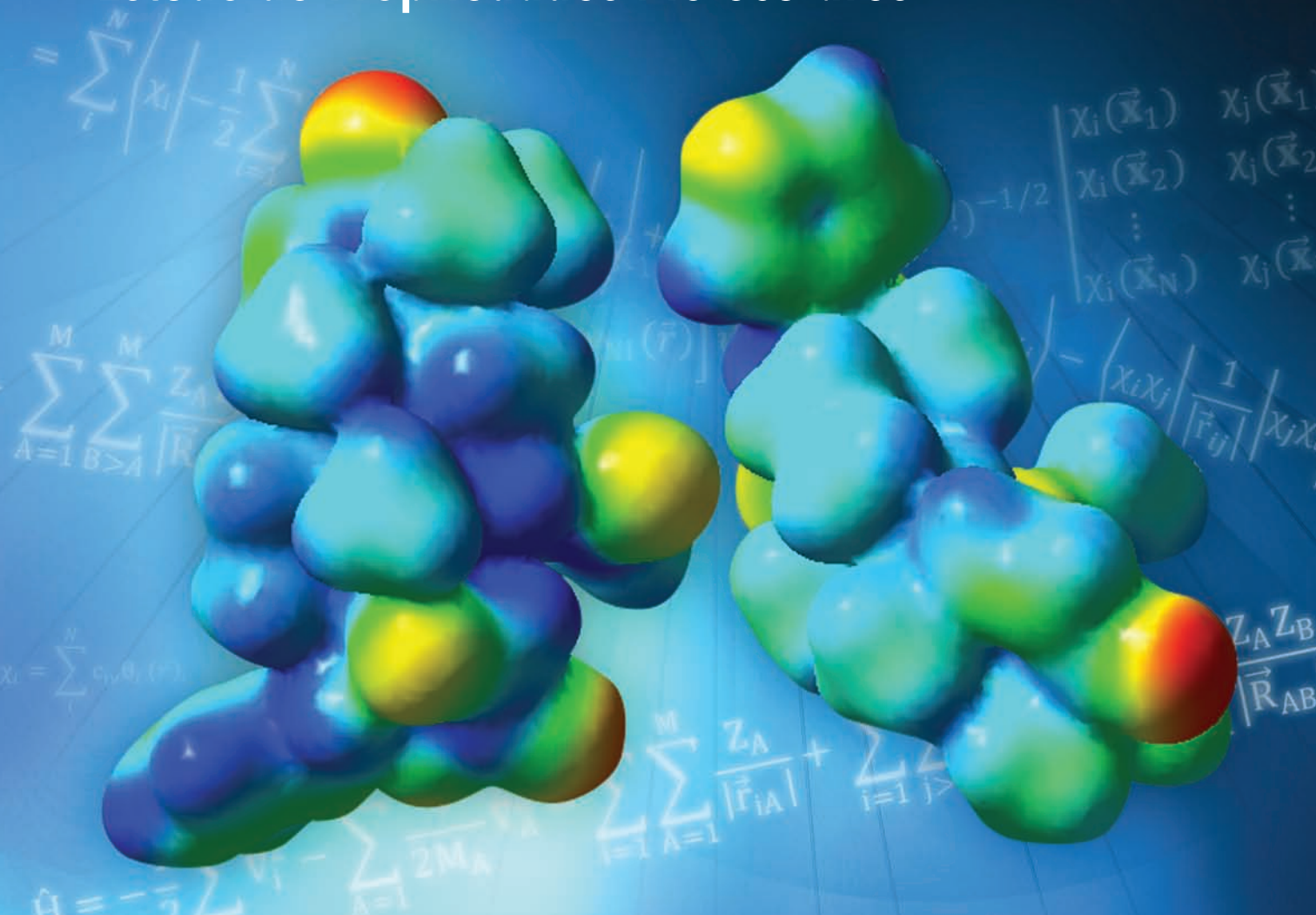


REVISTA **Processos Químicos**

Revista científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange

Ano 3
nº 6
Jul/Dez
2009

Aproximações da Mecânica Quântica no Estudo de Propriedades Moleculares



ISSN 1981-8521

REVISTA **Processos Químicos**

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange



Goiânia, v.3, n.6, ano 3, jul/dez 2009.

