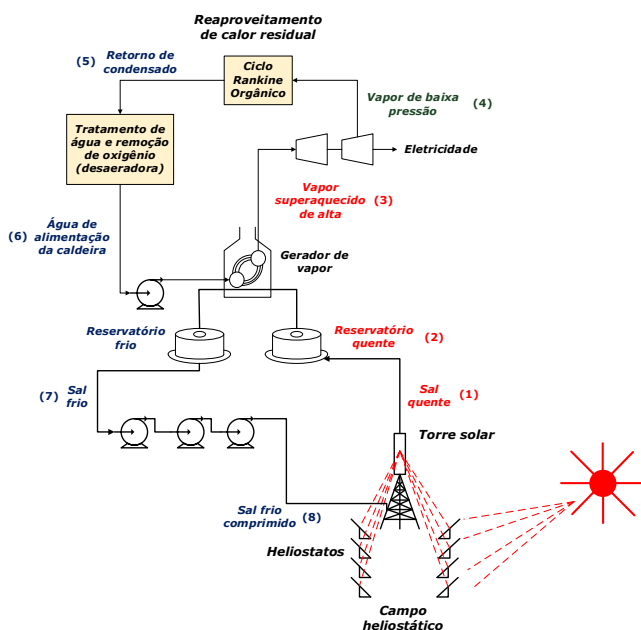


Figura. 1. Circuito de geração de eletricidade solar a partir de torre concentradora e Ciclo Rankine Orgânico (CRO).

O calor residual das fontes de calor do ciclo CRO pode ser classificado em calor residual com e sem restrições. No segundo caso, o calor residual pode atingir uma temperatura próxima à ambiente. Caso haja uma limitação de temperatura, primeiro caso, é considerado com restrições. Um bom exemplo, é a temperatura de gases ácidos que não pode ser inferior a temperatura de orvalho da mistura gasosa para serem evitados problemas com corrosão⁵.

Naturalmente, sistemas em que não há restrições severas com temperatura (primeiro caso) há uma maior flexibilidade na escolha de fluidos de trabalho, e em sistemas com restrições essa seleção é limitada. Grande parte dos sistemas

de recuperação de calor residual, se enquadra na segunda categoria devido a uma série de limitações operacionais [6].

O sistema proposto neste artigo se enquadra na categoria de sistemas com restrições, e o sistema de Ciclo Rankine Orgânico aplicado ao estudo de caso é similar ao proposto por Spayde *et al.*⁵.

Análise fenomenológica

ANÁLISE DA TORRE CONCENTRADORA CONFORME A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

O primeiro passo da construção do modelo matemático do sistema de geração de energia solar (Figura 1) é o balanço de energia no gerador de vapor. Este é um componente crítico, já que é a conexão entre as centrais receptoras (comumente são utilizadas de 4 a 5 torres solares) e a unidade de energia da turbina a vapor⁷.

O gerador de vapor consiste em uma série de trocadores de calor, através dos quais sal fundido a alta temperatura, oriundo da torre receptora, aquece água de líquido sub-resfriado a vapor superaquecido, conforme o balanço de energia é expresso pela Equação 1⁸.

$$q_{abs} = \dot{m}^{sf}(H_1^{sf} - H_7^{sf}) = \frac{\dot{m}^{vap}(H_3^{vap} - H_6^{vap})}{\eta_{ger}} \quad (1)$$

em que $\dot{m}^{sf}$ e $\dot{m}^{vap}$ são as vazões mássicas de sais fundidos e de vapor. Já H_1^{sf} , H_7^{sf} são entalpias de entrada e saída dos sais fundidos H_3^{vap} e H_6^{vap} são as entalpias de saída e entrada do gerador de vapor. A potência elétrica (W_{el}) gerada pelo sistema pode ser estimada por:

$$W_{el} = \frac{\dot{m}^{vap}(H_4^{vap} - H_3^{vap})}{\eta_{tur}\eta_{el}} \quad (2)$$

H_4^{vap} é a entalpia de saída da turbina, η_{tur} e η_{el} são as eficiências da turbina e de conversão de trabalho em eletricidade.

Na torre solar (receptor), a radiação solar incidente é transformada de energia eletromagnética em energia térmica. Parte dessa energia térmica (q_{re}) é absorvida pelo fluido

térmico (q_{abs}), isto é, o sal fundido. O restante da energia térmica é dissipado para o meio ambiente por convecção (q_{con}), radiação (q_{rad}), reflexão (q_{ref}) e condução (q_{cond})⁸.

$$q_a = q_{con} + q_{rad} + q_{ref} + q_{cond} \quad (3)$$

$$\frac{q_{con}}{A_{re}(T_{re} - T_a)} = h_a + \frac{0,81}{F_r} (T_{re} - T_a)^{0,426} \quad (4)$$

em que F_r é a razão $\bar{A}/A_{re}$ é o fator de forma; T_{re} e T_a são as temperaturas da superfície refletora e ambiente; $\bar{A}$ e A_{re} são o valor de área média e de reflexão; h_a é o coeficiente de transmissão de calor para o ambiente.

E as demais frações de dissipação de calor para o ambiente são expressas pelas Equações 5 a 7.

$$q_{rad} = \varepsilon \sigma A_{re} F_r (T_{s,re}^4 - T_a^4) \quad (5)$$

$$q_{ref} = q_{re} F_r \rho \quad (6)$$

$$q_{cond} = \frac{\lambda_{iso} A_{re}}{\delta_{iso}} (T_{s,re} - T_{iso}) \quad (7)$$

ε é a emissividade da superfície, σ é a constante de Stefan Boltzmann, ρ é a refletividade, λ_{iso} e δ_{iso} são a condutividade térmica e a espessura do isolante.

A eficiência da torre concentradora ou receptor central (η_{rec}) é definida como a razão da energia térmica absorvida pelo sistema receptora e a incidente⁷:

$$\eta_{rec} = \frac{q_{abs}}{q_{re}} = 1 - \frac{q_a}{q_{re}} \quad (8)$$

O valor de potência elétrica necessária é fornecido como dado de entrada do problema, e os dados de dimensionamento da torre solar foram previamente fixados. A vazão de vapor necessária e os demais dados de dimensionamento serão introduzidos como restrições no problema global de otimização.

O modelo para o ciclo CRO, foi adaptado do trabalho de Spayde *et al.*⁵ e o equacionamento do Ciclo Rankine Orgânico pode ser encontrado em detalhes nesta referência.

A próxima análise envolve a estimativa da eficiência exergética da torre concentradora e o próximo irá apresentar as principais Equações utilizadas para este cálculo⁹.

SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA E ANÁLISE EXERGÉTICA

A exergia (Ex) de um sistema pode ser definida como o potencial máximo de trabalho de um sistema em relação a um ponto de referência (ambiente). Seu cálculo é feito através de um balanço expresso pela Equação 9¹⁰,

$$Ex_i + Ex_s + Ex_o + Ex_{perd} + Ex_{dest} = 0 \quad (9)$$

em que Ex_i , Ex_o , Ex_s , Ex_{perd} e Ex_{dest} são as taxas de entrada, saída, armazenamento, vazamento (perda) e destruição de exergia respectivamente. A eficiência exergética do sistema é descrita como a relação entre a variação de exergia na corrente de sal fundido a exergia da irradiação solar incidente, expressa pela Equação abaixo¹¹:

$$\eta_{ex} = \frac{\text{Variação de exergia}}{\text{Exergia da irradiação solar}} = \frac{Ex_{o,f} - Ex_{i,f}}{Ex_{i,q}} \quad (10)$$

A Equação 11 expressa a eficiência exergética em termos das perdas apresentadas na Equação 10 e da eficiência ótica da torre concentradora (η_o),

$$\eta_{ex} = 1 - (1 - \eta_o) + \frac{1}{\left(1 - \frac{T_a}{T_s}\right)} \frac{m \dot{\lambda} p T_a \ln\left(\frac{T_o}{T_a}\right)}{\rho I A (T_o - T_i)} + \eta_o T_a \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_s}\right) + \frac{\dot{m} c_p T_a}{A I} \left[\ln\left(\frac{T_o}{T_i}\right) - \frac{(T_o - T_i)}{T_p} \right] + \frac{U_a (T_p - T_a)}{I} \left(1 - \frac{T_a}{T_s}\right) \quad (11)$$

em que os índices de temperaturas, s e p referem-se ao ambiente, à superfície da torre concentradora, a parede desta e ao fluido térmico (Kalogirou *et al.*, 2016).

Os modelos ópticos, térmicos e exergéticos apresentados nas seções anteriores foram transpostos para o *software* MATLAB 9.7. A formulação do problema de otimização, considera as quantidades T_r , T_a , T_s , I , $(\tau \alpha)$, η_o , S , V_a , L , D_p , etc., como constantes, e a estrutura de

Equações pode ser segmentada duas partes principais: O problema de otimização para maximização da eficiência torre concentradora (η_{rec}), Equação 8, cujas restrições são expressas pelas Equações 1 a 7. De forma sequencial, a maximização da eficiência exergética do sistema, descrita pela Equação 11, sujeita as restrições impostas pelas Equações 1 a 10. Após a resolução dos algoritmos de otimização são feitas as análises de impacto ambiental e econômico.

ANÁLISES DE IMPACTOS ECONÔMICO E AMBIENTAL

Para um balanço financeiro simplificado, deve ser calculada a diferença entre o custo anualizado para a produção de vapor por kg de vapor produzido (C_{pv}) e a receita com a produção de eletricidade nas turbinas (R_v), Equações 12 e 13¹²:

$$C_{PV} = \frac{1,35P}{(1+I)^n - 1} \quad (\$/kg \text{ de vapor}) \quad (12)$$

$$R_v = \frac{\Delta H^{vap} \eta_t P_v}{3600} \quad (\$/kg \text{ de vapor}) \quad (13)$$

em que $\dot{m}$ é a vazão mássica da turbina (kg/s), n é o tempo de salvaguarda para a depreciação (7 anos), P é o investimento inicial, valor presente (\$), ΔH^{vap} é a variação de entalpia nas turbinas em (kJ/kg), η_t é a eficiência da turbina e P_v é o preço de venda do kWh de eletricidade (\$/kWh)¹⁰.

A análise ambiental é conduzida considerando-se o consumo de carbono em cerca de 960 g por kWh de energia. No entanto, passa a ser 2 kg quando as perdas com transmissão (40%) e distribuição (20%) são incluídas¹³. A mitigação de emissões de CO₂, por ano do concentrador solar (Φ_{CO_2}) é estimada pela Equação 14:

$$\Phi_{CO_2} = \frac{\dot{v}_{CO_2}}{3,6 \cdot 10^6} \eta_{ex} Ex_{i,q} \quad (\text{toneladas de } CO_2) \quad (14)$$

em que $\dot{v}_{CO_2}$ é a emissão média de CO₂ (2 kg CO₂ / kWh) quando carvão é usado para geração de eletricidade. O

preço internacional do carbono (z_{CO_2}) está entre 13 \$/ t_{CO2} e 16 \$/t_{CO2} para o cenário de cotações de baixa e de alta. O valor médio de 14,5 \$/t_{CO2} foi adotado para a análise¹³. O custo ambiental (Z_{CO_2}) é obtido a partir da Equação de Rajoria *et al.*, 2013¹².

$$Z_{CO_2}' = \frac{z_{CO_2} \Phi_{CO_2}}{\dot{m}} \quad (\$/kg) \quad (15)$$

O próximo tópico do artigo irá apresentar e discutir os resultados obtidos pelas abordagens expressas pelas Equações 1 a 15. Primeiramente será estabelecida uma análise de sensibilidade para determinar a melhor temperatura de operação da torre, seguida de uma análise do perfil energético do sistema expresso pelo diagrama entalpia contra temperatura. Para analisar a eficiência energética do sistema é construído um diagrama com os fluxos de exergia útil e destruída. Por último, são feitos os cálculos das eficiências, segundo a primeira e a segunda leis da termodinâmica. Acompanhadas dos resultados econômicos e ambientais.

Resultados e Discussão

ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARA A EFETIVIDADE DA TORRE CONCENTRADORA

Para a escolha da temperatura de operação mais adequada para a torre concentradora será estabelecida uma análise de sensibilidade dos valores de eficiência para diferentes valores de temperatura, considerando-se o grau máximo de intensidade solar para o sistema, estes resultados são apresentados pela Figura 2.

A Figura 2 evidencia a obtenção da maior eficiência na temperatura de 580 graus para os valores testados dentro da faixa de temperaturas da análise de sensibilidade. Para cada temperatura foi o utilizado o algoritmo de otimização expresso pelas Equações 1 a 11, com a maximização da grandeza eficiência exergética. Por outro lado, é necessária uma temperatura de acima da média anual para atingir-se este valor. Portanto, será adotado o valor de 560 , já que este valor é o maior dentro do limite de irradiação solar média, este valor será adotado para os demais cálculos.

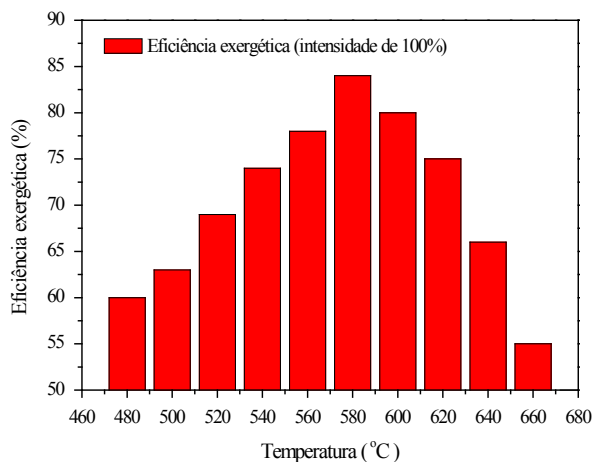


Figura 2. Análise de sensibilidade para eficiência exergetica da torre concentradora com intensidade de 100% da irradiação solar.

ANÁLISE DE TEMPERATURAS E ENTALPIA

A primeira ferramenta proposta para a análise do sistema composto pelo ciclo de aquecimento de sais fundidos, composto pelas etapas 1, 2, 7 e 8, e do sistema de geração de potência acoplado ao Ciclo Rankine Orgânico, etapas 3, 4, 5 e 6, é a curva de entalpia e temperatura expressa pela Figura 3.

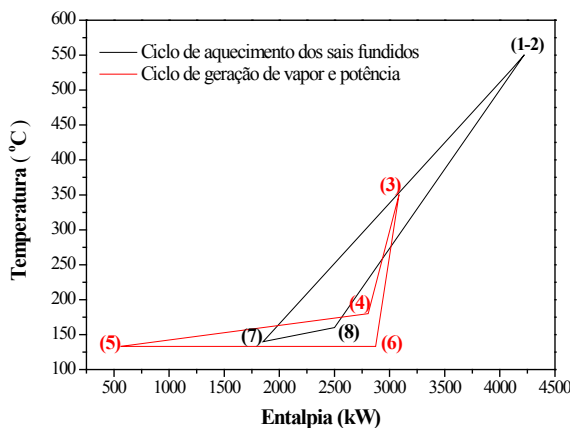


Figura 3. Curva de entalpia e temperatura para o conjunto torre concentradora e Sistema geração de vapor e potência.

A curva superior, em preto, composta pelos pontos 1,2,7 e 8, é o sistema de conversão de irradiação solar em energia térmica, parte desta energia é transferida ao sistema

adjacente (curva em vermelho com os pontos 3, 4, 5 e 6) através da caldeira. E um montante expressivo, convertido em eletricidade pelas turbinas e pelo ciclo Rankine Orgânico.

Verifica-se que a curva superior está deslocada em termos da entalpia a direita (maiores valores de entalpia) e temperatura mais altas. Já que, pela segunda lei da termodinâmica, o calor somente pode ser transferido espontaneamente de temperaturas mais altas para temperaturas mais baixas, o que acarreta maiores forças motrizes e maior eficiência na transferência de calor para a caldeira. Pela Figura 3 verifica-se uma diferença de temperatura bastante expressiva entre os picos das curvas (cerca de 200 °C) o que evidencia grande potencial de aproveitamento energético no sistema.

A etapa a seguir visa a análise dos fluxos de exergia, nas diferentes etapas que constituem o sistema. Para um melhor entendimento dos impactos das etapas sobre a eficiência e a qualidade da energia.

DIAGRAMA EXERGETICO

Para avaliar a eficiência exergetica do sistema, é essencial analisar a variação da exergia em cada uma de suas etapas principais¹⁴. Estas etapas de forma cronológica consistem no aquecimento na torre concentradora, no aproveitamento de calor na caldeira, o trabalho gerado pelas turbinas, e no calor residual reaproveitado pelo Ciclo Rankine Orgânico (CRO) para geração de eletricidade.

A Figura 4 apresenta um fluxograma com os valores de exergia útil, e destruída, nas principais etapas do sistema.

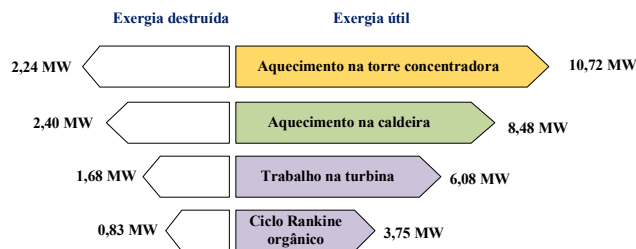


Figura 4. Fluxograma de exergia nas principais etapas do sistema.

