

# OBTENÇÃO DE BIO-ÁCIDOS VIA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA CASCA DE ARROZ

## OBTENCIÓN DE BIO-ÁCIDOS VIA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE LA CÁSCARA DE ARROZ

### OBTAINING BIO-ACIDS BY THE CATALYTIC OXIDATION OF RICE RUSK

Thaís Oliveira Dionísio\*

thaisoldionisio@gmail.com

Alícia Resende Dias\*

aliciadiasr@gmail.com

Henrique dos Santos Oliveira \*

oliveira.hds.82@gmail.com

Marcelo da Silva Batista\*

marcelobatista@ufsj.edu.br

\* Universidade Federal de São João del Rei, Campus Alto Paraopeba, Ouro Branco/MG – Brasil

#### Resumo

A oxidação catalítica da casca de arroz é uma rota alternativa para obter produtos químicos de valor agregado. Nesse trabalho foi estudada a oxidação da casca de arroz com peróxido de hidrogênio usando óxidos de ferro, cobalto e titânio como catalisador. Esses catalisadores foram caracterizados por Difractometria de Raios X (DRX) e Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>). Nos ensaios catalíticos, a conversão de casca de arroz e a concentração de ácidos foram avaliadas em função do tempo de reação. Nos resultados de DRX e TPR-H<sub>2</sub> não foi observada a presença de impureza nos óxidos de ferro, cobalto e titânio. Os ensaios catalíticos mostraram um rápido aumento de conversão nas primeiras 5 h de reação, seguido de suave aumento com o tempo. A conversão e concentração total de ácidos orgânicos aumentaram na presença dos óxidos de ferro>cobalto>titânio. O óxido de ferro apresentou a maior conversão e a maior produção de ácido acético na oxidação da casca de arroz.

**Palavras-chave:** Biomassa, oxidação, ácidos orgânicos, catalisador.

#### Resumen

La oxidación catalítica de la cáscara de arroz es una ruta alternativa a los productos químicos de valor agregado. En este trabajo se estudió la oxidación de la cáscara de arroz con peróxido de hidrógeno utilizando óxidos de hierro, cobalto y titanio como catalizador. Estos catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y reducción de hidrógeno a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>). En las pruebas catalíticas, se evaluó la conversión de la cáscara de arroz y la concentración de ácido en función del tiempo de reacción. En los resultados de DRX y TPR-H<sub>2</sub> no se observó impureza en los óxidos de hierro, cobalto y titanio. Los ensayos catalíticos mostraron un rápido aumento en la conversión en las primeras 5 h de reacción, seguido de un ligero aumento con el tiempo. La conversión y la concentración total de ácidos orgánicos aumentaron en presencia de óxidos

de hierro>cobalto>titanio. El óxido de hierro mostró la mayor conversión y la mayor producción de ácido acético en la oxidación de la cáscara de arroz.

**Palabras clave:** Biomasa, oxidación, ácidos orgánicos, catalizador.

#### Abstract

Catalytic oxidation of rice husk is an alternative route to value-added chemicals. In this work the oxidation of rice husk with hydrogen peroxide was studied using iron, cobalt and titanium oxides as catalyst. These catalysts were characterized by X-ray Diffractometry (XRD) and Hydrogen - Temperature Programed Reduction (H<sub>2</sub>-TPR). In the catalytic tests, rice husk conversion and acid concentration were evaluated as a function of reaction time. In the XRD and TPR-H<sub>2</sub> results no impurity was observed in iron, cobalt and titanium oxides. Catalytic assays showed a rapid increase in conversion in the first 5 h of reaction, followed by a slight increase over time. The conversion and total concentration of organic acids increased in the presence of iron> cobalt> titanium oxides. Iron oxide showed the highest conversion and the highest acetic acid production in rice husk oxidation.

**Keywords:** Biomass, oxidation, organic acids, catalysts.

---

## INTRODUÇÃO

A biomassa é considerada a maior fonte renovável de energia e o seu uso como fonte alternativa de carbono é muito importante para um país como o Brasil, que possui grandes extensões de terras cultiváveis e clima favorável para a sua produção (EICHLER et al., 2015). A casca do arroz, em especial, é um resíduo agroindustrial decorrente do beneficiamento das indústrias arroseiras. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o Brasil produziu, em média, 12.327,8 mil toneladas de arroz na safra de 2017\2018. Estima-se que mais de 20% da produção seja resíduo.