Pedro Alves de Oliveira

Presidente do Conselho Regional do SENAI

Paulo Vargas

Diretor Regional do SENAI

Manoel Pereira da Costa

Diretor de Educação e Tecnologia

Ítalo de Lima Machado

Gerente de Educação Profissional

Francisco Carlos Costa

Diretor da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Joana Darc Silva Borges

Coordenadora da Área de Química

Corpo Editorial

Ademir João Camargo

Anselmo Eucana de Oliveira

Carlito Lariucci

Eurípedes de Almeida Ribeiro Júnior

Gilberto Lúcio Benedito Aquino

Guilherme Roberto de Oliveira

Hamilton Barbosa Napolitano

Joana Darc Silva Borges

José Daniel Gonçalves Vieira

Kleber Carlos Mundim

Manoel Pereira da Costa

Maria Assima Bittar Gonçalves

Roberta Signini

Solemar Silva Oliveira

Revista Processos Químicos / SENAI.

Departamento Regional de Goiás - v.3,
n.6 (jul/dez, 2009). Goiânia: SENAI/DR.

Gerência de Educação Profissional /
Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto
Mange, 2009.

v.: il.

Semestral

Capa e diagramação: Lads Design.

ISSN 1981-8521

1. Educação Profissional - Periódicos. 2.
Processos Químicos.

I. SENAI. Departamento Regional de Goiás

CDD - 540

Tiragem: 2.000 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@sistemapq.org.br

ARTIGO CONVIDADO

09

Aproximações da Mecânica Quântica no Estudo de Propriedades Moleculares

Valter H. C. Silva, Paulo S. C. Júnior, Heibbe C. B. Oliveira & Ademir J. Camargo

ARTIGOS GERAIS

17

Revisão dos Métodos Cromatográficos de Análise de GHB e Análogos

Elizabete C. Lima & Diogo L. Silva

24

Estabilidade Sensorial e Aceitação de Noz Macadâmia Submetida à Secagem com Microondas

Flávio A. Silva, Maria A. B. Gonçalves, Guilherme J. Maximo, Manoel S. S. Júnior, Márcio Caliar, Clarissa Damiani, Antonio M. Junior & Reinaldo G. Nogueira

31

Aguardente de Cajuzinho do Cerrado: Produção e Análises Físicas e Químicas

Maria A. B. Gonçalves, Wagner R. Carvalho, Clarissa Damiani, Flávio A. Silva, Márcio Caliar, Yasmini P. A. Silva, Lara K. R. Estevam, Juliana F. Migotto & Nathalia S. R. Mendes

36

Aplicação de Polissacarídeos como Fase Estacionária em Análise Cromatográfica de Cátions

Roberta Signini, Ellen C. G. Moura, Maria G. O. Tavares & Guilherme R. Oliveira

42

Uso de Carbonato de Cálcio na Formulação de Tubos de PVC Rígido

Shamon H. F. Souza, Fernando A. Silva & Eliane C. Vilela

48

Análise Físico-Química e Microbiológica da Água do Córrego Cascavel

Georgia R. S. Sant'Ana, Carlos E. R. Sant'Ana, Joice R. Maciel & Cristal R. Costa