Tendo-se em perspectiva a Figura 4, para o aquecimento na torre, 10,72 MW são utilizados no aquecimento das

correntes de sais fundidos. Enquanto, 2,24 MW são destruídos, ou seja, não são utilizados pelo sistema em modalidades úteis, ou seja, que gerem algum tipo de aproveitamento energético imediato ou posterior em todo o processo. De forma análoga, as demais etapas têm as relações quantitativas expressas pela Figura 5. Verifica-se nas etapas, taxas de destruição de exergia abaixo dos 25% em sistemas térmicos solares, o que evidencia uma boa qualidade no aproveitamento energético¹⁴.

A próxima etapa é a estimativa de geração de dióxido de carbono por este sistema, conforme a metodologia proposta por Mamamghani *et al*¹.

RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO
TERMoeCONômICA E ANÁLISE 4E.

Os modelos de otimização energética e exergética, descrito no item 2.1, juntamente a análise 4E foram aplicados à diferentes cenários de intensidade de irradiação solar apresentados na Tabela 1. Conforme estes dados, verifica-se o aumento das irreversibilidades no sistema em função da maior produção de vapor (função do montante de irradiação solar disponível), e consequentemente, as eficiências de da torre concentradora (η_{rec}), exergética (η_{ex}) e da turbina (η_t) no sistema são inversamente proporcionais à vazão de vapor produzida.

Tabela 1. Resultados obtidos pela análise 4E para diferentes cenários de irradiação solar (variação da intensidade)

Variável	Baixa intensidade (50%)	Média intensidade (70%)	Alta intensidade (100%)
	71,2	68,9	66,5
	65,2	62,4	59,8
	73,2	71,1	68,7
(\$/kg)	0,035	0,042	0,051
(\$/kg)	0,00044	0,00056	0,00068

Um fato a ser evidenciado é que o aumento de escala reduz os custos de produção de vapor, em detrimento dos aumentos dos custos com geração de carbono que são proporcionais a exergia destruída (irreversibilidades) no sistema. Consequentemente, operar com menores escalas

diminui efeitos como tensão térmica-mecânica, mas elevam o custo de produção de vapor.

Outro ponto é a intensificação de tal fenômeno em sistemas não renováveis, nos quais as emissões de dióxido de carbono aumentam de forma mais substantiva do que no exemplo previamente descrito¹. Tanto os fluidos de processo quanto as utilidades, têm grande potencial de geração de dióxido de carbono, e tal fato deve sempre ser considerado.

Análise e Conclusões

Os resultados previamente apresentados evidenciam um grande potencial da utilização destes sistemas para a produção de eletricidade com menor impacto ambiental, especialmente em instalações industriais. No caso particular do caso de estudo do Rio de Janeiro, é uma fonte de eletricidade adicional pertinente devido as altas taxas de irradiação solar, e baixa nebulosidade, desta região.

Agradecimentos

Gostaria de congratular encarecidamente o Senai Cetiq pelo suporte financeiro e apoio institucional.

Nomenclatura

ALFABETO LATINO

- A área (m²)
- C Custo (\$/kg)
- c_p calor específico (kJ.K⁻¹)
- Ex Exergia (J)
- F Fator
- F_r fator de forma
- h Coeficiente de transmissão de calor (W m² K⁻¹)
- H entalpia (kJ.kg⁻¹)
- ṁ vazão mássica (kg/s)
- n Tempo de salvaguarda (ano)
- P pressão (Pa)

- q taxa de transferência de calor (W m^{-2})
R Receita (\$/kg)
T temperatura (K)
W trabalho ou potência (W)
Z Preço internacional da tonelada de CO_2 .

ALFABETO GREGO

- δ Espessura do isolamento térmico (m)
 λ Condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 ε Emissividade da superfície refletora
 σ Constante de Stefan Boltzmann, $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{K}^{-4}$
 η Eficiência
 ρ Refletividade
 Ω Emissão média de dióxido de carbono, CO_2 (kg)
 λ Condutividade térmica (J/m K)

SOBRESCRITO

- sf** Sal fundido **vap** Vapor de água

SUBSCRITOS

- | | |
|--|---|
| a ambiente | Perda ou vazamento |
| abs absorção | orc Ciclo Rankine Orgânico |
| con Convecção | out saída |
| cond condução | rad radiação |
| dest Destruição de vapor | re Superfície refletora |
| el Eletricidade ou elétrico | rec Receptor central (torre) |
| ex Exergia | ref reflexão |
| ger Gerador de vapor | r Refletividade ou reflexão |
| hp Bomba de calor | s Saída ou superfície da torre concentradora |
| i Entrada ou inicial | sf Sais fundidos |
| iso Isolamento térmico | ger Gerador de vapor |
| l Calor latente | tur Turbina |
| o Saída ou armazenamento | v Vapor de água |
| p Parede da torre concentradora | |

Referências

1. A.H. Mamamghani, B. Najafi, A. Shirazi, F. Rinaldi, 4E analysis and multi-objective optimization of an integrated MCFC (molten carbonate 1 fuel cell) and ORC (organic Rankine cycle) system, *Energy*. 82 (2015) 650–663. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.01.074>.
2. Cepel, SunData V 3.0, Cresesb Cepel. (2020). <http://www.cresesb.cepel.br/index.php?section=sundata&>.
3. G.N. Tiwari, J.K. Yadav, D.B. Singh, I.M. Al-Helal, A.M. Abdel-Ghany, Exergoeconomic and enviroeconomic analyses of partially covered photovoltaic flat plate collector active solar distillation system, *Desalination, Desalination*. 367 (2015) 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.010>.
4. I.C. Kemp, Pinch analysis and process integration: A user guide on process integration for the efficient use of energy, *Pinch Anal. Process Integr.* (2007) 416. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-075068260-2.50003-1>.
5. J. Spayde, P.J. Mago, Evaluation of a solar-powered organic Rankine cycle using dry organic working fluids, *Cogent Eng.* 2 (2015) 1–22. <https://doi.org/10.1080/23311916.2015.1085300>.
6. H. Yu, T. Gundersen, X. Feng, Process Integration or Organic Rankine Cycle (ORC) and heat pump for low temperature waste heat recovery, *Energy*. 160 (2018) 330–340. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.028>.
7. A. Boretti, S. Castelletto, S. Al-Zubaidy, Concentrating solar power tower technology: present status and outlook, in: *Nonlinear Eng.*, 2018: pp. 10–31. <https://doi.org/10.1515/nleng-2017-0171>.
8. F. Casella, E. Casati, P. Colonna, Optimal Operation of Solar Tower Plants with Thermal Storage for System Design, *IFAC Proc. Vol.* 47 (2014) 4972–78. <https://doi.org/10.3182/20140824-6-za-1003.02622>.
9. R. Saidur, G. BoroumandJazi, S. Mekhlif, M. Jameel, Exergy analysis of solar energy applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 350–356. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.162>.
10. D. Deniz, E. Çinar, Energy, exergy, economic and environmental (4E) analysis of a solar desalination system with humidification-dehumidification, *Energy Convers. Manag.* 126 (2016) 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.064>.
11. S.A. Kalogirou, S. Karellas, K. Braimakis, C. Stanciu, V. Badescu, Exergy analysis of solar thermal collectors and processes, *Prog. Energy Combust. Sci.* 56 (2016) 106–137. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.05.002>.
12. C.S. Rajoria, S. Agrawal, G.N. Tiwari, Exergetic and enviroeconomic analysis of novel hybrid PVT array, *Sol. Energy*. 88 (2013) 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.11.018>.
13. R. Lamba, A. Gaur, G.N. Tiwari, Life Cycle Cost Assessment

and Enviroeconomic Analysis of Thin Film Amorphous Silicon Photovoltaic System, J. Fundam. Renew. Energy Appl. 4 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.4172/2090-4541.1000140>.

14. A. Suzuki, General theory of exergy-balance analysis and application to solar collectors, Energy. 13 (1988) 153–160. [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(88\)90040-0](https://doi.org/10.1016/0360-5442(88)90040-0).

Alex Vazzoler

Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil, SENAI/RJ/
CETIQT, Brasil

*E-mail: avazzoler@cetiqt.senai.br

Avaliação do Potencial Adsorativo da Palha de Café Frente a Íons Metálicos

Maria D. A. Soares & Vanessa N. Alves

O lançamento de resíduos contendo íons metálicos, sem o devido tratamento, em corpos d'água tem se tornado cada vez mais comum. Sendo de extrema importância o desenvolvimento de métodos para tratamento desses resíduos. Este trabalho apresenta um estudo sobre o uso da palha do café como adsorvente para íons metálicos. A quantificação dos metais antes e após os experimentos de adsorção foi feita utilizando Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS). Os resultados apontaram que a palha do café apresenta desempenho satisfatório, com capacidade máxima adsorativa em torno de 10,12 mg g⁻¹.

Palavras-chave: *íons metálicos; café; cádmio; adsorção.*

The release of waste containing metal ions, without proper treatment, into bodies of water has become increasingly common. The development of methods to treat these residues is extremely important. This work presents a study on the use of coffee straw as an adsorbent for metal ions. The quantification of metals before and after the adsorption experiments made using Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). The results showed that the coffee straw has a satisfactory performance, with a maximum adsorptive capacity around 10.12 mg g⁻¹.

Keywords: *metallic ions; coffee; cadmium; adsorption.*

Introdução

Íons metálicos constituem-se como poluentes, advindos principalmente de atividades antropogênicas, tais como o uso de pesticidas, fertilizantes, atividades de mineração, operações metalúrgicas, queima de combustíveis fósseis, produção de cimento, galvanoplastia, curtimento de couro, fabricação de plásticos, baterias de Ni-Cd, tintas, pigmentos, dispositivos fotovoltaicos, dentre outros¹.

Uma vez que os íons metálicos em sua maioria, apresentam elevada toxicidade, persistência e potencial bioacumulativo, e mesmo considerando-se que alguns são essenciais para organismos vivos, alguns são incluídos na lista de contaminantes prioritários como Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Ti e Zn¹.

O cádmio apresenta grande aplicabilidade na indústria de pigmentos, além de também ser encontrado em alguns fungicidas. Seus compostos são considerados carcinogênicos, além de estar relacionado a outros diversos processos patológicos².

Diferentes alternativas para o tratamento desse tipo de resíduo vêm sendo empregadas, podendo ser citadas a precipitação (utilizando algum produto químico), a troca iônica (empregando resinas sintéticas de troca iônica), processo de separação por membranas (em que se utilizam membranas sintéticas porosas como filtros) e o tratamento eletroquímico (corrente elétrica para desestabilizar os contaminantes no meio aquoso)³.

A adsorção tem sido uma alternativa eficiente na remoção de poluentes inorgânicos em função da sua simplicidade, viabilidade econômica, eficiência na remoção de metais e ausência de poluição secundária pela produção de substâncias nocivas durante o processo⁴. Ainda, em virtude da natureza reversível da maioria dos processos de adsorção, os adsorventes podem ser regenerados por processos de dessorção⁵.

Em processos de separação, um adsorvente com alta capacidade adsorptiva é fundamental. E essa capacidade é determinada principalmente por suas propriedades texturais. Assim, existe uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados como adsorventes, sejam eles

materiais orgânicos, tais como carvão ativado e biomassas, bem como inorgânicos, como por exemplo zeólitas e argilas.

Materiais que não são produzidos sinteticamente e que apresentem propriedades adsorptivas de espécies químicas de origem inorgânica e orgânica, são chamados de adsorventes naturais e na maioria dos casos, são provenientes de algum processo industrial⁶.

Os adsorventes lignocelulósicos, por exemplo resíduos de maçã, sabugo de milho, cascas de soja, coco e amendoim entre outros, são constituídos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. Esses materiais possuem a habilidade de adsorver íons metálicos a partir de grupos funcionais, principalmente hidroxilas e carbonilas, que se encontram presentes em macromoléculas⁷.

Nesse contexto o café e seus resíduos tornam-se materiais promissores para serem utilizados no desenvolvimento de processos de adsorção.

Considerando-se que o Brasil é um dos maiores produtores e consumidores de café do mundo, uma enorme quantidade de resíduos do tipo PVA (preto, verde e ardido) são gerados, além da própria borra de café⁸. Além disso, no país são encontrados dois métodos para o processamento do café: via seca e via úmida, sendo mais utilizado o processamento via seca, onde os frutos são secos em sua forma integral, (café em coco). Já o café processado por via úmida é denominado de café pergaminho⁹.

Existem dois tipos de palha do café resultantes do tipo de fruto colhido na lavoura e do processamento, a palha do café seca e a palha do café melosa. A palha do café melosa tem como peculiaridade em relação à palha do café seca, a ausência de um componente fibroso, o pergaminho (pois este adere ao grão de café)¹⁰. Já a Palha do café seca é composta de pele seca externa, polpa e do pergaminho, provavelmente os principais resíduos da manipulação e processamento do café.

Para cada tonelada de grãos do café produzidos, aproximadamente uma tonelada de palhas são geradas durante o processamento a seco, enquanto para o processamento úmido e semi-úmido esta quantidade de resíduos passa para 2 toneladas¹¹. Assim, devido à alta produtividade brasileira de grãos de café, o resíduo é

considerado um problema ambiental.

Nesse contexto, a palha do café, apresenta-se como um material com elevado potencial para ser utilizado em processos adsorptivos para remoção de íons metálicos de sistemas aquosos, contribuindo para o desenvolvimento de metodologias ambientalmente seguras e de baixo custo.

Metodologia

As palhas do café foram coletadas, na Fazenda São João Grande, região do Alto Paranaíba-MG. Com objetivo de avaliar se ocorrem diferenças significativas no potencial adsorptivo do material, inicialmente foram coletadas a palha do café seca e a palha do café melosa. O material foi transportado para o laboratório, lavado várias vezes com água deionizada e seco em estufa à temperatura de 45°C, posteriormente foi triturado em liquidificador de uso doméstico e peneirado (Mesh 18) para promover a uniformidade do material.

O potencial de adsorção desses materiais foi avaliado para os seguintes íons metálicos: cobre, cádmio, cromo e chumbo. Foram preparadas soluções de cada íon metálico de concentração 5 mg L⁻¹. O pH de cada solução foi ajustado para 2, 7 e 9 usando ácido nítrico e hidróxido de sódio na concentração de 0,1 mol L⁻¹ (Synth, 27%).

Para avaliar o potencial adsorptivo de cada um dos materiais, 200 mg de cada adsorvente foi colocado sob agitação por 2 horas a 160 rpm com 10 mL de solução de cada íon metálico sob diferentes condições de pH (2, 7 e 9), posteriormente a mistura foi filtrada e o sobrenadante analisado por Espectrometria de Absorção Atômica com atomização por chama – FAAS (inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Esses experimentos forneceram resultados sobre o material com melhor potencial adsorptivo, tendo sido a palha de café seca *in natura* escolhida para os estudos seguintes. E a partir nesse momento o íon cádmio foi escolhido como analito.

A fim de se conhecer o comportamento superficial elétrico do material adsorvente, misturou-se 50 mg da palha do café com 10 mL de solução aquosa sob diferentes

condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) e o pH final determinado após 24 horas de equilíbrio¹². As soluções com pH em faixa ácida foram feitas a partir de diluições de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e com pH básico a partir de diluições de NaOH 1,0 mol L⁻¹, já que ambos os reagentes possuem atividades próximas a sua concentração.

A análise da composição inorgânica da palha de café, antes e após a adsorção do íon cádmio, foi realizada por meio da técnica de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (EDXRF), modelo Shimadzu 7000 (Tóquio, Japão), com energia de 0 a 40 keV com um canal de leitura de alumínio-urânio.

A otimização das condições de adsorção foi feita através do método univariado. No estudo fixou-se um fator por vez, e os demais fatores estudados foram variados até que fosse obtido o melhor resultado. Em seguida, outro fator foi submetido a variações sucessivas até que todos os fatores em questão estivessem ajustados para obter a melhor adsorção. A avaliação dos resultados foi feita tendo como referência o aumento da quantidade de íons Cd(II) adsorvida.

Para a avaliação da influência do pH na adsorção de íons Cd(II) pela palha do café seco *in natura*, os valores de pH foram investigados variando de 1 a 10, ajustados com soluções de ácido nítrico (HNO₃) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos com concentração de 0,1 mol L⁻¹. 0,2 g do material foram colocados sob agitação mecânica a 160 rpm, durante 60 minutos com 10 mL de soluções de Cd(II) (5 mg L⁻¹) à temperatura ambiente, posteriormente, a mistura foi filtrada e o sobrenadante analisado pelo FAAS. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. O comprimento de onda utilizado foi 228,8 nm, com comprimento da fenda de 0,2 nm, corrente da lâmpada de 7,0 mA e chama ar/acetileno.

Com o propósito de determinar o tempo ideal para que o equilíbrio ocorra entre o adsorvente e os íons Cd(II) e conhecer os mecanismos que controlam esse processo, foram realizados testes de adsorção em função do tempo de contato. Os valores de tempo avaliado em minutos foram: 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180. A massa do adsorvente de 0,2 g foi colocada sob agitação a 160 rpm,

durante os tempos pré-determinados com soluções de Cd(II) com concentração de 5 mg L^{-1} e com pH ajustado para 9,0. Posteriormente, as misturas foram filtradas e o sobrenadante analisado por FAAS.