Atualmente, existem diversos métodos que utilizam a biomassa para obtenção de energia limpa e produtos químicos de valor agregado. Entre as tecnologias para transformação da biomassa encontra-se a pirólise, alcanólise, hidrotermólise, craqueamento catalítico e hidrólise enzimática (LOPEZ et al., 2017; DUTTA et al., 2013). No entanto, essas tecnologias são limitadas por algumas restrições na prática, como o alto custo de reagentes e equipamentos, alto consumo de energia, altas temperaturas e pressões severas (DESSBESELL et al., 2016; DAMARTZIS; ZABANIOTOU, 2011). Por outro lado, a despolimerização oxidativa da biomassa é uma tecnologia alternativa que possui grande potencial, pois a biomassa pode ser transformada em condições amenas (i.e. baixas temperaturas e pressão) em uma ampla variedade de produtos químicos de valor agregado (PINEDA; LEE, 2016; NINOMIYA et al.,

2018; LUQUE, 2018). Os radicais hidroxil ( $\text{HO}\cdot$ ), ânions superóxido ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) e hidroperoxil ( $\text{HO}_2\cdot$ ) podem ser usados como espécies oxidantes na oxidação de biomassa. Vários compostos orgânicos foram identificados nos extratos do processo de despolimerização da casca de arroz e classificados em alcanos, alcenos, arenos, alcanóis não substituídos, alcanóis substituídos, alcenóis, fenóis, benzaldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ftalatos e outras espécies (LU et al., 2014). Os principais ácidos produzidos no processo foram o ácido fórmico, ácido cítrico e em maior proporção o ácido acético. O ácido acético obtido na despolimerização oxidativa da casca de arroz poderia ser utilizado na produção de acetato de etila, através da tecnologia de esterificação, que é uma reação entre o ácido acético e o bioetanol. O Brasil é um grande exportador de acetato de etila, mantendo um crescimento médio de 3% ao ano. No entanto, o Brasil importa a maior parte do ácido acético utilizado na esterificação. Entretanto, o Brasil apresenta elevada disponibilidade e custos competitivos de biomassa que pode ser transformada em ácido acético, tornando economicamente interessante para o país (KELES et al., 2017).

Lu et al. (2014) estudaram a despolimerização da casca de arroz com peróxido de hidrogênio usando  $\text{TiO}_2$  como catalisador. Foi observada conversão de 23% após 60 h de reação a  $25^\circ\text{C}$ . A avaliação de catalisadores de baixo custo como óxidos de ferro e de cobalto, pode contribuir para reduzir o tempo de reação. Devido ao seu alto potencial oxidativo, esses óxidos têm sido comumente usados como catalisadores na oxidação de vários compostos orgânicos (BOKARE; CHOI, 2014; HU; LONG, 2016).

Nesse contexto, uma nova tecnologia na produção de ácido acético, através do processo de despolimerização da casca de arroz, traz um novo avanço para a indústria nacional, podendo aumentar, ainda mais, a competitividade da produção de acetato de etila. Neste artigo, foi avaliado o comportamento dos óxidos de ferro, titânio e cobalto como catalisadores, visando aumentar a velocidade da reação de despolimerização da casca de arroz em solução aquosa com peróxido de hidrogênio.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **PREPARAÇÃO DA CASCA DE ARROZ**

Na preparação da casca de arroz foi utilizada a metodologia descrita por Lu et al. (2014). A casca de arroz foi lavada com água destilada para remoção de impurezas e seca em estufa a 80°C. Em seguida, a casca de arroz foi picada, pulverizada e separada por peneiras granulométricas. Por fim, a fração de menor granulometria (entre 0,150-0,300 mm) foi usada para aumentar a superfície de contato nos ensaios catalíticos.

## **CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES**

Os óxidos de ferro, titânio e cobalto foram caracterizados por Difractometria de Raios X (DRX) e Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>). As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Miniflex 600) operando com radiação CuK $\alpha$ , tensão de 40 KV e corrente de 15 mA. A velocidade do goniômetro foi de 2° (2 $\theta$ )/min e variação do ângulo na faixa de 5° a 80°(2 $\theta$ ). As estruturas foram identificadas por comparação dos difratogramas com o banco de dados do X'Pert HighScore. As análises de TPR-H<sub>2</sub> foram realizadas em um equipamento SAMP3 (Termolab equipamentos Ltda.). A amostra foi acondicionada em leito de lã de quartzo, em reator tipo “U”, onde passou um fluxo de 30 mL/min da mistura de 2% H<sub>2</sub> em argônio. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1000°C.