RESUMOS ESTENDIDOS

55

*Adição de Fosfogesso em Cerâmica Vermelha para
Fabricação de Tijolos*

Claudia N. Duarte & Gislaine Fernandes

61

Processo de Produção de Cerveja

Amaro A. Dias Junior, Antonia G. Vieira¹ & Taciano P. Ferreira

OPINIÃO

72

*A Importância das Pesquisas Econômicas para o
Desenvolvimento de Goiás*

Ângela M. P. Gandolfi, Cristiano Coelho, Edson R. Vieira &
Emerson Wruck

74

Inovação Tecnológica no Segmento Farmacêutico

Francisco Costa

Apresentação

É perceptível o fato de que um novo cenário econômico e produtivo tenha se estabelecido. Temos a impressão de que os Estados perderam suas fronteiras frente à globalização. Vivemos hoje uma nova *Pangea*? Segundo a teoria da Deriva Continental, durante a era Mesozoica, houve um tempo em que todos os continentes estavam juntos formando um único bloco de terra a este deu-se o nome, *Pangea*.

Se nosso paradigma for a crescente internacionalização das relações econômicas, a resposta é sim. Contudo, esta reordenação política e econômica leva-nos ao emprego de novas tecnologias que, por sua vez, requerem dos indivíduos novos conhecimentos, exigindo-se que se tornem mais polivalentes, capazes de interagir em situações novas e em constante modificação. Frente às mudanças percebidas no conhecimento científico, nas formas de ser, pensar e agir das pessoas, nos meios de comunicação e na tecnologia, surge o discurso de que o indivíduo atualmente não está preparado para o mercado de trabalho. E, ainda, que a escola não o está preparando para assumir as novas demandas de trabalho. Que o conhecimento deixou de ser produzido exclusivamente no *locus* escola, como patrimônio do professor, não se discute. Todavia, a educação não é para ser visto como mera “ferramenta” de preparação de mão-de-obra ou para concursos, vai além. Nesse sentido, pode-se perceber que ao longo do tempo a educação profissional tornou-se cada vez mais humana e humanizadora. E pode haver algo mais humanizador do que o homem apropriando-se do conhecimento ganhar sua própria subsistência e dignidade, transformando-se assim em um ser autônomo e mais feliz?

Tecnologia, palavra que deriva do grego *tékhnē* ou *tekhnikós*, traduz-se “indústria, habilidade, arte”; *logos* ou *logikós* quer dizer “argumento, discussão, razão, raciocínio”. Tecnologia, para a agricultura brasileira, lê-se Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA); para a indústria, há de ler-se Empresa Brasileira de Pesquisa Industrial (EMBRAPI)? - órgão até então existente só no devaneio de utopistas, e quem há de gerir tal órgão senão aquele que já faz da sua missão um sacerdócio? O que é o homem sem utopia?

O Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) desafiou-se com a missão “*Promover a educação profissional e tecnológica, a inovação e a transferência de tecnologias industriais, contribuindo para elevar a competitividade da indústria brasileira*”, e tem cumprido esta missão. Em todos os estados da federação o SENAI tem unidades e todas devidamente equipadas e com profissionais bem preparados para fazer frente ao desenvolvimento tecnológico. Como forma de incentivo à promoção e transferência de tecnologia, SENAI e SESI lançaram recentemente o edital do programa “SENAI/SESI - Inovação” versão 2011, um programa de abrangência nacional que tem por objetivo promover o apoio a projetos de inovação tecnológica e social que compreendam o desenvolvimento de produtos, processos e serviços.

Cá nos rincões goianos, com foco nesta mesma missão, a Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, em 2008, ousou apresentar ao meio empresarial e acadêmico a Revista Processos Químicos (RPQ), revista que

trouxe uma visão primeira de aplicação da tecnologia, de adentrar as empresas e atender ao processo fabril. A RPQ chega ao seu Sétimo Volume apresentado, como Artigo Convidado, o texto *Aproximações da Mecânica Quântica no Estudo de Propriedades Moleculares*, que descreve uma importante ferramenta para o desenvolvimento de novos materiais, sistemas catalíticos, sistemas moleculares excitados, entre vários outros. Os seguintes temas são abordados nos Artigos Gerais: métodos cromatográficos, produção de aguardente, formulação de tubos de PVC rígido e processo de produção de cerveja. Todos os temas relevantes para o setor produtivos afins à Química Industrial. Na Secção de Opinião, temos dois textos: A Importância das Pesquisas Econômicas para o Desenvolvimento de Goiás e a Inovação Tecnológica no APL Farmacêutico. Fica evidente que a trajetória da RPQ corrobora e fortalece a atuação do SENAI alinhada como EMBRAPI.