A fim de se calcular a capacidade máxima adsorptiva (CMA) do adsorvente em estudo pelos íons Cd(II), foram construídas isotermas de adsorção aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich. Neste experimento, 50,0 mg do material adsorvente (palha do café seca *in natura*) foi colocado em frascos de polietileno a temperatura ambiente, em seguida foram adicionados 20 mL de soluções contendo o íon Cd(II), em concentrações crescentes de 1,0 a 100 mg L^{-1} . Posteriormente foram submetidos a filtração e o sobrenadante foi analisado por FAAS. Os valores de pH e tempo de agitação utilizados para a construção das isotermas, foram determinados em experimentos anteriores com valor 9,0 para pH e 60 minutos respectivamente. As isotermas foram construídas lançando-se no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato e no eixo da ordenada a quantidade do metal adsorvido (mg) pela massa (g) do adsorvente. A massa do metal adsorvido foi calculada subtraindo-se a concentração da solução de trabalho inicial (C_0) da solução de equilíbrio (C_e) após a agitação, dividido pela massa do adsorvente.

Resultados e Discussão

As biomassas usadas, palha do café seca *in natura*, bem como a palha do café melosa *in natura*, foram avaliadas quanto ao potencial de adsorção frente aos íons cádmio, cromo, chumbo e cobre. A porcentagem de adsorção foi calculada com base na diferença das concentrações iniciais e finais. As figuras abaixo apresentam a adsorção dos íons metálicos em função do pH.

Após análise dos melhores resultados, a palha do café seca *in natura* foi o adsorvente que apresentou melhor porcentagem de adsorção (95%) em pH igual a 9 para o íon cádmio. Assim, este material foi escolhido para dar continuidade aos estudos, por ser de fácil aquisição em qualquer período do ano, além de não ser necessário submetê-lo a nenhum tipo de tratamento.

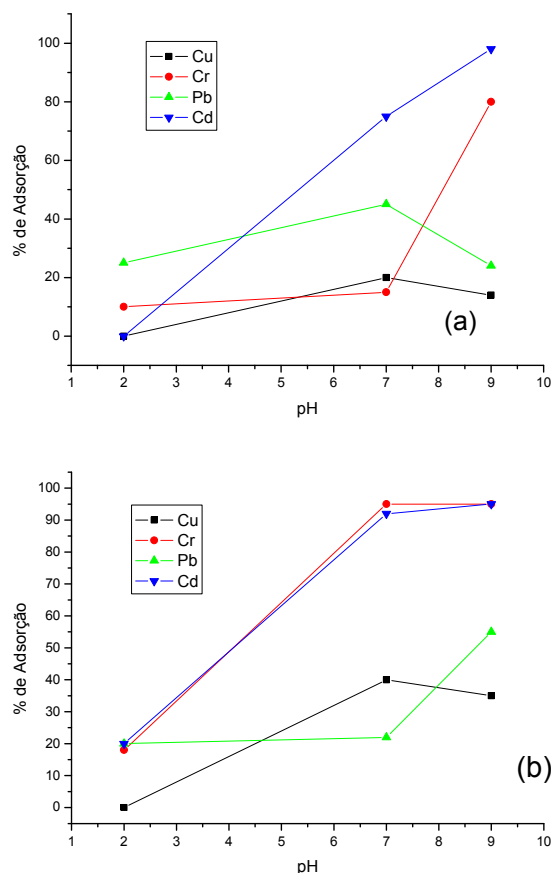


Figura 1. Avaliação do potencial adsorptivo da palha do café frente a íons metálicos. (a) Palha do café seca; (b) Palha do café melosa.

Com objetivo de melhorar o entendimento do comportamento elétrico superficial das partículas da biomassa, foram realizadas medições do Ponto de Carga Zero (PCZ, do inglês Point of Zero Charge), para compreender o comportamento do material quando em contato com soluções de caráter ácido e básico. Tal parâmetro indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando o pH da solução é menor do que o pHPCZ do material sólido, a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto se o pH da solução for maior do que o pHPCZ, a superfície deste ficará carregada negativamente¹³.

A figura 2 apresenta o gráfico obtido para determinação do PCZ da palha do café seco *in natura*, onde é mostrado a $\Delta pH = pH_0 - pH_r$

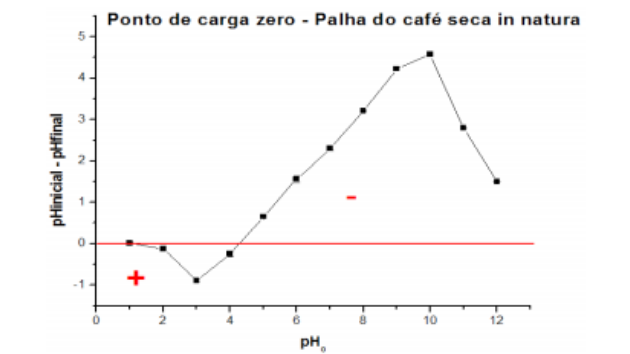


Figura 2. Variação pH(pcz) a partir da palha do café seca *in natura*.

A superfície da biomassa é composta principalmente de proteínas, lipídios e carboidratos que são responsáveis pela carga superficial das partículas devido à dissociação dos grupos funcionais presentes. A dissociação dos grupos funcionais depende do pH; se o pH da solução estiver acima do PCZ do adsorvente, a superfície deste apresentará cargas predominantemente negativas em carboxilas e hidroxilas dissociadas. Assim, exibirá uma habilidade para trocar cátions, enquanto se a solução estiver em um pH abaixo de seu PCZ, os grupos funcionais mencionados não estarão dissociados. Nessas condições a biomassa atrairá principalmente ânions¹⁴. A diferença entre o valor do pH inicial e do pH final $\Delta pH = pH_i - pH_f$ foi plotado no gráfico. Foi tracejado, o pH(inicial) zero versus o ponto de interceptação resultante nulo, a ΔpH corresponde ao ponto de carga zero , sendo esse valor 4,2 (pHp_{cz}).

A palha do café seca, *in natura* e após adsorção do íon Cd(II) foram analisadas por EDXRF e os valores em porcentagem encontrados de seus constituintes inorgânicos estão representados na Tabela 1.

A partir da análise dos dados pode-se prever quais cátions podem ser liberados para o meio e competir pelos sítios ativos durante a adsorção do íon metálico, permitindo perceber se algum metal tóxico será dispensado em concentrações significantes durante um possível processo

de eluição. Com base na avaliação dos resultados, é possível concluir que o íon Cd(II) ficou retido na superfície do material adsorvente. Mediante os resultados apresentados na análise por EDXRF, identificou-se a presença de 24,459% de Cádmio após o procedimento de adsorção, sendo que ele não foi encontrado anteriormente.

Tabela 1. Teores dos elementos inorgânicos presentes no material adsorvente palha do café antes e após o procedimento de extração.

Elemento	Antes adsorção (%)	Após adsorção do íon Cd(II) (%)
Cd	N.D	24,459
K	50,077	22,256
Ca	33,821	37,333
Fe	9,853	10,554
S	1,593	2,648
Si	1,356	N.D
Ti	1,021	0,492
Cu	0,697	0,696
Sr	0,413	N.D
Mn	0,379	0,392
Zn	0,310	0,664
P	0,285	0,507

*N.D. não detectável

O efeito do pH na adsorção de íons Cd(II) foi estudado no intervalo de 1 a 10. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos. O pH interfere na dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, se o pH da solução estiver acima do PCZ do adsorvente, a superfície deste exibirá cargas predominantemente negativas em carboxilas e hidroxilas dissociadas. Dessa forma, apresentará capacidade para trocar cátions, enquanto se a solução estiver num pH inferior ao pH no PCZ, os grupos funcionais descritos não estarão dissociados, e os grupos aminoácidos estarão protonados. Nessas condições o adsorvente atrairá principalmente ânions.

Na palha do café seca *in natura*, a faixa de pH com maior capacidade de adsorção foi entre 5 a 9, onde é possível observar que o pH da solução apresenta grande influência na adsorção dos íons Cd(II), na superfície do adsorvente. O mecanismo de adsorção pode ser elucidado

através do ponto de carga zero (pH_{pcz}) determinado para o adsorvente em questão. Desta maneira, a adsorção de cátions é favorecida quando o pH for maior que o pH_{pcz}, enquanto o oposto é observado pelos ânions. Uma vez que a palha do café seca *in natura* apresentou ponto de carga zero igual a 4,2, em qualquer valor de pH acima deste, sua superfície se encontrará negativamente carregada, apresentando potencial para adsorver cátions.

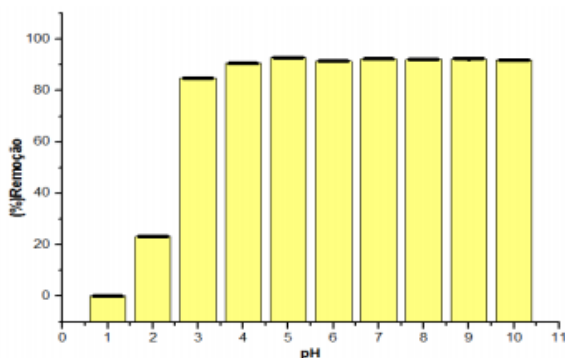


Figura 3. Avaliação da adsorção da espécie Cd(II) em função da variação do pH (n=3).

De acordo com BARKA e colaboradores¹⁵, à medida que o pH da solução foi aumentando, o número de sítios disponíveis carregados positivamente diminuiu e o número de sítios negativos aumentou significativamente. A superfície do adsorvente tornou-se carregada negativamente, o que possibilitou a adsorção dos íons Cd(II) carregados positivamente através das forças eletrostáticas. Pode-se concluir que a adsorção dos íons de Cd(II) aumentou com valores de pH mais altos. A menor capacidade de adsorção do adsorvente em estudo, foi detectada a pH ácido que deve ser devido a competição entre o excesso de íons (H_3O^+) e os íons metálicos carregados positivamente na região de adsorção.

O tempo de contato na adsorção de íons Cd(II) foi analisado na faixa de 5 a 180 minutos, e a quantidade de íons adsorvida pelo material aumentou consideravelmente até 60 minutos, mantendo a adsorção constante acima desse tempo. Dessa forma, com o intuito de garantir a efetividade e rapidez no processo, o tempo adotado para todos os ensaios foi de 60 minutos, como mostra a Figura 4.

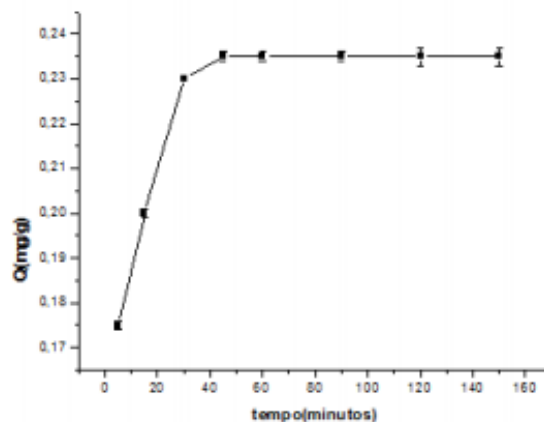


Figura 4. Quantidade de íons Cd(II) adsorvida em função do tempo de agitação (n=3).

Os parâmetros dos modelos cinéticos do processo de adsorção dos íons Cd(II) sobre a palha do café seca *in natura*, foram calculados por meio de regressão linear aplicados ao modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. A adequação aos modelos foi avaliada com base no coeficiente de correlação obtido para cada modelo. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para remoção do Cd(II) sobre a palha do café seca *in natura*.

Pseudo primeira-ordem				
K_1 (min ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	Q_e exp. (mg g ⁻¹)	R_1	
0,035	0,090	0,235	0,9998	
Pseudo segunda-ordem				
K_2 (g mg ⁻¹ m ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	Q_e exp. (mg g ⁻¹)	R_2	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
2,7839	0,237	0,235	0,9999	
Difusão intrapartícula				
K_{dif}	C	R_3		
0,0064	0,1753	0,8637		

Para interpretação dos dados obtidos, além dos valores dos coeficientes de correlação (R) apresentarem o melhor

ajuste, é necessário que os valores calculados de ($Q_{e_{calc}}$) estejam próximos aos valores experimentais ($Q_{e_{exp}}$).

De acordo com os resultados, o coeficiente de correlação encontrado através do modelo de pseudo-segunda ordem $R_2 = 0,9999$ é maior que o coeficiente encontrado pelo modelo pseudo-primeira ordem $R_1 = 0,9998$. Comparando qualitativamente os valores de R e a proximidade existente entre os valores de $Q_{e_{xp}}$ (0,235) e $Q_{e_{cal}}$ (0,237) para o modelo pseudo-segunda ordem, observa-se que os dados experimentais do sistema adsorativo podem ser melhores representados por esse modelo. Estes resultados sugerem a ocorrência de quimiossorção como fator determinante do processo¹⁶.

A capacidade adsorativa da palha do café seca foi avaliada por meio da construção de isotermas de adsorção. A isoterma obtida foi avaliada de maneira linear em relação aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Os dados experimentais apresentaram bons resultados para os dois modelos, sendo o valor do coeficiente de correlação (R) para o modelo de Freundlich (0,9981) ligeiramente menor que o de Langmuir (0,9998). O modelo de Langmuir considera a existência de interações entre a molécula adsorvida e o adsorvente. Nesse modelo, a adsorção acontece em uma única camada, entre sólido e líquido, sendo homogênea¹⁵. Enquanto que, o modelo de Freundlich propõe uma infinidade de íons metálicos acumulados na superfície do adsorvente, sendo que a adsorção ocorre em multicamadas¹⁵.

A linearização das isotermas, aponta bons resultados para o coeficiente de correlação, tanto para o modelo de Langmuir quanto para o modelo de Freundlich, com valores bem próximos de 1. Para o ajuste segundo o modelo de Freundlich, apesar de ter apresentado um bom coeficiente de correlação, os dados não se ajustam a esse modelo, uma vez que mesmo apresentando valor de n (2,0056) favorável, o valor da constante (K_f) (2,5661) é muito baixo, tornando a adsorção muito pequena. Assim, considerando que os dados são melhor ajustados ao modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção na palha do café *in natura* foi calculada (10,126 mg g⁻¹), indicando que o material apresenta um considerável potencial do seu uso como adsorvente.

Conclusão

O presente trabalho avaliou a palha do café seca e palha do café melosa *in natura*, como adsorventes frente a diversos íons metálicos, sendo que a palha do café seca *in natura* apresentou maior eficiência na adsorção dos íons Cd(II).

Os dados apresentados sobre as isotermas de adsorção forneceram valores que compilam que a interação adsorvato-adsorvente ocorre através de processos de quimiossorção e monocamada, ajustando favoravelmente ao modelo de Langmuir. A cinética de adsorção apresentou melhores resultados para o modelo de pseudosegunda ordem.

Nesse sentido, os resultados apontam para o excelente potencial da palha de café como um bioadsorvente aplicado a íons metálicos em sistemas aquosos, contribuindo para o desenvolvimento de metodologias de remediação de águas, de baixo custo e ambientalmente corretas, por utilizar um subproduto agroindustrial, além de não utilizar solventes orgânicos em nenhuma das etapas do processo.

Referências

1. Nanchariah, Y. V.; Mohan, S. V.; Lens, P.N.L. Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review. *Bioresource Technology*, v. 66, p. 219-232, **2014**.
2. Marquardt, H.; Schafer, S.; McClellan, R. O.; Welsch, F. *Toxicology*, San Diego; Academic Press, **1999**.
3. Queiroga, J. S.; Barbalho, B. C. Recuperação de cobre a partir de resíduos gerados nas aulas práticas de química no ensino médio. *Holos*, v.2, p. 128-145, **2018**.
4. Tyagi, I.; V. Gupta; H. Sadegh; R.S. Ghoshekandiet. Nanoparticles as adsorbent; a positive approach for removal of noxious metal ions: a review. *Science Technology and Development*, v. 34, p. 195- 214, **2017**.
5. Pereira, S. C.; Oliveira, J, A, N.; Siqueira, A. G.; Ferreira, M. M.; Alves, V. N. Estudo do potencial de adsorção de metais tóxicos pelo $CaMoO_4$. *Revista Processos Químicos*. v. 2, p. 19-28, **2020**.
6. Alves, V. N.; Araújo, C. S. T.; Coelho, N. M. M. Potencialidades do vermicomposto na adsorção de íons prata. *Horizonte Científico*, v.1, p. 1-19, **2008**.
7. Alves, V. N.; Mosquetta, R.; Coelho, N. M. M.; Bianchin, J. N.; Roux, K. C. D. P.; Carasek, E. Determination of cadmium in alcohol fuel using Moringa oleifera seeds as a biosorbent in na on-line system coupled to FAAS. *Talanta*, v. 80. p. 1136-1138, **2010**.