## **AVALIAÇÃO CATALÍTICA**

Na reação de despolimerização foi utilizado 2 g de casca de arroz, com granulometria entre 0,150-0,300 mm, 0,2 g de catalisador (óxido de ferro, titânio ou cobalto) e 30 mL de peróxido de hidrogênio (Vetec – Química Fina, entre 20 e 30% v/v). Os experimentos foram realizados com agitação magnética, na temperatura ambiente (24°C) e com pH próximo do neutro para evitar a lixiviação do catalisador. A reação também foi realizada na presença e na ausência de luz Ultravioleta (UV). O reator fotoquímico foi montado dentro de uma caixa de madeira, dispostas por três lâmpadas de mercúrio de 50W cada, como fonte de luz ultravioleta.

Após o tempo estabelecido (0,5, 1, 5, 10, 20, 40 e 60h), o material foi filtrado em papel

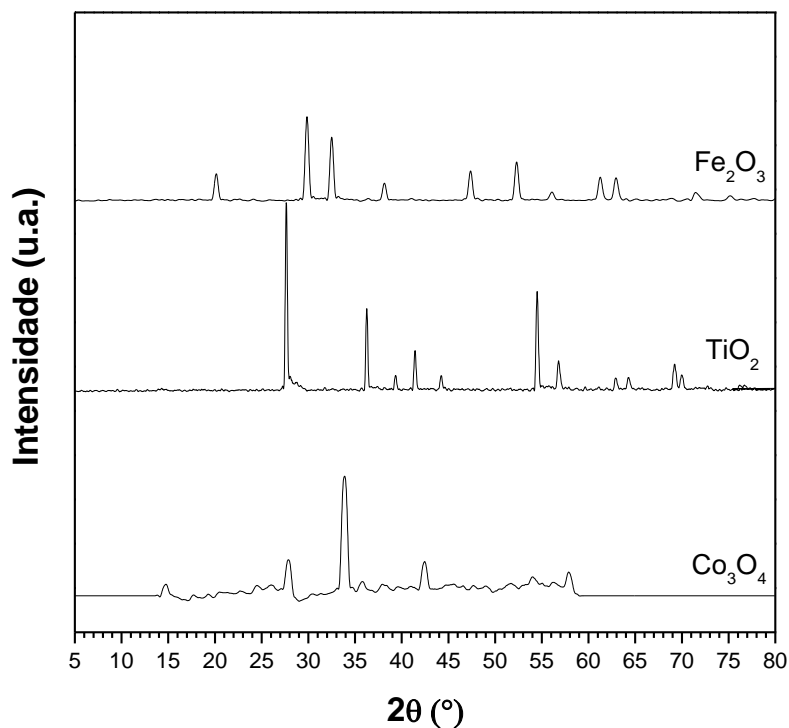
filtro (porosidade 4-12  $\mu\text{m}$ ). O material retido no filtro foi seco em estufa a  $80^\circ\text{C}$ , durante 4h e, em seguida, foi pesado para calcular a conversão de biomassa, utilizando a Equação 1.

$$\text{Conversão (\%)} = \left( \frac{\text{Biomassa}_{\text{entra}} - \text{Biomassa}_{\text{sai}}}{\text{Biomassa}_{\text{entra}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

A quantificação de ácidos carboxílicos nas soluções após o processo de despolimerização foi realizada por volumetria utilizando solução de NaOH com concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Foi utilizado gotas de solução de fenolftaleína como indicador na titulação ácido-base. Para o cálculo da proporção de ácido fórmico e acético foram realizadas análises em um cromatógrafo acoplado com detector de massas GC-MS (Agilent 7190). Os parâmetros de análise foram: temperatura de injeção de  $225^\circ\text{C}$ , volume de injeção de  $1 \mu\text{L}$ , fluxo de He de  $1,3 \text{ mL min}^{-1}$ , taxa de aquecimento de  $3^\circ\text{C min}^{-1}$ , entre  $90$  e  $150^\circ\text{C}$  e coluna HP-5 com 5% polimetilfenilsiloxano.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados os resultados de difratometria de raios X dos óxidos de ferro, titânio e cobalto. O difratograma do óxido de ferro apresentou picos em  $2\theta = 24,1^\circ, 33,1^\circ, 35,6^\circ, 40,9^\circ, 49,4^\circ, 54,0^\circ, 62,8^\circ$  e  $64,1^\circ$ , que são característicos da hematita romboédrica (PDF nº 79-0007). No difratograma do óxido de titânio os picos em  $2\theta = 27,5^\circ, 36,0^\circ, 39,2^\circ, 41,2^\circ, 44,0^\circ, 54,3^\circ, 56,6^\circ, 62,7^\circ, 64,0^\circ, 69,0^\circ$  e  $69,7^\circ$  foram atribuídos à fase rutila tetragonal do  $\text{TiO}_2$  (PDF nº 04-0551). No difratograma do óxido de cobalto são observados picos em  $2\theta = 18,9^\circ, 31,3^\circ, 36,8^\circ, 38,5^\circ, 44,8^\circ$  e  $59,3^\circ$  que confirmam a presença de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em cristal cúbico (PDF nº 80-1541).