Wilson de Paula e Silva

Gerente de Educação e Tecnologia
FATEC SENAI Roberto Mange

Aproximações da Mecânica Quântica no Estudo de Propriedades Moleculares

Valter H. C. Silva, Paulo S. C. Júnior, Heibbe C. B. Oliveira &
Ademir J. Camargo

O estudo de propriedades moleculares vem se tornando uma forte ferramenta na análise de diversos tipos de processos químicos e físicos, como: desenvolvimento de novos materiais, sistemas catalíticos, sistemas moleculares excitados, entre vários outros. Para a análise dessas propriedades, do ponto de vista teórico, o caminho mais promissor tem sido via equações da Mecânica Quântica. Entretanto, a resolução analítica para sistemas moleculares polietrônicos é inviável surgindo a necessidade de aproximações que supra este problema. Atualmente, os métodos mais promissores na descrição de sistemas moleculares, são Hartree – Fock e Teoria do Funcional de Densidade. Estes métodos serão descritos em detalhes neste artigo dentro da necessidade de descrever propriedades moleculares. Será abordado também, um método de correção para o cálculo da energia de ligação devido ao erro da superposição de bases atômicas (BSSE), conhecido como método de *Counterpoise*.

Palavras-chave: *Hartree-Fock, DFT, BSSE, propriedades moleculares.*

The study of molecular properties has become a powerful tool in the analysis of several types of chemical and physical processes, such as: development of new materials, catalysts systems, excited molecular systems, among many others. To analyze these properties, the theoretical point of view, the most promising avenue has been via the Quantum Mechanics equations. However, the analytical resolution for many electrons molecular systems is not feasible resulting in the need for approaches that above this problem. Currently, the most promising methods in the description of molecular systems are Hartree - Fock and Density Functional Theory. These methods will be described in detail in this paper with main goal of describe the molecular properties. Will be addressed, a correction method for binding energy calculation due to the basis set superposition error (BSSE), known as Counterpoise method.

Keywords: *Hartree-Fock, DFT, BSSE, molecular properties.*

Equações da mecânica quântica

A configuração molecular tida como união de átomos através de forças interatômicas distribuídos no espaço constitui a base fundamental para o entendimento molecular^{1,2}. O conceito configura hoje uma nova ferramenta no estudo da química, principalmente em sua vertente teórica. No sentido de predizer propriedades e parâmetros moleculares de estabilidade, as aproximações da mecânica quântica encontram grande aplicabilidade². Esta descrição teórica de moléculas recorre a modelos tridimensionais, implicando em descrever informação como: quantidade de átomos, geometria molecular, natureza da ligação, energia, interações químicas, etc^{2,3}. Para obtenção de tais parâmetros de sistemas moleculares polieletrônicos é necessário a resolução da equação de Schroedinger, como segue:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M), \quad (1a)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_{AB}|}. \quad (1b)$$

A Eq. (1a) é a representação não-relativística e independente do tempo, nela $\hat{H}$ (Eq. (1b)) é um operador diferencial, chamado operador Hamiltoniano, o qual depende do sistema estudado e fornece a energia total, E ; Ψ representa a função de onda do sistema molecular estudado que depende das coordenadas espaciais dos núcleos atômicos ($\vec{R}_A$) e dos elétrons ($\vec{r}_i$). Da função Ψ retira-se toda informação dos sistemas moleculares, sendo estas propriedades determinadas através de um operador que atue sobre a função de onda⁴.