8. Bandosz, T. T. Activated carbono surfaces in environmental remediation. Elsevier, **2006**.
9. Borém, F. M.; Coradi, P. C.; Saath, R.; Oliveira, J. A. Qualidade do café natural e despulpado após secagem em terreno e com altas temperaturas. *Ciênc. Agrot.*, v. 32, p. 1609-1615, **2008**.
10. Oliveira, W. E.; Franca, A. S.; Oliveira, L. S.; Rocha, S. D. Evaluation of untreated coffee husks as a potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155p. 507-512, **2008**.
11. FONTANALS, N.; MARCE, R. M.; BORRULL, F. New hydrophilic materials for solid-phase extraction. *Trends Anal. Chem.*, v. 24, p. 394-406, **2005**.
12. Balistrieri, L. S; Murray, J. W. The surface chemistry of goethite (α -FeOOH) major ion seawater. *Geochimica et cosmochimica acta*. v. 46, p. 1041 -1052, **1982**.
13. Deolin, M. H. S.; Fagnani, H. M. C.; Arroyo, P. A.; Barros, M. A. S. D. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. VIII Encontro nacional de produção científica da UNICESUMAR, Maringá- PR, **2013**.
14. Araújo, C. S. T.; Alves, V. N.; Rezende, H. C.; Almeida, I. L. S.; Asunção, R. M. N.; Tarley, C. R. T.; Segatelli, M. G.; Coelho, N. M. M. Characterization and use of Moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. *Water Science and Techonology*, v. 62, p. 2198 – 2203, **2010**.
15. Barka, N.; Abdenouni, M.; Boussaoud, A.; Makhfouk, M.. Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-costnatural biosorbent. *Desalination*, v. 258, p. 66-71, **2010**.
16. Feng, N.; Guo, X.; Liang, S.; Zhu, Y.; Liu, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, p. 49-54, **2011**.

Maria D. A. Soares & Vanessa N. Alves*

Universidade Federal de Catalão, Departamento de Química.

*E-mail:vanessanalves@gmail.com

Uso de TiO_2 Dopado com Íons Terras-raras para Revelar Impressão Digital Latente

Yasmim R. C. P. Bernardes, Cristiano M. Barrado
& Alberthmeiry T. de Figueiredo

TiO_2 dopado com íons terras-raras pode ser utilizado para auxiliar a investigação criminal fornecendo evidências para decifrar a autoria de crimes. Esses pós possuem a capacidade de revelar impressões digitais latentes que compõem uma cena de crime. Nesse trabalho foram sintetizados o $\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}\text{:bpy}$ e o $\text{TiO}_2\text{:Tb}^{3+}\text{:bpy}$ para serem utilizados como pós reveladores de impressão digital latente. Para isso, esses pós foram obtidos pelo método sol-gel, caracterizados estruturalmente e tiveram sua propriedade fotoluminescente confirmada. Como os pós apresentam emissão fotoluminescente visível a olho nu, eles apresentam vantagens quando comparado aos pós reveladores utilizados comumente.

Palavras-chave: *impressão digital latente; luminescência; TiO_2 ; terras-raras.*

Rare earth doping TiO_2 is used to assist criminal investigations by providing evidence to decipher the authorship of crimes. These powders have the ability to reveal latent fingerprints that are part a crime scene. In this work, $\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}\text{:bpy}$ and $\text{TiO}_2\text{:Tb}^{3+}\text{:bpy}$ were synthesized in order to they be used as latent fingerprint developer powders. The sol-gel method was used to synthesized the materials. They were characterized by XRD and photoluminescence (PL) measurements. The luminescence emission process was found to be so efficient that light emission was easily visible to the naked eye. So, these materials have advantages when compared to commonly used developer powders.

Keywords: *latent fingerprints; luminescence; TiO_2 ; rare earth.*

Introdução

A titânia (TiO_2) é um material químico estável. Na literatura há uma grande variedade de estudos sobre síntese, caracterização e propriedade fotocatalítica do TiO_2 nanocristalino. Além do interesse científico e tecnológico pelo TiO_2 , este óxido também apresenta uma grande aplicação industrial, pois é usado no ramo de tintas e revestimentos, plásticos, borrachas e outros^{2,4}.

A titânia pode ser encontrada em três estruturas cristalinas diferentes: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). O tamanho de partícula, a cristalinidade e a morfologia da titânia influenciam suas propriedades finais. Em temperaturas baixas ($\approx 450^\circ\text{C}$) as nanopartículas tendem a cristalizarem-se na forma tetragonal (anatase), já aquelas formadas com tamanho acima de 10nm cristalizam-se na forma ortorrômbica (brookita) e são formadas em temperaturas altas ($> 1000^\circ\text{C}$). Essas duas estruturas são metaestáveis e com o aumento da temperatura transformam-se em (rutilo) por ser uma estrutura termodinamicamente estável. As estruturas mais comuns são a anatase e o rutilo, sendo que tanto na anatase quanto no rutilo elas podem ser descritas como um átomo de titânio (Ti^{4+}) cercado por seis átomos de oxigênio (O^{2-}) em conformações octaédricas. As estruturas dos dois cristais distinguem-se pelas distorções dos seus octaedros, de forma que a simetria local no sítio do titânio é D_{2h} para o rutilo e D_{2d} para a anatase¹⁴.

As impressões digitais são uma importante ferramenta na investigação criminal. Ao se comparar as marcas deixadas por dedos de diferentes indivíduos é possível observar diferentes padrões que podem ser utilizados para distinguir o responsável pelos resíduos deixados, contribuindo para identificar a autoria de um crime. A maioria das impressões digitais nem sempre podem ser observadas a olho nu, sendo necessário utilizar uma substância química para agir como revelador. As impressões que necessitam ser reveladas são denominadas de impressões digitais latentes. Embora revelar impressão digital seja ordinário, podendo ser feito por vapor de iodo em qualquer laboratório simples de

química, obter impressão digitais em uma cena de crime não é uma tarefa simples^{1,10}.

Uma classe de pós reveladores que vem ganhando destaque na literatura são os materiais luminescentes. Utilizando-se esses materiais é possível obter impressões digitais de qualidade, com uma vantagem única de poder observar impressões digitais latentes em locais sem luz ambiente¹. Este trabalho tem como objetivo utilizar TiO_2 dopado com íons terras-raras para revelar impressão digital latente. Para tanto será discutido a síntese e a caracterização de TiO_2 dopado com európio ou térbio. Esses materiais serão avaliados quanto a sua capacidade de revelar impressão digital latente em superfície de alumínio, uma superfície comum no cotidiano.

Metodologia

Dióxido de titânio dopado com íons terras-raras Eu^{3+} ou Tb^{3+} e na presença de 2,2'-bipiridima (bpy) foram preparados pelo método sol-gel⁸. Para isso, uma solução etanólica de 2,2'-bipiridima foi preparada. A esta solução foi adicionado uma solução de íons európio(III) preparada pela dissolução de Eu_2O_3 na menor quantidade de ácido nítrico. Tetraisopropóxido de titânio(IV) foi adicionado e o pH da solução foi ajustado para 2 utilizando HNO_3 para promover as reações de hidrólise e condensação do tetraisopropóxido de titânio(IV). Um gel transparente foi obtido após o ajuste de pH e todas as amostras foram secas à temperatura ambiente. Após a secagem é obtido o $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ que é macerado e armazenado. O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção do $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$, sendo para isso utilizado o Tb_2O_3 em substituição ao Eu_2O_3 .

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para caracterização da fase cristalina. Os difratogramas foram obtidos por um difratômetro Shimadzu XRD-6100, com 2θ variando de 20° a 60° , utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram indexados e comparados com ficha cristalográficas ICDD – n° 003-0864. A medida de emissão fotoluminescente (FL) foi realizada em um único comprimento de onda, sendo este de 350,7 nm. Ele foi obtido de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída

do laser de 200 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR–530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Em uma superfície de alumínio foi depositada uma impressão digital do dedo polegar de um indivíduo sem higienização da mão. As impressões latentes foram reveladas imediatamente através da deposição dos materiais peneirados sobre a superfície de alumínio. As impressões digitais reveladas pelos materiais que apresentaram maior intensidade de emissão luminescente foram submetidas à aplicação de uma luz que emite radiação no UV com comprimento de onda de 254nm. As fotografias foram obtidas com auxílio de uma câmera iSight de 8MP disponível em um smartphone.

Resultados e Discussão

As variações de titânia obtidas apresentam um padrão de difração característico de TiO_2 na fase anatase^{3,11}. Essa fase é caracterizada pela presença do pico de difração 100% em $2\theta = 25,3^\circ$, o que correspondem ao plano cristalográfico (101). A ausência de um pico de difração em $27,7^\circ$ confirma a ausência da fase cristalina rutilo. A Figura 1 ilustra os difratogramas do $\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}\text{:bpy}$ e do $\text{TiO}_2\text{:Tb}^{3+}\text{:bpy}$. Todos os picos observados podem ser indexados segundo o padrão de difração da ficha cristalográfica ICDD n° 01-089-4921. Não há presença de picos de difração correspondente à fase deletéria ou aos precursores utilizados. Assim, pode-se obter os materiais $\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}\text{:bpy}$ e do $\text{TiO}_2\text{:Tb}^{3+}\text{:bpy}$ à temperatura ambiente, sem necessidade de tratamento térmico adicional.

A capacidade de emitir fótons de luz na região do visível quando excitado na região do ultravioleta foi investigada. Os íons terras-raras são conhecidos por apresentarem essa propriedade. A Figura 2 ilustra os espectros de emissão

fotoluminescente apresentados pelo $\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}\text{:bpy}$ e pelo $\text{TiO}_2\text{:Tb}^{3+}\text{:bpy}$ quando excitados a 350,7nm.

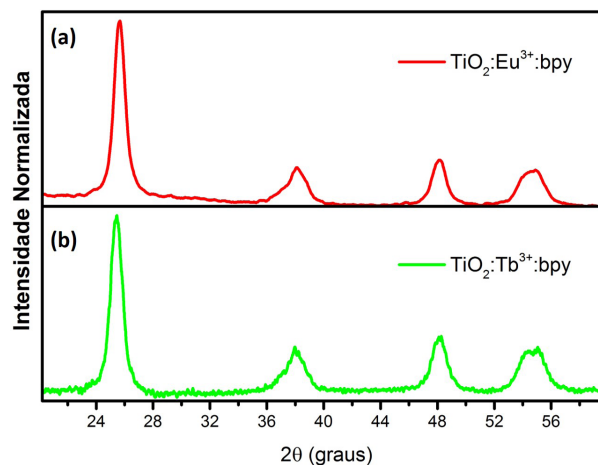


Figura 1. Difratogramas de raios X do (a) $\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}\text{:bpy}$ e do (b) $\text{TiO}_2\text{:Tb}^{3+}\text{:bpy}$.

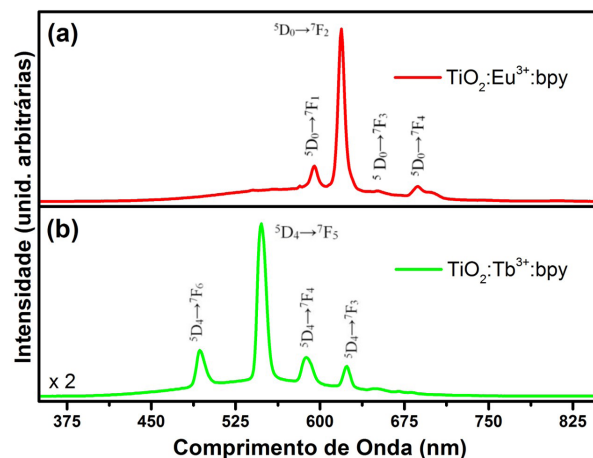


Figura 2. Espectros de emissão FL obtidos com $\lambda_{\text{exc}} = 350,7 \text{ nm}$ para: (a) $\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}\text{:bpy}$ e (b) $\text{TiO}_2\text{:Tb}^{3+}\text{:bpy}$.

No espectro apresentado na Figura 2a três picos mais intensos podem ser observados, sendo esses atribuídos às seguintes transições intrínsecas ao íon Eu^{3+} : $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (596 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (615 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (703 nm); além desses, um outro pico mais fraco que está associado à transição $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (538nm) também foi observado. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$,

em 615 nm, é a transição mais provável para materiais luminescentes contendo Eu^{3+} , e é extremamente sensível às ligações químicas ao redor do íon metálico. A intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ aumenta à medida que a simetria do Eu^{3+} diminui^{9,15,16}. Os espectros de emissão fotoluminescente dos materiais contendo o íon Tb^{3+} apresentam quatro picos, que são característicos das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (490nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (585nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (620nm), sendo a emissão fotoluminescente principal observada em 545nm, a $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ^{7,13}.

Embora ambos os materiais apresentem emissão fotoluminescente na região do visível, o $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ apresenta uma emissão mais intensa do que a apresentada pelo $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$. Para que esses materiais sejam utilizados como pós reveladores luminescente é necessário que eles apresentem não só emissão luminescente, mas que essa possa ser vista a olho nu. A Figura 3 apresenta as imagens obtidas aplicando $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$ em uma superfície de alumínio contendo uma impressão digital latente. Ambos os pós foram eficientes para revelar a impressão digital e, com isso, possibilitar que essa imagem seja utilizada para identificar um indivíduo em uma cena de crime.

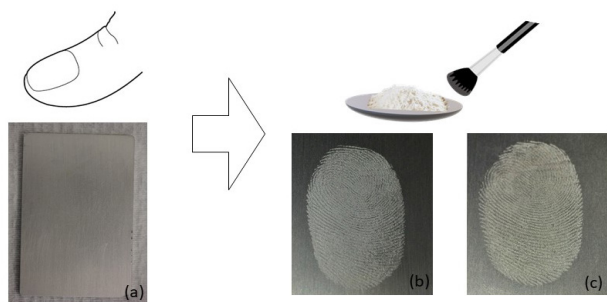


Figura 3. Imagens obtidas das impressões digitais latenets: (a) sem aplicação de material revelador e com aplicação de (b) $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e (c) $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{bpy}$

Os materiais apenas aderiram nos locais onde há resíduos que levam a formação da impressão digital a ser revelada⁶. No entanto, esse não é o diferencial dos materiais $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$. Revelar impressão digital latente é possível com uma diversidade de pós, podendo

esses pós apresentarem vantagens e desvantagens em função de sua natureza física e química¹². O diferencial dos pós $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$ é o fato destes materiais apresentarem emissão fotoluminescente na região do visível suficientemente alta para que sejam observadas a olho nu. A Figura 4 exibe as imagens obtidas quando luz de comprimento de onda na região do ultravioleta (254 nm) é utilizada para excitar os materiais $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{bpy}$.

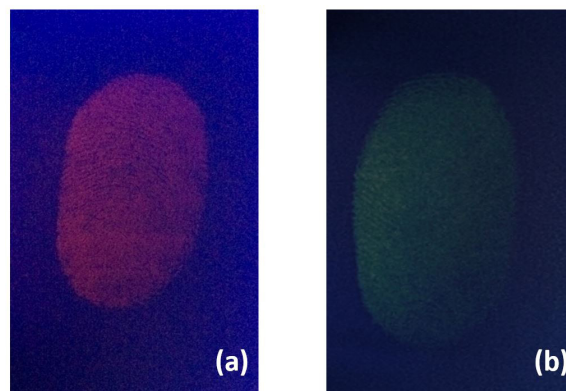


Figura 4. Imagens obtidas com aplicação de luz UV nas superfícies de alumínio contendo as impressões digitais reveladas com: (a) $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e (b) $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$

Esses pós são capazes de absorver energia com comprimento de onda na região do UV e, através dos processos de recombinação interna, emitirem luz visível com intensidade suficiente para ser observada a olho nu. O $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$, pela presença do íon európio(III), emite luz visível na região do vermelho. Já o $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$ emite luz na região do verde, devido à presença do íon térbio(III). Em uma cena de crime que não haja luz natural é importante contar com o auxílio de um material que facilmente identifique os locais onde foram deixadas impressões digitais.

Conclusão

Foram sintetizados os materiais $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e o $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$. Esses materiais foram obtidos pelo método sol-gel com as fases cristalinas já sendo obtidas à temperatura ambiente, sem necessidade de tratamentos

térmicos adicionais. Os materiais obtidos apresentaram emissão fotoluminescente na região do visível, com espectro de emissão característico do íon terra-rara utilizado como dopante em cada material.

Os materiais $\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}\text{:bpy}$ e o $\text{TiO}_2\text{:Tb}^{3+}\text{:bpy}$ foram utilizados como pós reveladores para impressão digital latente. Os pós mostraram-se eficientes para aderir somente no local onde os resíduos das impressões digitais estavam, revelando claramente o formato da impressão digital na superfície. Esses pós mostraram uma vantagem adicional com relação aos pós químicos utilizados comumente para revelar impressão digital, pois estes pós apresentam emissão fotoluminescente possível de ser detectada a olho nu. Com essa vantagem adicional, o $\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}\text{:bpy}$ e o $\text{TiO}_2\text{:Tb}^{3+}\text{:bpy}$ mostram-se promissores para serem utilizados para esse fim.