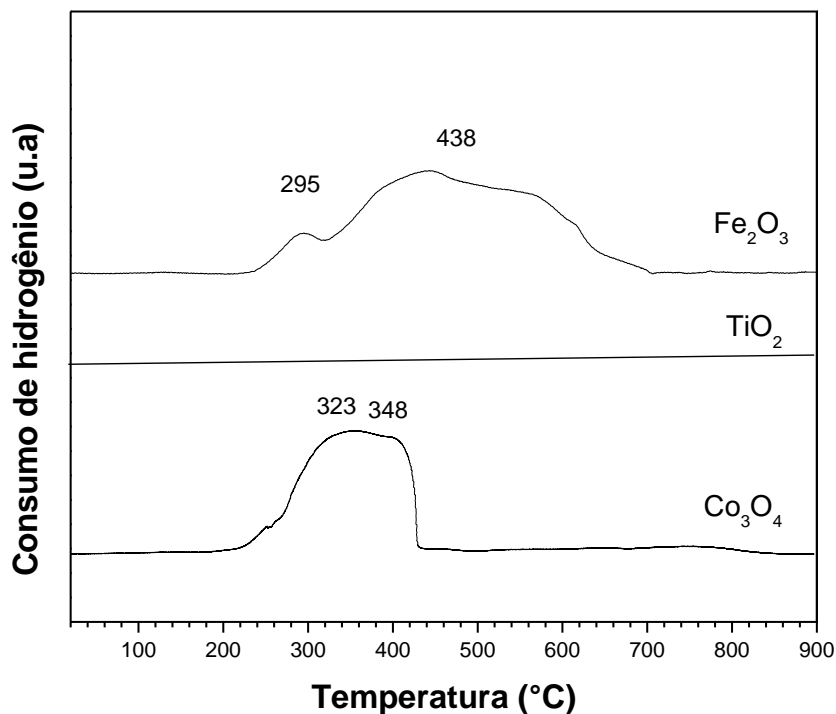


**Figura 1.** Difratoograma dos óxidos de ferro, titânio e cobalto.

Na Figura 2 são apresentados os perfis de redução à temperatura programada dos óxidos de ferro, titânio e cobalto. O perfil de TPR-H<sub>2</sub> do óxido de ferro apresenta um pico de redução em 295°C, atribuído à redução do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e uma banda entre 320-700°C atribuída à redução do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe<sup>o</sup> (LONGATI et al., 2014). O óxido de titânio apresenta uma banda de consumo de H<sub>2</sub> de intensidade muito baixa, entre 300-800°C, atribuído a perda parcial de oxigênio de acordo com a Equação 2. Esse resultado está de acordo com a literatura (OHODNICKI et al., 2012; PETRIK et al, 2015; KHADER et al., 1993).

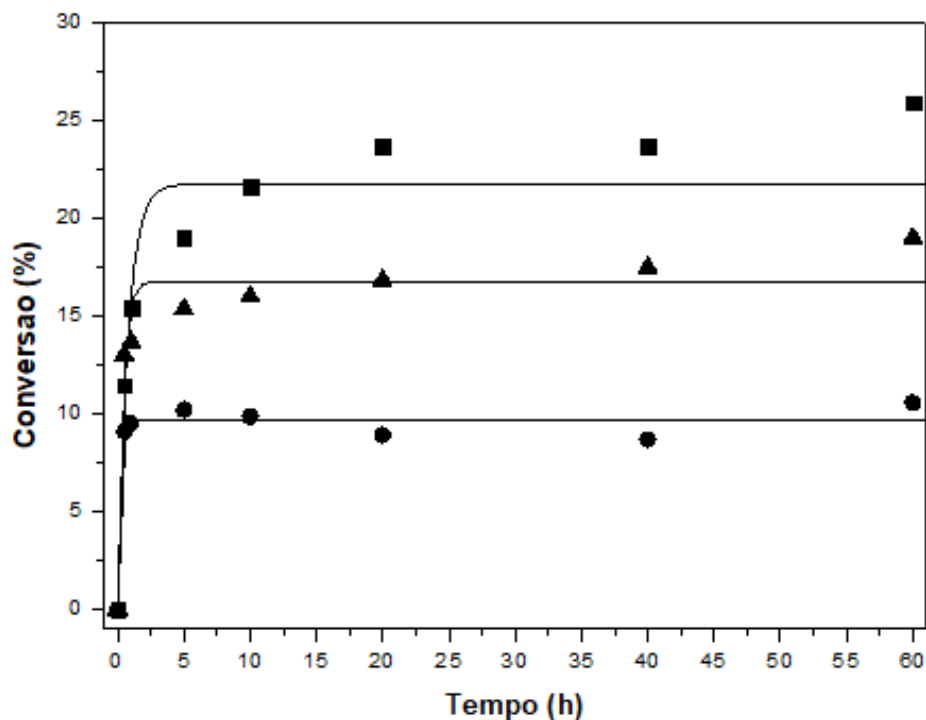


No perfil de TPR-H<sub>2</sub> do óxido de cobalto observa-se picos em 323°C e 348°C. De acordo com dados da literatura (JAMES; MAITY, 2016), a redução de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ocorre em duas etapas: inicialmente, o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é reduzido a CoO (323°C) e, em seguida ocorre a redução do CoO a Co<sup>o</sup> (348°C).



**Figura 2.** Perfis de TPR-H<sub>2</sub> dos óxidos de ferro, titânio e cobalto.

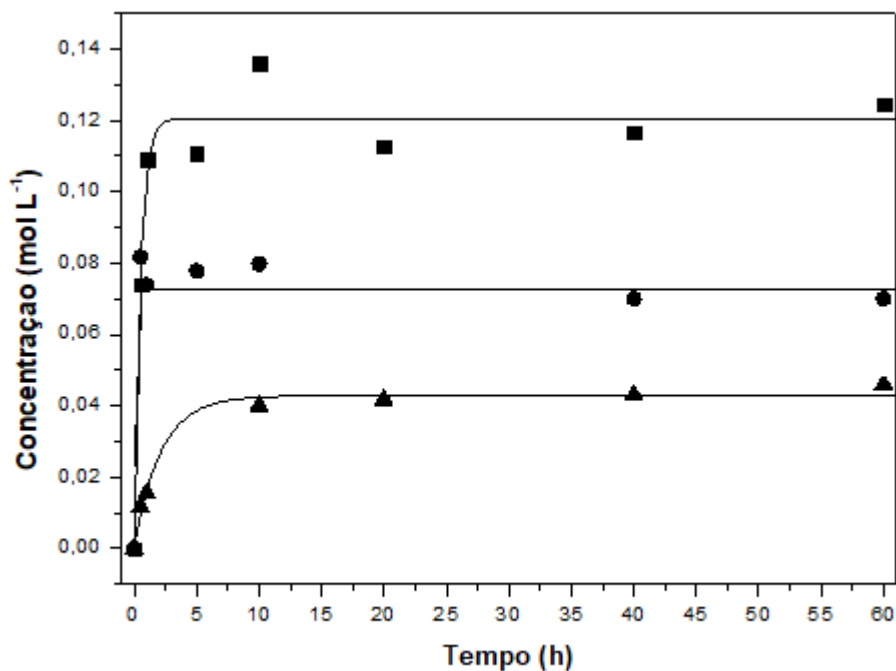
Os resultados de conversão da despolimerização oxidativa da casca de arroz, utilizando como catalisador os óxidos de ferro, titânio e cobalto, em função do tempo de reação são mostrados na Figura 3. A conversão apresenta um rápido aumento nas primeiras 5h de reação, seguido de suave aumento com o decorrer do tempo. Essa desaceleração pode estar relacionada ao efeito de gaiola dos produtos da reação e o consumo de radicais oxidativos (BARRY et al., 2016). Note que foi possível obter 10-20% de conversão em 5h de reação. Um pequeno aumento na conversão (10-25%) foi observado após 60h de reação. Dentre os catalisadores utilizados, o óxido de ferro foi o mais ativo e, a ordem de atividade foi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub> > Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Os radicais hidroxil (HO·) gerados pelo óxido de ferro são altamente oxidativos, não seletivos e capazes de oxidar a casca de arroz. A conversão de 20% da casca de arroz usando óxido de ferro (5h) foi cerca de 8 vezes mais rápida comparada com a fotocatalise usando TiO<sub>2</sub> (40h) (LU et al., 2014).