Referências

1. Amin, J. M.-H. (410 de 2018). Metal oxide nanoparticles for latent fingerprint visualization and analysis of small drug molecules using surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Analyt. Bioanalyt. Chem.*, p. 4815.
2. Daghrir, R. D. (52 de 2013). Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 3581.
3. Futera, Z. E. (121 de 2017). Exploring Rutile (110) and Anatase (101) TiO₂ Water Interfaces by Reactive Force-Field Simulations. *J. Phys. Chem. C*, p. 6701.
4. Haider, A. J.-H. (157 de 2019). Review on: Titanium Dioxide Applications. *Ener. Procedia*, p. 17.
5. Hazarika, P., & Russell, D. A. (51 de 2012). Advances in Fingerprint Analysis. *Angew. Chem.*, p. 3524.
6. Huynh, C. H. (82 de 2016). Trends in fingerprint analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.*, p. 328.
7. Kumar, P. Y. (142 de 2018). Influence of Li co-doping on structural property of sol-gel derived terbium doped zinc oxide nanoparticles. *Mater. Charact.*, p. 593.
8. Li, S. Y. (252 de 2019). Synthesis and photocatalytic activity of transition metal and rare earth element co-doped TiO₂ nano particles. *Mater. Lett.*, p. 123.
9. Liu, H. Y. (13 de 2013). Photoluminescence Properties of Europium Ions Doped TiO₂ Nanocrystals. *J. Nanosci. Nanotech.*, p. 5119.
10. Menzel, E. S. (55 de 2005). Functionalized Europium Oxide Nanoparticles for Fingerprint Detection: A Preliminary Study. *J. Forens. Identif.*, p. 189.
11. Palotti, D. P. (121 de 2017). Photoluminescence Mechanisms in Anatase and Rutile TiO₂. *J. Phys. Chem. C*, p. 9011.
12. Prasad, V. L. (65 de 2019). Role of Nanomaterials for Forensic Investigation and Latent Fingerprinting—A Review. *J. Forens. Sci.*, p. 26.
13. Rudenko M.V., R. T. (2017). Synthesis and Photoluminescence of Strontium Titanate Xerogels Doped with Terbium, Ytterbium and Europium. *Quantum Nano-Photonics*, p. 435.
14. Vijayalakshmi, R. R. (4 de 2012). Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods. *Appl. Sci. Res.*, p. 1183.
15. Xu, Z. Y. (40 de 2005). Structure, luminescence properties and photocatalytic activity of europium doped-TiO₂ nanoparticles. *J. Mater. Sci.*, p. 1539.
16. Zikriya, M. R. (107 de 2020). Optical absorption intensity analysis using Judd-Ofelt theory and photoluminescence investigation for red-emitting Eu³⁺: TiO₂ nanoparticles. *Solid. State. Sci.*, p. 106371.

**Yasmim R. C. P. Bernardes^{*1,2},
Cristiano M. Barrado^{1,2} &
Alberthmeiry T. de Figueiredo^{1,2}**

¹Instituto de Química – Universidade Federal de Catalão, 75.704-020, Catalão – GO

²PPGCET – Unidade Federal de Goiás, 75.704-020, Catalão – GO

*E-mail: yasmim.caixeta@hotmail.com

A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais

Renato F. da Silva

A difração de raios X (XRD) é uma poderosa técnica não destrutiva de caracterização de materiais cristalinos. Ela fornece informações a respeito das estruturas, das fases, da orientação dos cristais em uma amostra, além de outros parâmetros estruturais, como tamanho médio de grão, cristalinidade, tensão e defeitos do cristal. Os picos de difração de raios X são produzidos pela interferência construtiva de um feixe monocromático de raios X espalhados em ângulos específicos, a partir do conjunto de planos atômicos em uma dada rede cristalina na amostra. O padrão de difração de raios X obtido (difratograma) é a impressão digital dos arranjos atômicos periódicos em um determinado material. Este artigo abordará um resumo sobre a técnica de difração de raios X, a instrumentação utilizada, a preparação de amostras e algumas aplicações industriais atuais, relacionadas às áreas de fármacos, aplicações geológicas, microeletrônica e análise de corrosão.

Palavras-chave: *difração de raios X; estrutura cristalina; instrumentação; aplicações.*

X-ray diffraction (XRD) is a powerful non-destructive technique for crystalline materials characterization. It provides information about the structures, phases, crystal orientation in a sample, as well as other structural parameters, such as average size of the grain, crystallinity, tension and crystal defects. The X-ray diffraction peaks are produced by the constructive interference of a monochromatic X-ray beam scattered at specific angles, from the set of atomic planes in a given crystal lattice in the sample. The X-ray diffraction pattern (diffractogram) achieved is the fingerprint of the periodic atomic arrangements on a given material. This article will focus a summary of the X-ray diffraction technique, the instrumentation used, the sample preparation and some current industrial applications, related to the areas of drugs, geological applications, microelectronics and corrosion analysis.

Keywords: *X-ray diffraction; crystalline structure; instrumentation; applications.*

Introdução

A descoberta dos raios X por Wilhelm Conrad Roentgen em 1895 permitiu importantes revoluções na área científica, uma vez que tornou possível o desenvolvimento de aplicações médicas até investigações de natureza mais profunda da matéria. De modo particular, a pesquisa em difração de raios X (do inglês *X-ray diffraction*, *XRD*) por cristais, desenvolvida por von Laue em 1912 abriu novas possibilidades no estudo das estruturas cristalinas. De modo geral, métodos que utilizavam os raios X passando através de objetos e formando imagens, finalmente foram capazes de serem difratados por cristais, em uma característica única, permitindo o estudo das estruturas de fases cristalinas.¹

A difração de raios X é, portanto, uma técnica comum para o estudo de estruturas cristalinas e do espaçamento atômico em diversos materiais. Ela baseia-se na interferência construtiva entre os raios X monocromáticos e uma amostra cristalina. Esses raios X são gerados por um tubo de raios catódicos (tubos de raios X), filtrados para produzir uma radiação monocromática, colimados e direcionados para a amostra. Quando um cristal com uma distância interplanar d é irradiado pelos feixes de raios X com um determinado comprimento de onda λ , a difração de raios X ou a interferência construtiva entre feixes de raios X elasticamente espalhados, pode ser observada a ângulos específicos 2θ (Figura 1), quando satisfizer a Lei de Bragg:

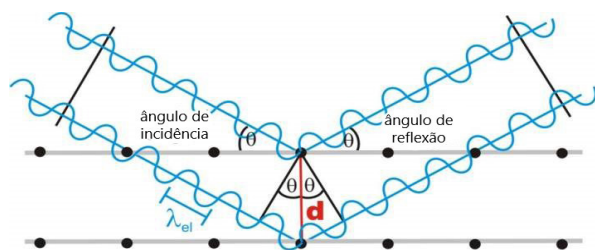


Figura 1. O Fenômeno da difração de raios X em um cristal

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

onde n é uma integral, λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância interplanar que irá gerar a difração e θ é o ângulo de difração.²

A Lei de Bragg relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética ao ângulo de difração e ao espaçamento do retículo cristalino em uma dada amostra. Os raios X difratados são então detectados, processados e contados. Realizando-se uma varredura da amostra em um intervalo de ângulos 2θ , todas as possíveis direções de difração da rede cristalina deverão ser alcançadas devido à orientação aleatória dos cristais no material em pó. A conversão dos picos de difração para espaçamentos d permite a identificação do composto, uma vez que cada composto possui um conjunto de espaçamentos d específicos. Tipicamente, isso é obtido pela comparação de espaçamentos d com padrões de referência, tais como padrões gerados pelo COD (*Crystallographic Opened Database*)³, um banco de dados aberto e gratuito ou pelo PDF (*Powder Diffraction File*), um banco de dados pago, obtido junto ao ICDD (*International Centre for Diffraction Data*)⁴.

O equipamento que realiza a medida por difração de raios X chama-se Difratômetro de raios X. De modo geral, um difratômetro de raios X consiste em 3 elementos básicos: uma fonte ou tubo de raios X, um local para a amostra e um detector de raios X. Intermediando esses componentes, pode-se acoplar inúmeros acessórios e diferentes ópticas, de maneira a atingir a aplicação desejada para esta técnica.

Os raios X são gerados por um tubo de raios catódicos, aquecendo-se um filamento que produz elétrons, os quais são acelerados em direção a um alvo metálico via uma diferença de potencial, os quais bombardeando o material. Quando os elétrons têm suficiente energia para deslocar elétrons da camada interna do alvo do material, espectros de raios X característicos são produzidos. Esses espectros consistem em vários componentes, sendo os mais comuns $K\alpha$ e $K\beta$. A radiação $K\alpha$ consiste em comprimentos de onda $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, sendo o $K\alpha_1$, um comprimento de onda menor, com o dobro da intensidade de $K\alpha_2$. Os comprimentos de onda específicos são característicos do material alvo (Cu, Fe, Mo, Cr). Filtros específicos são necessários para produzir raios X monocromáticos para difração. As radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ são suficientemente próximas em comprimento de onda, de modo que uma média dos dois valores é utilizada por convenção. Cobre é o tubo de raios X mais comumente

utilizado para difração de raios X, com radiação $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$.⁵

Uma vez que os raios X são produzidos, eles são colimados e atingem a amostra. A amostra é mantida rotacionada durante todo o tempo de medida, de modo a garantir a estatística de contagem e a homogeneidade do material perante os raios X incidentes. Durante todo o intervalo de medida, o detector também se movimenta, de modo que a intensidade dos raios X refletidos seja registrada. Quando a geometria dos raios X incidentes que colidem com a amostra satisfaz a Lei de Bragg, interferências construtivas ocorrem e picos com uma determinada intensidade aparecem. Um detector registra e processa o sinal dos raios X, convertendo-o a uma determinada taxa de contagem, o qual é enviado ao sistema de processamento de dados do computador, originando um gráfico x por y (onde x é o ângulo 2θ e y é a intensidade dos picos), que chamamos de difratograma de raios X.

Padrões típicos de difração de raios X de pó são coletados de 5 a 70° , 2θ , ângulos que são predefinidos na varredura de raios X. A difração de raios X de pó é a mais amplamente usada para a identificação de materiais cristalinos desconhecidos, como por exemplo, minerais, compostos inorgânicos e orgânicos. A determinação de sólidos desconhecidos é fundamental para estudos em geologia, ciências ambientais, ciência dos materiais, engenharia e biologia. Outras aplicações incluem a caracterização de argilas, a determinação de polimorfos em fármacos, além da determinação das dimensões da célula unitária e grau de cristalinidade em diversos materiais.

O objetivo deste artigo é apresentar alguns conceitos em difração de raios X, algumas características dos instrumentos utilizados, além de informações sobre a preparação de amostras. Finalmente, aplicações típicas em difração de raios X, com especial foco na área industrial, além de exemplos de algumas aplicações avançadas, serão abordados e apresentados neste manuscrito.

Instrumentação

A instrumentação usada nos difratômetros modernos permaneceu basicamente a mesma, desde que os primeiros

foram desenvolvidos a partir dos anos de 1940. Grandes mudanças aconteceram principalmente em relação ao controle, aquisição e processamento de dados, além do desenvolvimento de novos e modernos detectores, que permitiram um avanço significativo na obtenção de dados de altíssima qualidade, no que diz respeito à resolução, intensidade e diminuição do tempo de medida. Isso quer dizer que os modernos difratômetros permitem adquirir dados de elevada qualidade, com pouquíssimo tempo de varredura.

A Figura 2 ilustra a geometria básica de um difratômetro de raios X, composta basicamente por uma fonte de raios X, um detector, fendas divergentes e antidivergentes e uma posição para a amostra. Esta geometria típica é conhecida como geometria Bragg-Brentano. Neste tipo de arranjo, um feixe divergente passa por um sistema de fendas, atinge a amostra e é difratado em direção ao detector, passando novamente por um sistema de fendas. As distâncias $F1$ e $F2$ são exatamente iguais.⁶ Essa geometria requer uma amostra plana, com espessura virtualmente infinita, de maneira que se tenha a certeza de que a radiação seja completamente refletida em direção ao detector. É o sistema mais usado em equipamentos convencionais de laboratório, com principal aplicação em análises de difração de pó. A figura 3 mostra um equipamento D8 Advance, da Bruker, com uma típica Geometria Bragg-Brentano.

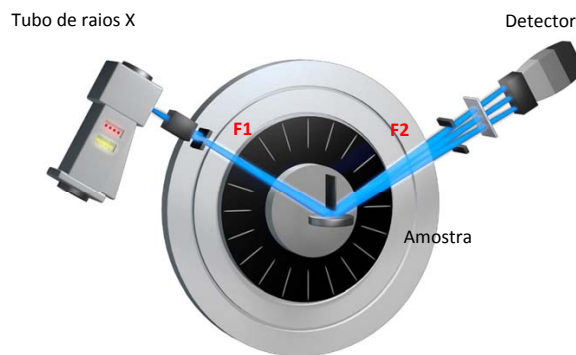


Figura 2. Representação esquemática da geometria Bragg-Brentano

Um segundo tipo de sistema refere-se à geometria de feixe paralelo (Figura 4) Neste tipo de geometria,

um feixe divergente é convertido em um feixe paralelo através de um Espelho de Göebel. Espelhos de Göebel são multicamadas parabólicamente curvadas, que fazem com que o feixe divergente atinja o espelho em diferentes locais e ângulos, produzindo um feixe paralelo e monocromático, de alta intensidade e livre de radiação $K\beta$. Para amostras totalmente irregulares ou não paralelas ou ainda, amostras sob condições não ambientes, a utilização do feixe paralelo é altamente vantajoso e benéfico em termos de análise.⁶ Aplicações típicas que utilizam feixe paralelo são denominadas Aplicações Avançadas, como por exemplo, GID (do inglês *Grazing Incidence Diffraction*), empregada na determinação de estruturas cristalinas em filmes finos, XRR (do inglês *X-ray Reflectometry*), utilizada para determinação de espessura e rugosidade de filmes finos cristalinos e amorfos, HRXRD (do inglês, *High Resolution X-Ray Diffraction*), usada, por exemplo, na determinação de heteroestruturas complexas em filmes finos de semicondutores de diversos elementos (Ga, In, N), entre outras inúmeras aplicações de ordem mais avançada.



Figura 3. Difratômetro de raios X D8 ADVANCE da Bruker configurado com típica Geometria Bragg-Brentano.

Em relação à configuração instrumental, destacam-se os detectores, partes fundamentais do difratômetro de raios

X, uma vez que influenciam diretamente na velocidade de análise e na qualidade da medida. Os detectores podem ser classificados como pontuais, lineares ou de área, dependendo se eles registram o padrão de difração em zero (0D), uma (1D) ou duas dimensões (2D) espaciais.⁶ A Figura 5 mostra uma representação no espaço da atuação destes detectores.

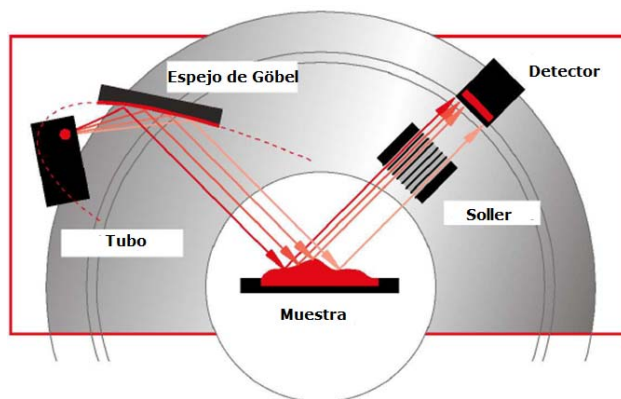


Figura 4. Representação esquemática da geometria Paralela

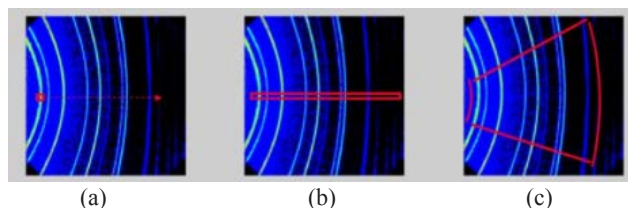


Figura 5. Detector pontual (0D) (a), linear (1D) (b) e de área (2D) (c).

Especialmente os detectores lineares, também chamados de Detectores Sensíveis à Posição (PSD, do inglês *Position Sensitive Detector*), são os mais difundidos hoje em dia, graças à tecnologia de canais de Silício que permite tempos curtos de medida e uma excelente precisão. Além disso, sua tecnologia aprimorada possibilita a completa remoção da radiação $K\beta$ e da fluorescência de raios X, eliminando, portanto, a utilização de monocromadores secundários e filtros metálicos. Um exemplo desse tipo de detector de alta tecnologia, totalmente patenteada pela Bruker é o LYNXEYE XE-T (Figura 6).



Figura 6. Detector Linear LYNXEYE XE-T da Bruker

Preparação da Amostra

A preparação da amostra é um dos mais importantes requisitos em qualquer medida, pois é a principal fonte de erro, principalmente tratando-se em análise por difração de raios X. A mais alta tecnologia empregada em um equipamento de difração de raios X não substitui um bom preparo de amostra. Isso porque, a preparação não inclui somente eliminar interferentes ou substâncias indesejadas, mas deve, principalmente, dispor de uma metodologia de preparo adequada que leve em consideração propriedades como tamanho de cristalito, orientação preferencial, granulometria, espessura da amostra, entre outros fatores. Muitas referências de técnicas de preparação podem ser encontradas em excelentes livros, como por exemplo, Bish and Post, 1989; Iyengar et al., 1997; Jackson, 1979; Moore and Reynolds, 1989.⁷⁻¹⁰

A análise de materiais em pó por XRD requer uma granulagem extremamente fina de maneira a obter-se uma ótima relação sinal-ruído, evitando, dessa forma, flutuações na intensidade, efeitos de “spottiness”, além de minimizar a orientação preferencial. A redução dos cristais à finas partículas também deve promover um número de

grãos suficientemente difratantes no processo de análise por difração de raios X. O intervalo de tamanho de grão recomendado é em torno de 1-5 μm , especialmente se a análise quantitativa de fases for um dos objetivos da medida.⁵ Para avaliação qualitativa de fases de rotina, as amostras são geralmente moídas em uma granulometria passante em malha 325 mesh de peneira (45 μm). A trituração pode ser realizada manualmente (em gral de ágata ou porcelana) ou em moinho mecânico (de bolas ou de discos). Há que se ter especial cuidado com a moagem, pois uma trituração excessiva pode levar à efeitos que incluem desde a distorção da rede cristalina até a possível amorfização do material (conteúdo amorfo), com a destruição dos grãos.