**Figura 3.** Conversão da casca de arroz na presença de catalisadores de óxidos de ferro (■), titânio (▲) e cobalto (●)

No processo de oxidação da casca de arroz são encontrados diversos compostos orgânicos, entre eles os ácidos carboxílicos, e predominantemente, o ácido acético, o ácido fórmico e o ácido cítrico (LU et al., 2014). Os resultados da quantificação de ácidos totais, utilizando os óxidos de ferro, titânio e cobalto como catalisador, em função do tempo de reação são mostrados na Figura 4. Pode-se observar que nas 5h iniciais de reação houve uma rápida formação de produtos ácidos. Note que o óxido de cobalto, que apresentou as menores conversões (Figura 3), mostrou aproximadamente o dobro da concentração de ácidos comparado com o óxido de titânio. Entretanto, a concentração de ácidos produzidos com óxido de ferro foi cerca de 50% maior comparado com o óxido de cobalto. Assim, os testes realizados com o óxido de ferro apresentaram a maior produção de ácidos orgânicos, seguido do óxido de cobalto e óxido de titânio ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{TiO}_2$ ).





**Figura 4.** Concentração de ácidos totais usando óxidos de ferro (■), titânio (▲) e cobalto (●)

Os resultados da proporção de ácido fórmico e acético usando óxidos de ferro, titânio e cobalto são apresentados na Tabela 1. Pode-se observar que a concentração de ácido fórmico aumentou na seguinte ordem:  $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Esse resultado mostra que o óxido de cobalto tem maior potencial para oxidar os ácidos orgânicos presentes na solução aquosa e, conseqüentemente, levando à maior proporção de ácido fórmico. Por outro lado, a produção de ácido acético foi maior quando óxido de ferro foi usado como catalisador. Dessa forma, o óxido de ferro apresentou a maior conversão e a maior produção de ácido acético na oxidação da casca de arroz.

**Tabela 1.** Proporção de ácido fórmico e acético após 10 h de reação.

Catalisador	Ácido fórmico (%)	Ácido acético (%)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	47,5	52,5
$\text{TiO}_2$	62,4	37,6

---

$\text{Co}_3\text{O}_4$	82,0	18,0
-------------------------	------	------

---

## CONCLUSÃO

De acordo com os resultados foi inferido que os óxidos de ferro, titânio e cobalto apresentam estrutura da hematita com simetria romboédrica, rutila tetragonal e cristal cúbico, respectivamente. Nas condições utilizadas, o óxido de titânio praticamente não se reduz, enquanto que os óxidos de cobalto e ferro a redução ocorre em etapas entre 200-430°C e 200-700°C, respectivamente. Na oxidação da casca de arroz a conversão apresenta um rápido aumento nas primeiras 5h de reação, seguido de suave aumento com o decorrer do tempo. A ordem de atividade dos catalisadores foi  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{Co}_3\text{O}_4$ . Na produção de ácidos carboxílicos, o óxido de ferro apresentou a maior concentração de ácido acético, seguido do óxido de titânio e óxido cobalto.

## Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei, e ao laboratório do Prof. Luiz Carlos Oliveira lotado no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais pela quantificação dos ácidos orgânicos.

## REFERÊNCIAS

BARRY, J.T.; BERG, D.J.; TYLER, D.R. Radical cage effects: comparison of solvent bulk viscosity and microviscosity in predicting the recombination efficiencies of radical cage pairs. **Journal of the American Chemical Society** v. 138(30), p. 9389-9392, 2016.

BOKARE, A.D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. **J Hazard Mater** v. 275, p. 121–135, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.

CONAB – **Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira. Safra 2017\2018.** Boletim Grãos Março 2018. Disponível em: [https://www.conab.gov.br/index.php/component/k2/item/download/15232\\_d62544f1a7acc13bfc0a332a9d0fc576](https://www.conab.gov.br/index.php/component/k2/item/download/15232_d62544f1a7acc13bfc0a332a9d0fc576). Acesso em 08 de maio 2019.