Alguns fatores importantes devem ser levados em consideração durante a preparação das amostras:

- As propriedades da amostra influenciam a qualidade do padrão de difração de pó, reduzindo ou distorcendo as intensidades;
- Orientação preferencial ou textura: este efeito significa que as partículas do pó não têm uma forma arbitrária, mas uma forma anisotrópica fortemente regular, normalmente lamelas ou agulhas. Durante a preparação, estas são preferencialmente orientadas ao longo da superfície da amostra mudando consideravelmente a intensidade dos picos difratados. Muitas técnicas podem ser empregadas para minimizar este efeito. Entre elas, estão preparações em ambientes líquidos altamente viscosos (que mantêm a orientação das partículas mesmo após a secagem), até a utilização de porta-amostras específicos, como o são os do tipo “back-loading”, um tipo de porta-amostras cujo carregamento da amostra se dá pela parte posterior, minimizando os efeitos de orientação preferencial;¹¹
- Tamanho e deformação do cristalito: o alargamento do pico de difração corresponde ao tamanho médio do cristalito. Quanto menor o tamanho médio do cristalito, mais largas são as reflexões e menores as intensidades absolutas. Este efeito se torna bastante visível abaixo de um cristalito de tamanho médio inferior a 200 nm. Cabe lembrar que compostos com grande tamanho médio de

cristalito fornecem picos de difração estreitos e de alta intensidade;

- Altura da amostra: um dos erros mais sérios durante a preparação da amostra é completar o porta-amostras de um jeito muito alto ou muito baixo. Ambos resultam em uma mudança significativa das posições dos picos, os os quais podem dificultar a interpretação dos resultados.
- Rotação da amostra: estágios rotatórios melhoram as estatísticas de medida e, assim, fornecem os melhores resultados.

De modo geral, uma boa análise está entrelaçada com uma boa preparação do material. Seguindo estas orientações básicas, cada usuário terá a capacidade de obter bons resultados analíticos. Em muitos casos, além destas premissas básicas, pode ser necessário que o pesquisador ou usuário desenvolva técnicas ou metodologias próprias de preparação, uma vez que cada amostra é única e possui características inigualáveis em termos de composição e comportamento frente à análise por difração de raios X.

Aplicações Típicas

POLIMORFISMO EM FÁRMACOS

Polimorfismo é a habilidade de determinadas moléculas cristalizarem-se em diferentes formas estruturais.¹² Polimorfos são fases sólidas cristalinas de um dado composto, resultante da possibilidade de, no mínimo, dois diferentes arranjos da molécula deste composto no estado sólido.¹³ Muitos artigos científicos sobre polimorfos e polimorfismo têm sido produzidos e discutidos na literatura farmacêutica no século 21, especialmente nas últimas duas décadas, quando o número de trabalhos sobre o tema cresceu substancialmente.¹⁴⁻¹⁷

De modo particular, os sólidos farmacêuticos, chamados de insumos farmacêuticos ativos (IFAs), são classificados como formas cristalinas termodinamicamente estáveis ou formas amorfas instáveis, tomando por base a presença ou ausência de ordem de longo alcance. Os sólidos amorfos não possuem ordem de longo alcance e, portanto, são

química e termicamente menos estáveis que os sólidos cristalinos. Tais diferenças nos arranjos atômicos e moleculares levam a diferenças nas propriedades físico-químicas farmacêuticamente relevantes, como tais como fluidez, compressibilidade, dureza, solubilidade e biodisponibilidade.¹⁸

O estado amorfo é de extrema importância dentro de um sistema farmacêutico e deve criar um alerta, por dois motivos principais: primeiro, porque um material pode tornar-se amorfo propositalmente, de forma que o objeto de interesse científico seja desenvolver estratégias para evitar sua instabilidade físico-química. E, segundo, porque um sólido cristalino pode tornar-se, de maneira inadvertida, um material amorfo durante o processo e, nesse contexto, tentar converter o produto em um material cristalino, mais termodinamicamente estável, a fim de evitar reações indesejadas no processamento, poderá tornar-se o principal objetivo de nossa preocupação e investigação.¹⁹

A compreensão e a caracterização detalhada das estruturas moleculares e do seu dinamismo nos estados cristalino e amorfo é de fundamental importância para o entendimento e a formulação de questões relacionadas à biodisponibilidade, solubilidade, taxas de cristalização, entre outros. A difração de raios X permite a avaliação qualitativa e quantitativa do conteúdo amorfo e cristalino destes materiais (grau de cristalinidade), em misturas físicas, em um limite de detecção de ~1% para materiais cristalinos. O método convencional da difração de raios X de pó também possibilita a diferenciação de polimorfos, visto que, cada substância, em particular, apresenta uma impressão digital própria de sua estrutura cristalina, possibilitando a diferenciação de pequenos detalhes estruturais em fases cristalinas similares.²⁰⁻²¹

Além disso, desde a concepção, descoberta, desenvolvimento e processos de formulação, a difração de raios X de pó pode ajudar a estabelecer uma formulação descobrindo a morfologia e o grau de cristalinidade, fornecendo a identificação e a composição quantitativa de polimorfos em uma dada mistura permitindo assim, determinar a quantidade de cada um no medicamento. Com XRD, análises não-ambiente também podem ser realizadas

em câmaras especiais, para avaliação da influência da umidade e da temperatura, por exemplo, nas propriedades físicas dos fármacos.²²

AMOSTRAS GEOLÓGICAS

A difração de raios X é a ferramenta chave na exploração mineral. Mineralogistas têm estado entre os primeiros no desenvolvimento e promoção do novo campo da cristalografia de raios X após sua descoberta. Assim, o advento da XRD revolucionou literalmente o ambiente geológico e das ciências minerais, a tal ponto que tornaram-se indispensáveis sem esta ferramenta.

Estudos mineralógicos caracterizam inequivocamente os minerais através de uma identificação padrão única, semelhante a uma “impressão digital” do mineral. Isso permite a rápida identificação de minerais presentes em uma dada amostra de rocha ou de solo.²³ Os resultados por XRD podem ser analisados qualitativamente (saber qual espécie mineral há na amostra), bem como, quantitativamente (saber quanto de cada espécie mineral há na amostra). A análise quantitativa de fases é uma metodologia de análise por XRD baseada no conhecido Método de Rietveld, um método matemático que emprega somente as estruturas cristalográficas das substâncias como modelo para os cálculos, dispensando o uso de curvas de calibração ou a necessidade de padrões dos compostos para a determinação de suas concentrações na amostra. Vários são os programas que fazem uso do Método de Rietveld. Um software de Rietveld extremamente conhecido por sua precisão, facilidade de uso, robustez, caráter intuitivo e velocidade de análise é o DIFFRAC.TOPAS, desenvolvido pela Bruker. Com os cálculos envolvidos utilizando a Aproximação por Parâmetros Fundamentais (do inglês FPA, Fundamental Parameters Approach), o programa TOPAS ampliou os horizontes de usuários de indústrias, de alunos e de pesquisadores de Universidades e Centros de Pesquisas, desmistificando a complexidade da realização de análise quantitativa de fases, refinamentos, determinação e solução de estruturas, através de uma abordagem prática, intuitiva, confiável e precisa.

Uma outra aplicação geológica da difração de raios X é a avaliação das argilas presentes no solo. A camada superficial do solo, composta por uma mistura de minerais e matéria orgânica, reflete a natureza e suas propriedades. O intemperismo dos minerais da crosta terrestre derivou a maioria das substâncias presentes, incluindo os nutrientes para as plantas. Entre as várias substâncias, destaca-se a argila, um importante constituinte do solo que controla suas propriedades e também influencia sua gestão e produtividade. Além de aplicações comerciais de minerais de argila, estes compostos têm grande potencial para fixar poluentes, como metais pesados, compostos orgânicos e desempenham um importante papel na limpeza da biosfera, além de melhorarem imensamente a fertilidade do solo. Desta maneira, é importante realizar ensaios quantitativos e qualitativos dos minerais de argila no solo. Nesse quesito, a difração de raios X mostrou ser uma das melhores ferramentas para a identificação e quantificação dos argilominerais presentes no solo.²⁴

APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

Inúmeras são as aplicações industriais que a difração de raios X pode oferecer, seja no controle do processo, da qualidade da matéria-prima ou na avaliação da qualidade final do produto. Um exemplo bastante atual da XRD no controle do processo, refere-se à sua utilização em plantas de cimentos, como técnica aplicada ao controle de matérias-primas, do clinker, da farinha quente e do próprio cimento.

Sabe-se que a resistência inicial do cimento, por exemplo, é regida pela relação dos polimorfos M1 e M3 do C3S (Silicato Tricálcico) presentes no Clinker.²⁵ Somente a difração de raios X pode oferecer estes resultados de uma maneira precisa, rápida e confiável. Inúmeras são as plantas de cimento na Europa e em outros países, incluindo o Brasil, que já controlam totalmente seu processo via XRD. Grupos globais internacionais como LafargeHolcim, Heidelberg Cement e Cemex, bem como, Supremo Cimento, Intercement Ijaci e Brennand Cimentos no Brasil, são algumas referências na utilização desta tecnologia no controle do processo e da qualidade do cimento.

Um outro exemplo de indústria que utiliza XRD é a de microeletrônica. Substratos de Silício e Gálio são usados na produção de circuitos integrados, necessitando-se, portanto, caracterizar totalmente esses materiais. A topografia por XRD pode facilmente detectar e criar imagens da presença de defeitos dentro de um cristal, tornando-a uma excelente análise não destrutiva e uma poderosa ferramenta de avaliação na caracterização industrial de monocristais.²⁶

A engenharia de materiais de semicondutores também é uma área que se beneficia enormemente das análises por XRD. Caracterizações avançadas por HRXRD (do inglês *High Resolution X-Ray Diffraction*), permitem, por exemplo, avaliar defeitos do cristal em semicondutores metálicos formado por elementos como Ga, In, N, constituindo-se um método não-destrutivo de análise que representa um aspecto importante no aprimoramento de dispositivos semicondutores, necessário para as gerações atuais e futuras de tecnologia microeletrônica.

A avaliação da proteção contra corrosão de estruturas de aço é feita por pintura ou revestimentos orgânicos. Informações sobre o nível microscópico de proteção do revestimento é essencial para compreender os determinantes básicos e os requisitos de melhoria. Desta maneira, a difração de raios X pode ajudar a localizar a origem da corrosão com determinada facilidade e, ao mesmo tempo, fornecer soluções para o problema.²⁷

A investigação da formação de depósitos de incrustações (por exemplo, depósitos de corrosão, materiais de formação, produtos de reação, catalisadores e materiais refratários) em equipamentos de processamento em unidades de recuperação de enxofre é um dos maiores problemas operacionais do setor da indústria de óleo e gás. Depósitos espessos de vários tipos de incrustações minerais podem crescer dentro dessas unidades e, posteriormente, acabarem afetando a taxa de produção e a qualidade do processo.²⁸

O *Método de Rietveld* encontra uma aplicação extremamente atual na quantificação por XRD de diversos óxidos de ferro (como magnetita e hematita, por exemplo), os quais são produtos de corrosão encontrados em condensadores e sistemas que utilizam vapor no processo. Uma alta porcentagem em peso de hematita,

pode refletir a presença de oxigênio na água de alimentação da caldeira. Em conversores, analogamente, os depósitos acumulados de óxidos de alumínio e de titânio podem indicar o vazamento de um catalisador.²⁸ Tais descobertas, propiciadas exclusivamente pela análise e quantificação de fases por XRD, podem ajudar os engenheiros a superar os problemas, elaborando corretamente os procedimentos de ajuste na produção.

Conclusão

A difração de raios X (XRD) é uma técnica analítica usada para caracterizar fases cristalinas de uma ampla variedade de materiais, normalmente utilizada em análise mineralógica e identificação de materiais desconhecidos. Os dados de difração de pó são derivados fundamentalmente dos arranjos atômicos e moleculares explicados pela física da cristalografia.

Existem várias vantagens das técnicas de XRD em relação às outras técnicas de análise em laboratório:

- Preparação de amostra é não destrutiva, rápida e fácil;
- Alta precisão nos cálculos de espaçamento interplanar d ;
- Pode ser uma análise feita diretamente no local do usuário;
- Permite caracterizar monocristais, materiais policristalinos e amorfos;
- Os padrões de XRD estão disponíveis para milhares de sistemas de materiais, de uma maneira abrangente em diversos bancos de dados de estruturas cristalinas.

Nos últimos anos, as análises de difração de raios X de pó tornaram-se cada vez mais eficientes para os diversos tipos de indústrias, justamente por causa das inovações e melhorias na tecnologia dos detectores, os quais se tornaram mais sensíveis e rápidos. A difração de raios X, é portanto, uma técnica de análise especialmente significativa para a compreensão atual dos diferentes tipos de materiais, suas relações entre estruturas e propriedades, bem como, suas possíveis aplicações oriundas a partir deste amplo conhecimento.

Referências

1. Connolly, J. R. Introduction to X-Ray Powder Diffraction; Spring, **2007**.
2. Cullity, B. D. Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed.; Addison-Wesley: Menlo Park, CA, **1978**.
3. www.crystallography.net/cod/
4. www.icdd.com
5. Klug, H. P.; Alexander, L. E. X-ray Diffraction Procedures; Wiley: New York, **1974**.
6. Dinnebier, R.E., Billinge, S.J.L., Powder Diffraction Theory and Practice; RSCPublishing, Cambridge, **2008**.
7. Bish, D. L.; Post, J. E., eds. Modern Powder Diffraction; Reviews in Mineralogy, vol. 20; Mineralogical Society of America: Chantilly, VA, **1989**.
8. Iyengar, S. S.; Buhke, V. E.; Jenkins, R.; Smith, D. K. Sample Preparation for Clays in Preparation of Specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis; Wiley-VCH: New York, **1997**.
9. Jackson, M. L. Soil Chemical Analysis—Advanced Course, 2nd ed.; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, **1979**.
10. Moore, D. M.; Reynolds, R. C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals; Oxford University Press: Oxford, **1989**.
11. Pecharsky, V.K.; Zavalij, P.Y. Fundamentals of Powder Diffraction And Structural Characterization of Materials; Springer, United States, **2005**.
12. Bernstein J. Pinching polymorphs. *Nat Mater*. **2005**;4(6):427–8.
13. Bernstein J. International Union Of Crystallography. Polymorph Mol Crystals. **2002**.
14. Desiraju GR. Polymorphism: The same and not quite the same. *Cryst Growth Des*. **2008**;8(1):3–5.
15. Bernstein J. Polymorphism - A perspective. *Cryst Growth Des*. **2011**;11(3):632–50.
16. Brog JP, Chanez CL, Crochet A, Fromm KM. Polymorphism, what it is and how to identify it: A systematic review. *RSC Adv*. **2013**;3(38):16905–31.4.
17. Brittain HG. Polymorphism in Pharmaceutical Solids: Second edition. Vol. 192, Polymorphism in Pharmaceutical Solids: Second Edition. **2016**. 1–640 p.
18. Yu L. Amorphous pharmaceutical solids: Preparation, characterization and stabilization. *Adv Drug Deliv Rev*. **2001**;48(1):27–42.
19. Hancock BC, Zografi G. Characteristics and Significance of the Amorphous State in Pharmaceutical Systems. *J Pharm Sci*. **1997**;86(1):1.
20. Bunaciu AA, Udriștiu E gabriela, Aboul-Enein HY. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit Rev Anal Chem*. **2015**;45(4):289–99.
21. Zvirgzdins A, Mishnev A, Actins A. Structure determination of three polymorphs of xylazine from laboratory powder diffraction data. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci Cryst Eng Mater*. **2014**;70(2):342–6.
22. Ivanisevic, I.; McClurg R. B.; Schields, P. J. Uses of X-ray Powder Diffraction in the Pharmaceutical Industry. In *Pharmaceutical Sciences Encyclopedia: Drug Discovery, Development, and Manufacturing*; John Wiley: Hoboken, NJ, **2010**.
23. Andreeva, P.; Stoilov, V.; Petrov, O. Application of X-ray Diffraction Analysis for Sedimentological Investigation of Middle Devonian Dolomites from Northeastern Bulgaria. *Geol. Balcanica* **2011**, 40,31–38.
24. Dawson, L. A.; Hillier, S. Measurement of Soil Characteristics for Forensic Applications. *Surf. Interface Anal*. **2010**, 42, 363–377.
25. Ludwig H.M; Zhang, W. Research review of cement clinker chemistry, *Cement and Concrete Research*, **2015**, xx, 1-14.
26. Murray, C. E.; Ying, A. J.; Polvino, S. M.; Noyan, I. C.; Cai, Z. Nanoscale Strain Characterization in Microelectronic Materials Using X-ray Diffraction. *Powder Diffraction* **2010**, 25, 108–113.
27. Guma, T. N.; Madakson, P. B.; Yawas, D. S.; Aku, S. Y. X-ray Diffraction Analysis of the Microscopies of Some Corrosion-Protective Bitumen Coatings. *Int. J. Mod. Eng. Res*. **2012**, 2, 4387–4395.
28. Zaidi, S. R.; Sitepu, H.; Al-Yami, N. M. Application of X-ray Powder Diffraction Techniques in Identification of Unknown Materials Formed in Equipment Parts of Sulfur Recovery Unit Plants. *Saudi Aramco J. Technol*. Winter **2012**, 2–12.