DAMARTZIS, T.; ZABANIOTOU A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 15(1), p. 366-78, 2011.

DESSBESELL, L.; XU, C.; PULKKI, R.; LEITCH, M.; MAHMOOD, N. Forest biomass supply chain optimization for a biorefinery aiming to produce high-value bio-based materials and chemicals from lignin and forestry residues: a review of literature. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 47(3), p. 277-288, 2016.

DUTTA, S.; DE, S.; SAHA B. Advances in biomass transformation to 5-hydroxymethylfurfural and mechanistic aspects. **Biomass and bioenergy** v. 55, p. 355-69, 2013.

EICHLER, P.; SANTOS, F.; TOLEDO, M.; ZERBIN, P.; SCHMITZ, G.; ALVES, C.; RIES, L.; GOMES, F. Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica. **Química Nova**, v. 38, n. 06, p. 828-835, 2015.

HU, P.; LONG, M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 181, p. 103-17, 2016.

JAMES, O.O.; MAITY S. Temperature programme reduction (TPR) studies of cobalt phases in-alumina supported cobalt catalysts. **Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels** v. 7(1), p. 1-12, 2016.

KELES, S.; BILGEN, S.; KAYGUSUZ, K. Biomass energy source in developing countries. **Journal of Engineering Research and Applied Science**, v. 6(1), p. 566-576, 2017.

KHADER, M.M.; KHEIRI, F.M.; EL-ANADOULI, B.E.; ATEYA, B.G. Mechanism of reduction of rutile with hydrogen. **The Journal of Physical Chemistry** v. 97(22), p. 6074-7, 1993.

LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 346-368, 2017.

LONGATI, A. A.; FERREIRA, W. C.; QUINTÃO, C. M. F.; MALONCY, M. L.; BATISTA, M. S. Conversão química de NO e CO sobre catalisadores à base de óxidos de cobalto ou de ferro. **Química Nova**, v. 37, no.2, São Paulo, 2014.

LU, Y.; WEI X. Y.; WEN Z.; CHEN H. B.; LU Y. C.; ZONG Z. M.; CAO J. P.; QI S.C.; WANG, S. Z.; YU, L. C.; ZHAO, W.; FAN, X.; ZHAO, Y. P. Photocatalytic depolymerization of rice husk over TiO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Fuel Processing Technology** v. 117, p. 8–16, 2014.

LUQUE, R.; LEN, C.; TRIANTAFYLLIDIS, K. Nano-(bio) catalysis in lignocellulosic biomass valorization. **Frontiers in chemistry** v. 6, p. 577, 2018.

NINOMIYA, K.; OCHIAI, K.; EGUCHI, M.; KURODA, K.; TSUGE, Y.; OGINO, C.; TAIMA, T.; TAKAHASHI, K. Oxidative depolymerization potential of biorefinery lignin obtained by ionic liquid pretreatment and subsequent enzymatic saccharification of eucalyptus. **Industrial crops and products** v. 111, p. 457-61, 2018.

OHODNICKI JR, P.R.; WANG, C.; NATESAKHAWAT, S., BALTRUS, J.P.; BROWN, T.D. In-situ and ex-situ characterization of TiO<sub>2</sub> and Au nanoparticle incorporated TiO<sub>2</sub> thin films for optical gas sensing at extreme temperatures. **Journal of Applied Physics** v. 111(6), p. 064320, 2012.

PETRIK, I.S.; KRYLOVA, G.V.; KELYP, O.O.; LUTSENKO, L.V.; SMIRNOVA, N.P.; OLEKSENKO, L.P. XPS and TPR study of sol-gel derived M/TiO<sub>2</sub> powders (M= Co, Cu, Mn, Ni). **Chemistry, Physics and Technology of Surface** v. 6 (2), p. 179-89, 2015.

PINEDA, A.; LEE, A.F. Heterogeneously catalyzed lignin depolymerization. **Applied Petrochemical Research** v. 6(3), p. 243-56, 2016.

Recebido em: 11/12/2019

Aceito em: 26/05/2020

Endereço para correspondência:

Nome: Thaís Oliveira Dionísio

Email: thaisoldionisio@gmail.com



Esta obra está licenciada sob uma [Licença Creative Commons Attribution 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)