Renato F. da Silva

¹Universidade Federal do ABC, UFABC, São Paulo, Brasil

²Bruker do Brasil, Atibaia, São Paulo, Brasil

*E-mail: renato.silva@bruker.com

Formação por Competências: A Experiência do Curso de Engenharia Química do SENAI CETIQT

André L. C. Simões, Cláudia de Abreu, Josie C. Barbosa, Letícia Q. Pereira, Marta C. Picardo & Tanise M. Flores*

Atualmente, o mercado busca engenheiros com perfil mais humanístico e empreendedor, além da formação técnica de qualidade. Para atender essa demanda, as novas Diretrizes Curriculares Nacionais focam na aprendizagem por competências. Essas novas diretrizes, junto com a Metodologia SENAI de Educação Profissional, impulsionaram a adequação da Grade Curricular do Curso de Engenharia Química do SENAI CETIQT. Hoje, ao invés de disciplinas, tem-se unidades curriculares, que contemplam competências, técnicas e socio emocionais. A utilização de metodologias ativas, que trazem casos reais, aproximando a indústria dos discentes, apresentou-se muito vantajosa, cativando o discente e capacitando o profissional para o mercado de trabalho atual.

Palavras-chave: *competência; metodologias ativas.*

Nowadays, engineers jobs require human and entrepreneur characteristics along with technical knowledge. To meet this demand, the new National Curriculum Directives center in competences. These directives, in conjunction with SENAI Methodology for Professional Education, provided a change in the SENAI CETIQT's Chemical Engineering Curriculum. Today, instead of disciplines, the course counts with curricular units, that contemplate technical and social competences. The usage of active methodologies with real cases, bringing proximity between the industry and the students, has proven very efficient, captivating the student and capacitating the professional for the current job market.

Keyword: *competency; actives methodologies.*

Introdução

O mundo do trabalho exige, cada vez mais, profissionais que dominem não só o conhecimento técnico específico de sua atividade laboral, mas que também detenham capacidade crítica, que sejam inovadores, que saibam trabalhar em equipe e solucionem, de forma autônoma e criativa, as ações desafiadoras surgidas em seu campo de trabalho².

Pensando nessa formação, o SENAI iniciou, em 1999, a elaboração de um conjunto de métodos capazes de subsidiar a formação com base em competências: a Metodologia SENAI de Educação Profissional (MSEP). Nesta Metodologia, primeiro é traçado o Perfil Profissional, que é a descrição do que idealmente o trabalhador deve ser capaz de desenvolver no campo profissional. Após essa identificação, é feito o Desenho Curricular dos cursos. O docente, para desenvolver sua prática pedagógica a partir desse Desenho Curricular, precisa planejar, organizar e mediar Situações de Aprendizagens, favorecendo a construção de conhecimentos e o desenvolvimento de capacidades que sustentam as competências explicitadas no Perfil Profissional³.

O curso de Engenharia Química do SENAI CETIQT já desenvolve seu currículo e sua prática docente a partir dessa Metodologia e o objetivo desse artigo é compartilhar facilidades e dificuldades no desenvolvimento do currículo e da prática docente, no curso de Engenharia. Em uma primeira etapa será detalhado a experiência da construção do Perfil Profissional, seguido pelo Desenho Curricular do curso de Engenharia Química do SENAI CETIQ e, como última etapa do processo, será relatado a experiência do planejamento e desenvolvimento da prática docente, a partir do desenvolvimento de Situações de Aprendizagem.

Resultados e Discussão

ORGANIZAÇÃO CURRICULAR POR COMPETÊNCIAS

As novas Diretrizes Curriculares Nacionais (DCN) para a formação de engenheiros apresentam maior flexibilidade quanto a grade curricular, mantendo uma formação

básica sólida, mas permitindo a inserção da inovação e do empreendedorismo, além de outras competências. De acordo com a nova DCN a interdisciplinaridade e a formação por competências são diretrizes para as novas grades curriculares de engenharia¹.

Neste sentido, e tendo já experiência adquirida na formação por competências no curso técnico, o SENAI CETIQT, juntamente com o Departamento Nacional do SENAI, em agosto de 2017 realizou um Comitê Técnico Setorial Nacional (CTS), reunindo representantes de empresas, associações, universidade e sindicatos, com o objetivo de adequar a grade curricular dos cursos de engenharia química às novas demandas da indústria. Um perfil profissional para o engenheiro químico foi discutido, com base na DCN (2002) então em vigor e nas habilidades e competências requeridas para o profissional de engenharia no século XXI, conforme mostra a Figura 1.

A partir deste perfil profissional, algumas competências foram destacadas como: “desenvolver produtos da indústria química e correlatas, seguindo padrões técnicos, de qualidade, segurança, saúde e responsabilidade socioambiental”. Cada competência originou atividades do cotidiano do engenheiro químico, e por consequência, padrões de desempenho que deveriam ser seguidos na realização destas atividades. Baseado nas atividades e seus padrões de desempenho foram apontadas capacidades técnicas e sociais, apresentadas nas Tabelas 1 e 2, a serem desenvolvidas pelo discente, com a mediação do professor.

O conjunto de capacidades técnicas necessárias para realizar determinada atividade compreende uma unidade curricular do curso. Diferentemente da disciplina curricular, a unidade curricular contempla capacidades que para serem desenvolvidas dependem de conhecimentos contidos em diferentes disciplinas, tornando o curso menos focado no conteúdo e mais focado no desenvolvimento das habilidades técnicas e sociais. Esta metodologia procura desenvolver as capacidades através de Situações de Aprendizagem, que simulam situações reais do cotidiano profissional, onde o discente irá utilizar vários conhecimentos, para realizar determinada atividade.

Figura 1. Habilidades e competências do engenheiro químico apontadas pelo CTS.

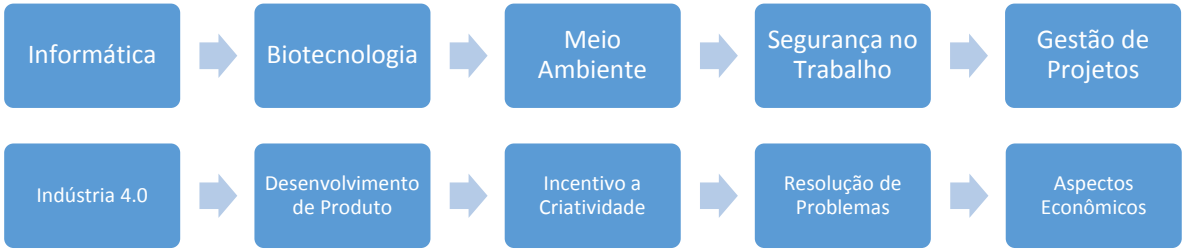


Tabela 1. capacidades técnicas necessárias para o dimensionamento de processos químicos

CONTEÚDOS FORMATIVOS			
Elemento de Competência	Padrão de Desempenho	Capacidades Técnicas	Conhecimentos
4.1 Projetar Sistemas	4.1.1 Considerando as variáveis de processo	• Avaliar o impacto das características dos fluxos de entrada e saída nas variáveis dos sistemas e processos que serão projetados • Avaliar o impacto dos fenômenos físicos, químicos e ou biológicos envolvidos nos sistemas e processos que serão projetados • Avaliar as operações estabelecidas no fluxograma básico, com vistas ao dimensionamento dos equipamentos que irão compor os sistemas e processos • Definir balanços de massa e energia no processo visando à determinação das cargas térmicas trocadas entre o processo e as vizinhanças, para a definição do consumo de utilidades frias e quentes • Definir os fluxos de entrada e saída dos sistemas e processos que serão projetados por meio de aplicação do balanço de massa em todo o processo	• Análise de sensibilidade aplicada ao projeto de sistemas e processos • Intensificação dos sistemas e processos aplicado ao dimensionamento do projeto • Integração energética e de utilidades de sistemas e processos • Simbologias padrão para o projeto de sistemas e processos • Arranjo das áreas no fluxograma
	4.1.2 Elaborando fluxograma de engenharia do processo	• Organizar equipamentos e elementos de acordo com os fluxos operacionais, tendo em vista a máxima eficiência do processo	• Simulação de operação sistemas

(Fonte: Itinerário Nacional 2018).

Tabela 2. Capacidades sociais, metodológicas e organizativas (SOM) necessárias para o dimensionamento de processos químicos

Capacidades Sociais, Organizativas e Metodológicas
Capacidades Metodológicas • Aplicar os aspectos de inovação em suas atividades profissionais. Capacidades Organizativas • Aplicar os princípios de organização do trabalho estabelecidos no planejamento e no exercício de suas atividades profissionais. • Reconhecer o papel do trabalhador no cumprimento das normas ambientais, de saúde e segurança. Capacidades Sociais • Interferir em situações de conflitos, buscando o consenso e a harmonização entre os membros de equipe. • Posicionar-se com ética em relação a situação e contextos apresentados.

(Fonte: Itinerário Nacional 2018).

A SITUAÇÃO DE APRENDIZAGEM NO CICLO BÁSICO

Em consonância com o estipulado nas DCN, a Metodologia Senai prevê o uso de metodologias ativas para promover uma educação mais centrada no discente e estimular sua autonomia. No curso de Engenharia Química do SENAI CETIQT, a formação por competências vem transcorrendo desde o início do ano de 2019. Sendo o curso de Engenharia Química do SENAI CETIQT o pioneiro na aplicação dessa metodologia conseguiu-se identificar algumas limitações, fato que já era esperado, durante o desenvolvimento do processo de implementação, sendo a mais notória, a difícil compreensão e aceitação da metodologia por parte dos discentes. Numa geração acostumada, desde a sua base no ensino fundamental e médio, com o ensino tradicional, em que o professor é o detentor dos conhecimentos e o protagonista do processo de ensino e aprendizagem, a proatividade e a criatividade foram características pouco encontradas no perfil desses discentes.

De forma a moldar os novos profissionais com competências que vão além da formação tradicional, o currículo básico vem implementando atividades

acadêmicas que produzem a integração de conhecimentos (interdisciplinaridade), a articulação de competências e a valorização de aspectos como resiliência, comunicação, sociabilidade, liderança e criatividade.

O curso de Engenharia do SENAI CETIQT utiliza a aprendizagem baseada em investigação, os discentes através da orientação e mediação dos docentes desenvolvem habilidades para questionar problemas e criam caminhos para gerar interpretações críticas e soluções críveis. As atividades são realizadas em grupo ou individual, sendo normalmente, priorizadas as atividades em grupo, devido ao desenvolvimento das competências e habilidades necessárias ao perfil do profissional do século XXI. Dentro dessa perspectiva de aprendizagem por investigação, durante o curso são utilizadas as aprendizagens baseadas em problemas e as aprendizagens baseadas em projetos. (*Problem Based Learning e Project based Learning*). A primeira, cujo foco é a busca das diversas causas possíveis para a solução de problemas, é mais abrangente, podendo ter diversas soluções e aplicação de várias competências. Enquanto a aprendizagem baseada em projetos busca uma solução específica para um determinado problema.

Dessa forma, utilizando o conjunto de metodologias e abordagens educacionais o Curso de Engenharia Química desenvolveu suas atividades e práticas apropriando-se dos seguintes arcabouços pedagógicos:

Situação de Aprendizagem em Química Geral: seguindo o novo desenho curricular, as aulas de Química geral, antes divididas em teoria e prática, foram redesenhadas como uma unidade curricular única, contemplando todos os conhecimentos e capacidades que competem à essas duas disciplinas. A nova contextualização da atividade colocou o discente em um cenário da realidade do cotidiano de um engenheiro químico, e eles começaram a compreender a filosofia por trás da metodologia por competências. E assim, progressivamente, a motivação, a curiosidade e a necessidade por aprender fazendo, culminou na combinação de atributos suficientes para uma aprendizagem significativa.

Role Playing Game e STEM Education: Na unidade curricular que combina competências de Cálculo, Física

e Química, fez-se uso de um recurso para encantar os discentes, onde professores desenvolveram uma situação de aprendizagem que aplica uma avaliação formativa constituída por um conjunto de “aventuras” (histórias) no formato de *Role Playing Game* (RPG). Para completar as etapas dessas aventuras, são propostos certos desafios que envolvem capacidades técnicas e conhecimentos críticos das disciplinas envolvidas. Os desafios do cenário no qual a aventura se passa visa preparar o discente para o mercado atual.

Além de criar uma enorme motivação nos discentes, essa proposta está centrada no conceito *STEM Education*. O acrônimo sintetiza as palavras Ciência (Science), Tecnologia, Engenharia e Matemática e é considerado como um novo jeito de ensinar ciências. Aliar o RPG com o *STEM Education*, colocou os estudantes no centro do aprendizado, permitindo que eles questionassem, interagissem e construíssem as soluções necessárias para o mundo que eles precisavam “salvar”. Importante ressaltar que dentro dessas abordagens, utilizam-se de ferramentas para auxiliar os processos de desenvolvimento, sendo elas *Design Thinking*, mapas mentais, mapas conceituais, que orientam desde a escuta ativa, ideação, prototipagem e entrega final auxiliando dessa forma os discentes no seu protagonismo acadêmico.

Com o mercado de trabalho exigindo interdisciplinaridade, o STEM/RPG tornou possível observar as *hard skills* e estimular as capacidades socioemocionais (*soft skills*) ao longo de toda a história. Os discentes foram divididos em quatro grupos e a narrativa da aventura envolveu objetos físicos (diários de viagem e mapas impressos), slides com imagens das paisagens e música para criar a ambientação necessária.

Conclusão

Observou-se, que a utilização da nova metodologia teve resultados positivos na formação dos novos profissionais de Engenharia Química. Para o discente, ficou muito evidente a importância dos conhecimentos trabalhados em sala de aula, mesmo para as disciplinas do ciclo básico, uma vez que ficou evidenciado a aplicação desses conhecimentos

em situações reais. Dessa forma, além das competências e habilidades inerentes do profissional da engenharia química, foram desenvolvidas também as chamadas *soft skill*, ou seja, características como liderança, tomada de decisão, trabalho em equipe e relacionamento interpessoal, formando assim, um profissional completo.

A adesão dos discentes à essa metodologia vem sendo construída de forma positiva e já se observa uma mudança de *mindset* no grupo, mostrando que houve o desenvolvimento de proatividade na busca das competências técnicas e socioemocionais, por entender-se como protagonista e gestor de sua própria carreira.

Referências

1. MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO/CONSELHO NACIONAL DE EDUCAÇÃO. Diretrizes Curriculares Nacionais do Curso de Graduação em Engenharia. Parecer Homologado. publicado no D.O.U. de 23/4/2019, Seção 1, Pág. 109. PROCESSO Nº: 23001.000141/2015-11
2. SENAI. Planejamento dos processos de ensino e aprendizagem. Brasília: Departamento Nacional, 2018.
3. SENAI. Metodologia SENAI de Educação Profissional. Brasília: Departamento Nacional, 2019.
4. SENAI-DN. Itinerário Nacional de Educação Profissional SENAI-Área Química. Brasília, 2018.
5. BACICH, L. MORAN, J. Metodologias ativas para uma educação inovadora: uma abordagem teórico-prática. EditoracPenso, Porto Alegre, 2018.

André L. C. Simões, Cláudia de Abreu, Josie C. Barbosa, Letícia Q. Pereira, Marta C. Picardo & Tanise M. Flores*

Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil do SENAI (SENAI CETIQT/RJ). Departamento de Engenharia Química

*E-mail: tmflores@cetiqt.senai.br

Quando a Epidemiologia Encontra a Moderna Fenomenologia de Cinética Química: Efeito das Estratégias de Controle de Difusão da Pandemia Causada pela COVID-19

O acompanhamento da evolução dos casos de infectados confirmados $I(t)$ pela COVID-19 tem estimulado a proposta de vários modelos fenomenológicos e dinâmicos para estimar os efeitos da difusão do vírus a longo prazo. Em um estágio inicial da contaminação, a evolução dos números de infectados respeita uma lei exponencial: $I(t) = I_0 e^{\alpha t}$, em que I_0 e α são parâmetros fixos para cada país e t é o tempo em dias. Em diversos países, várias medidas de contenção e mitigação da pandemia estão sendo tomadas com o intuito de retardar a velocidade do crescimento exponencial de infectados, sendo o isolamento social e práticas de higiene as mais difundidas. Existem vários modelos dinâmicos que permitem fazer estimativas do comportamento do número de pessoas susceptíveis ao vírus (S), expostas ao vírus (E), infectadas (I) e recuperadas (R) em função do tempo, sendo os modelos SIR, SEIR os mais utilizados. Entretanto, a complexidade dos processos dinâmicos descritos por estes modelos é extremamente desafiadora, necessitando de soluções numéricas e parametrização, sendo na maioria dos casos intratáveis. Este cenário projeta as formulações de escalamentos fenomenológicos como ferramentas frutíferas e complementares para a compreensão e previsão desses eventos.

O escalamento dos dados em um diagrama logarítmico lineariza o crescimento exponencial, otimizando a previsão dos parâmetros responsáveis pela evolução de eventos dinâmicos: um exemplo clássico de escalamento é utilizado em cinética química, o diagrama de Arrhenius. Entretanto, para uma ampla faixa de análise em processos cinéticos, há um desvio da linearidade no diagrama logarítmico, violando a lei de crescimento exponencial². Por meio da parceria entre a Divisão de Modelagem de Transformações Físicas e Químicas da Universidade Estadual Goiás (Brasil) e o grupo de pesquisa do professor Vincenzo Aquilanti da

Università di Perugia (Itália), modernos estudos sobre a cinética de processos físicos e químicos têm permitido o desenvolvimento de aparatos físico-matemáticos capazes de avaliar e quantificar a fenomenologia de eventos que desviam do comportamento exponencial³. Considerando que a evolução temporal dos números de infectados pela COVID-19 e a formação de produtos em reações químicas estão contidas na mesma classe de universalidade, nossa formulação passa a ser apropriada para elucidar a lei de crescimento dos infectados, e consequentemente fornecer o grau de efetividade das estratégias de controle em cada país.

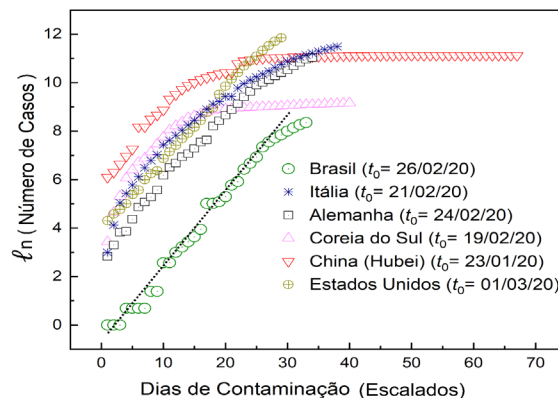


Figura 1. Diagrama logarítmico do número de infectados confirmados em função do tempo no Brasil, Itália, Alemanha, Coreia do Sul, China (provincia de Hubei) e Estados Unidos. Os dias de contágios foram escalados para facilitar a comparação: o primeiro dia de contágio (t_0) para cada país é considerado como o dia em que a tendência de crescimento passa a ter estabilidade. A reta pontilhada enfatiza o comportamento exponencial no Brasil para o estágio inicial de contágio. Uma vez que os dados apresentados foram catalogados até o dia 29/03/2020, a possibilidade de subnotificação pode levar a mudanças no comportamento dos dados com consequente reinterpretção.

Os dados dos números de infectados confirmados pela COVID-19 $I(t)$ no Brasil foram comparados com a evolução do contágio na Itália, Alemanha, Coreia do Sul,

China (Província de Hubei) e Estados Unidos, onde políticas de contenção e mitigação foram tomadas e para alguns casos já demonstraram uma tendência de retardamento ou de saturação. Os dados analisados consideram uma faixa de dias na qual a tendência de crescimento passa a ter estabilidade, sem irregularidades abruptas para a evolução do número de infectados. Na Figura 1, é apresentado o diagrama logarítmico para os casos confirmados de contágio catalogados na base de dados da *Johns Hopkins University-CSSEGISandData/COVID-19*⁴. Uma primeira análise mostra uma lei de crescimento exponencial de infectados para todos os países analisados no estágio inicial da pandemia, uma vez que o escalamento logarítmico fornece uma linearização dos dados. Entretanto, os dias subsequentes são acompanhados de um desvio da linearidade, sendo que para os casos da China-Hubei e Coreia do Sul tendem a uma saturação do número de infectados.

Para avaliar o grau de retardamento e de saturação do crescimento dos casos infectados foi utilizado o diagrama da Transitividade, $\gamma(t)$ vs t ⁵. Esta função de escalamento é construída a partir de uma renormalização dos dados utilizando o recíproco da derivada logarítmica dos números de infectados em função do tempo, $\gamma(t) = [\delta t / \delta \ln I(t)]$: i) processos exponenciais apresentam valores de transitividade constante em função dos dias, e ii) processos que se desviam da lei exponencial apresentam curvaturas no diagrama da Transitividade, sendo que a inclinação $d = \delta \gamma(t) / \delta t$ positiva no diagrama quantifica o grau de desvio do comportamento exponencial. Teorias de renormalização têm sido um aparato matemático largamente utilizado em formulações de campos quânticos e de fenômenos críticos. Foi mostrado em trabalhos recentes^{2,3,5,6} de cinética química que para inclinação constante (uma reta) no diagrama da Transitividade, a lei de distribuição de Pareto-Tsallis^{7,8} é recuperada. Para um tempo grande de análise no diagrama $\gamma(t)$ vs t observam-se transições cinéticas – faixas lineares com quebras abruptas – ou curvaturas que sugerem a necessidade de outras distribuições assintóticas para a descrição fenomenológica^{9–11} – Kolmogorov, estágios de Ostwald, Logística, Weibull, Hill, Gompertz ou Richards.

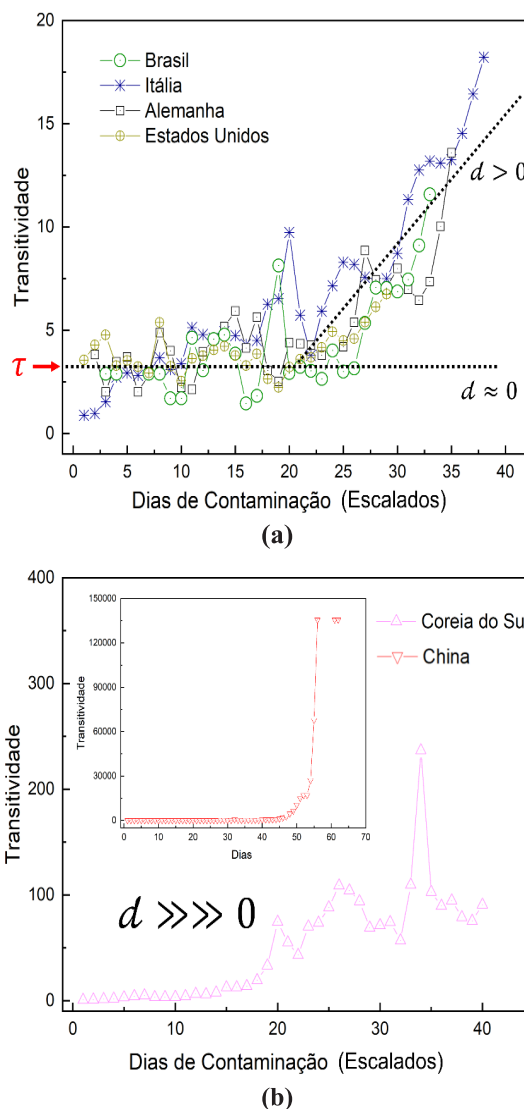


Figura 2. Diagrama da Transitividade do número de infectados em função do tempo, $\gamma(t)$ vs t , no: (a) Brasil, Itália, Alemanha, Estados Unidos, (b) Coreia do Sul e China (província de Hubei). Este diagrama produz uma métrica que elimina o efeito extensivo das populações de cada país e facilita o efeito de comparação. O grau de inclinação no diagrama da transitividade está relacionado aos efeitos das estratégias para controle da difusão da pandemia nos diversos países: quanto maior o valor do parâmetro d , maior será o efeito no retardamento de difusão do vírus. O parâmetro τ representa o tempo específico necessário para que seja formada uma nova geração de infectados quando o processo respeitava um comportamento exponencial.

Na Figura 2(b) é apresentado o diagrama da Transitividade considerando os dados dos países citados anteriormente. Brasil e Estados Unidos apresentaram uma reta com inclinação quase nula ($d \approx 0$) para os primeiros 20 dias, seguindo um comportamento exponencial. Entretanto, os últimos dias de análise começaram a apresentar uma tendência de inclinação positiva ($d > 0$), comportamento que pode estar relacionado ao início dos efeitos de contenção e mitigação. Para os casos da Itália e Alemanha, a inclinação positiva da reta é mais perceptível, com consequente retardamento da velocidade de crescimento dos infectados: representando os efeitos de um maior tempo de aplicação das medidas de controle da pandemia. Adicionalmente, na Figura 2(a), τ representa o tempo específico necessário para que seja formada uma nova geração de infectados, e se mostra em torno de 3 dias para os países analisados no estágio inicial do contágio, entretanto os efeitos de controle de pandemia levam a um aumento desse tempo devido a contribuição da inclinação positiva d . Na Figura 2(b), são apresentados os casos da China e da Coreia do Sul onde há faixas de comportamentos lineares nos estágios iniciais e nos dias subsequentes apresentam um desvio abrupto da linearidade, representando uma tendência de saturação da difusão de infectados. A tendência de saturação dos casos de infectados na China, marco zero do surto da pandemia, é justificada por ter sido a primeira a tomar medidas extremamente severas de isolamento social. O caso mais promissor de saturação da difusão do vírus é observado na Coreia do Sul^{12,13} que pode ser explicado pela combinação de isolamento social, controle de aglomerações, distanciamento social, aplicação de testes, rápido diagnóstico, isolamento dos indivíduos infectados e identificação da rede de contatos sociais do indivíduo infectado. Estes procedimentos permitem uma otimização do processo de controle da pandemia, uma vez que retarda a difusão da contaminação e facilita a triagem dos assintomáticos. Adicionalmente, a contabilização do número de indivíduos recuperados, e consequentemente imunizados, possibilita um cerco de contenção natural contra a disseminação do vírus - este processo não deve ser confundido com a aplicação proposital da imunidade de rebanho.

A implementação dessas estratégias apresenta sérios gargalos de logística devido as peculiaridades institucionais de cada país, entretanto disponibiliza um conjunto de medidas que podem ser combinadas para mitigar os picos muito abruptos de infectados e o impacto econômico devido a difusão do vírus¹⁴. Uma consequência direta da otimização das estratégias de contenção e mitigação é permitir que o sistema público de saúde de cada país possa organizar a estrutura de atendimento dos infectados e permita o tratamento de forma universal aos casos mais severos da infecção.

Referências

1. Keeling, M. J. & Rohani, P. Modeling infectious diseases in humans and animals. Modeling Infectious Diseases in Humans and Animals (PRINCETON UNIVERSITYPRESS, 2011).
2. Aquilanti, V., Coutinho, N. D. & Carvalho-Silva, V. H. Kinetics of Low-Temperature Transitions and Reaction Rate Theory from Non-Equilibrium Distributions. Philos. Trans. R. Soc. London A 375, 20160204 (2017).
3. Carvalho-Silva, V. H., Coutinho, N. D. & Aquilanti, V. Temperature dependence of rate processes beyond Arrhenius and Eyring: Activation and Transitivity. Front. Chem. 7, 380 (2019).
4. Center For Systems Science And Engineering Johns Hopkins University. CSSEGISandData/COVID-19 (2020). Available at: <https://github.com/CSSEGISandData/COVID-19>. (Accessed: 30th March 2020)
5. Machado, H. G. et al. "Transitivity": a code for computing kinetic and related parameters in chemical transformations and transport phenomena. Molecules 24, 3478 (2019).
6. Aquilanti, V., Borges, E. P., Coutinho, N. D., Mundim, K. C. & Carvalho-Silva, V. H. From statistical thermodynamics to molecular kinetics: the change, the chance and the choice. Rend. Lincei. Sci. Fis. e Nat. 28, 787–802 (2018).
7. Arnold, B. C. Pareto and Generalized Pareto Distributions. in Modeling Income Distributions and Lorenz Curves 119–145 (Springer New York, 2008).
8. Tsallis, C. Possible Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistics. J. Stat. Phys. 52, 479–487 (1988).
9. Jena, A. K. & Chaturvedi, M. C. Phase transformation in materials. (Prentice Hall, 1992).
10. Poccia, N. et al. Evolution and control of oxygen order in a cuprate superconductor. Nat. Mater. 10, 733–736 (2011).

11. Zhao, S., Musa, S. S., Fu, H., He, D. & Qin, J. Simple framework for real-time forecast in a data-limited situation: The Zika virus (ZIKV) outbreaks in Brazil from 2015 to 2016 as an example. *Parasites and Vectors* 12, 344 (2019).
12. Subbaraman, N. Coronavirus tests: researchers chase new diagnostics to fight the pandemic. *Nature* (2020). doi:10.1038/d41586-020-00827-6
13. Balilla, J. Assessment of COVID-19 Mass Testing: The Case of South Korea. *SSRN Electron. J.* (2020). doi:10.2139/ssrn.3556346
14. Anderson, R. M., Heesterbeek, H., Klinkenberg, D. & Hollingsworth, T. D. How will country-based mitigation measures influence the course of the COVID-19 epidemic? *The Lancet* 395, 931–934 (2020).

Valter H. Carvalho-Silva*

Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis - Divisão de Modelagem de Transformações Físicas e Químicas - Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Goiás, Brasil.

* E-mail: fatioleg@gmail.com

Instruções para Envio de Artigos para a Revista Processos Químicos

Prezado(a) autor(a),

Para que seu artigo possa entrar em nosso processo de avaliação, visando à possível publicação na revista Processos Químicos, o texto deverá satisfazer às seguintes condições:

- ▶ Utilizar somente o editor Microsoft Word, numerando todas as páginas;
- ▶ Conter, no máximo, 40 laudas, incluindo Figuras, Tabelas, Esquemas etc.;
- ▶ Conter Resumo e *Abstract*, ambos com até 100 palavras;
- ▶ Conter Palavras-chave e *Keywords*, ambos com até 3 palavras;
- ▶ Título com, no máximo, 20 palavras;
- ▶ Titulação do autor (créditos). Dados pessoais do autor: endereço, telefone, e-mail;
- ▶ As figuras, tabelas, esquemas etc. devem ser colocados após as referências e devidamente identificados. Se escaneados, devem ser em alta resolução (800 dpi/ bitmap para traços) com extensão TIF ou JPEG. As fotos ou desenhos com cor (300 dpi/grayscale) devem ser enviados com extensão tif/jpg, para não termos problemas ao aplicá-las no padrão da Revista. Outras extensões possíveis: CDR, EPS ou CDX. No caso particular de esquemas contendo estruturas químicas, estas deverão ter sempre a mesma dimensão, para que possam ser reduzidas uniformemente. Considerar que as figuras deverão ter largura máxima de uma coluna (8,5 cm) ou, excepcionalmente, de 2 colunas (17,5 cm).
- ▶ As figuras (gráficos, esquemas, etc.) deverão ter qualidade gráfica adequada (usar somente fundo branco).

► A primeira página deverá conter o título do trabalho, nome e endereço dos autores (para a revista, a menor unidade é o departamento). Havendo autores com diferentes endereços, estes deverão se seguir imediatamente ao nome de cada autor. Os autores devem ser agrupados por endereço. Indicar com asterisco(*) o autor para correspondência, colocando seu e-mail no rodapé desta página (um só e-mail). A segunda página deverá conter o título, o resumo e o *abstract* do trabalho;

► As referências bibliográficas deverão ser numeradas e todas citadas ao final do artigo. Será utilizada a abreviatura da revista como definida no *Chemical Abstracts Service Source Index* (ver <http://www.cas.org/sent.html>). Caso a abreviatura autorizada de uma determinada revista não possa ser localizada e não for óbvio como o título deve ser abreviado, deve-se citar o título completo. Exemplos de citações:

1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; J. Indian Chem. Soc. **1990**, 67, 518.
2. Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol. **1976**, 19, 708.
3. Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; J. Braz. Chem. Soc. **1996**, 7, 123;
4. Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; Quim. Nova **2001**, 24, 473.
5. Regitz, M. Em Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1990**, cap. 2.
6. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed., Wiley: New York, **1988**.

► Espaço duplo entre linhas;

► Fonte: *Times New Roman* 12;

► A linguagem empregada deve ser atual. Isso implica a não utilização de termos, tais como: destarte, outrossim, descrever-se-á.

► O texto deve apresentar discurso impessoal, ou seja, expressões, tais como: constatamos, verificamos, utilizamos devem ser substituídas por constatou-se, foi verificado, utilizou-se.

► Enviar uma cópia do artigo, acompanhada de carta de encaminhamento à Editoria da Revista Processos Químicos, por meio do site **www.rpqsenai.org.br**. Maiores informações podem ser obtidas mediante endereço eletrônico: revistapq.senai@sistemafieg.org.br.

Soluções Tecnológicas que se encaixam na Indústria

Consultoria

- Produtividade
- Segurança de Alimentos
- Qualidade
- Normas, Legislações e regulamentos técnicos

Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação de Produto e Processo.

Metrologia

- Análises Microbiológicas
- Análises Físico-químicas
- Análises Sensoriais
- Shelf Life



Mais informações: www.senaigo.com.br/institutos
Contato: (62) 3227-6550 / 6573
E-mail: ist.vilacanaa@sistefafieg.org.br

INSTITUTO SENAI
DE TECNOLOGIA
ALIMENTOS E BEBIDAS