Pela complexidade em resolver a Equação (1a) faz-se necessário algumas aproximações. Dentre elas, a famosa Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO), derivada da Aproximação Adiabática (AA), refere-se ao desacoplamento dos movimentos nuclear e eletrônico. Fato que resulta da enorme diferença de massa entre núcleos e elétrons; os núcleos são cerca de 1800 vezes mais pesados que o elétrons, dessa forma pode-se considerar que a movimentação nuclear é muito mais lenta que a dos elétrons e que estes se movimentam num campo central fixo, já que os núcleos estão quase parados em relação ao referencial elétron. Esta aproximação

permite negligenciar o termo descritor da energia cinética dos núcleos (segundo termos da Eq.(1b)) e ainda considerar constante a repulsão eletrostática entre eles (quinto termo da Eq.(1b))^{2,5}. Os termos restantes dão origem ao Hamiltoniano eletrônico expresso por

$$\hat{H}_{\text{elet}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|}, \quad (2)$$

A solução da equação de Schrödinger ao utilizar o Hamiltoniano eletrônico fornece a função de onda,

$$\Psi_{\text{elet}} = \Psi_{\text{elet}}(\vec{r}_i, \{\vec{R}_A\}), \quad (3)$$

e a energia eletrônica

$$E_{\text{elet}} = E_{\text{elet}}\{\vec{R}_A\}, \quad (4)$$

as quais dependem explicitamente das posições dos elétrons e parametricamente as posições nucleares.

Assim, a energia total pode ser obtida como a energia eletrônica somada ao potencial eletrostático núcleo – núcleo. Este pode ser acrescentado à solução inicial por ser uma constante localizada no Hamiltoniano, obtendo-se:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{elet}}\{\vec{R}_i\} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_{AB}|}. \quad (5)$$

Para o estudo de sistemas moleculares deve-se considerar efeitos de interações químicas. Dessa forma, não há preocupações com o Hamiltoniano nuclear, pois este só necessita ser considerado quando se deseja análise vibracional-rotacional⁶.

CONSIDERAÇÕES SOBRE A FUNÇÃO DE ONDA Ψ

Observa-se que a dependência da função de onda esteve agregada somente a coordenadas espaciais. No entanto, para uma melhor descrição, exigida pela concordância experimental, torna-se necessário especificar a propriedade de *spin* dos elétrons, introduzindo um conjunto completo e ortonormal de duas funções $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ correspondendo aos estados *spin up* e *spin down*, que dependem de uma variável sem especificação, ω . E assim, construir uma nova coordenada que depende de três coordenadas espaciais e uma de *spin*, $\vec{x}$,

$$\vec{x} = \vec{x}(\vec{r}, \omega). \quad (6)$$

Segundo o princípio da exclusão de Pauli, a função de onda deve ser também anti-simétrica, já que elétrons não podem possuir os quatro números quânticos semelhantes. Tal fato exige a troca de sinal quando houver a troca das coordenadas dos elétrons, ou seja,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (7)$$

Uma das primeiras tentativas de construção de uma função de onda foi a partir de produto antissimetrizado de funções *spin* orbital, $\chi_i(\vec{\mathbf{x}}_N)$, o chamado produto de Hartree, representado por

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N). \quad (8)$$

No entanto, essa proposta viola o princípio de anti-simetria. O problema foi solucionado através do uso do determinante de Slater, conforme mostrado a seguir:

$$\chi(\vec{\mathbf{x}}) = \psi(\vec{\mathbf{x}})\alpha(\omega) \quad \text{ou} \quad \chi(\vec{\mathbf{x}}) = \psi(\vec{\mathbf{x}})\beta(\omega). \quad (9)$$

$$\Psi_S(\vec{\mathbf{x}}_1, \vec{\mathbf{x}}_2, \dots, \vec{\mathbf{x}}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{\mathbf{x}}_1) & \chi_1(\vec{\mathbf{x}}_2) & \dots & \chi_1(\vec{\mathbf{x}}_N) \\ \chi_2(\vec{\mathbf{x}}_1) & \chi_2(\vec{\mathbf{x}}_2) & \dots & \chi_2(\vec{\mathbf{x}}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(\vec{\mathbf{x}}_1) & \chi_N(\vec{\mathbf{x}}_2) & \dots & \chi_N(\vec{\mathbf{x}}_N) \end{vmatrix}. \quad (10)$$

APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK

Mesmo após a aproximação por Born-Oppenheimer, a solução da equação de Schrödinger eletrônica para sistemas químicos continua inviável matematicamente, devido ao terceiro termo do Hamiltoniano na Eq.(5), termo que representa a repulsão eletrostática elétron – elétron. No formalismo de Hartree-Fock (HF) o termo é substituído por uma função densidade eletrônica que fornece um potencial médio experimentado por um elétron devido à presença dos demais⁷. Logo após, este potencial médio foi omitido e a utilização do determinante de Slater no Hamiltoniano eletrônico já levava em conta a interação do elétron com um campo médio central dos elétrons restantes, produzindo o operador de HF:

$$\hat{H}_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} + v_{HF}. \quad (11)$$

A aplicação do determinante de Slater no Hamiltoniano de Hartree leva a dois novos termos, os chamados operadores de Coulomb e de Troca,

$$v_{HF} = \sum_{i=1}^N (\hat{J}_i(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_i(\mathbf{x}_i)). \quad (12)$$

O operador $\hat{J}_i(\mathbf{x}_1)$ representa o potencial coulombiano médio que o elétron χ_i na posição χ_j experimenta devido a distribuição média de carga de outro elétron no *spin* orbital χ_j . O segundo termo, $\hat{K}_i(\mathbf{x}_1)$, surge somente devido a utilização do determinante de Slater e não possui interpretação física^{5,6}.

As equações de HF são obtidas a partir da minimização de energia (via Teorema Variacional⁹) sujeito ao vínculo da ortonormalidade da função *spin – orbital*, $\chi(\vec{\mathbf{x}})$, obtendo-se a energia do estado fundamental de HF e as equações de HF, como mostrado a seguir:

$$E_0^{HF} = \langle \Psi_S | \hat{H}_{HF} | \Psi_S \rangle = \sum_i \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} \right| \chi_i \right\rangle + \sum_i \sum_{j \neq i} \left[\left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} \right| \chi_i \chi_j \right\rangle - \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} \right| \chi_j \chi_i \right\rangle \right] \quad (13)$$

$$\hat{H}_{HF} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (14)$$

EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN

A aproximação de HF foi uma proposta válida para análise de átomos isolados e moléculas com poucos elétrons, porém, a sua resolução era inviável para moléculas com muitos elétrons ou sólidos. Roothaan contribui neste sentido ao propor a utilização de N funções de base, θ_i , para expandir a parte espacial da função *spin* orbital, χ_i ¹⁰, como:

$$\chi_i = \sum_{i=1}^N c_{iv} \theta_i(\vec{\mathbf{r}}), \quad (15)$$

onde c_{iv} são os coeficientes da expansão a serem determinados. Esta proposição trouxe praticidade computacional, entretanto, havia outro problema: qual seria o melhor conjunto de bases? Houve tentativas desde as funções hidrogenóides⁷ até funções de Slater¹¹, mas as que forneciam melhor custo-benefício eram as famosas funções gaussianas¹², viabilizando os cálculos das integrais envolvidas no Hamiltoniano do sistema, conseguindo descrever bem os sistemas químicos⁴. A implementação de Roothaan contornaria o problema de resolver complicadas equações diferenciais para a resolução das bem conhecidas e estabelecidas equações algébricas. Ao se substituir a Eq.(15) na Eq.(14), gera-se uma equação algébrica de pseudo-autovalor¹³ que depende dos coeficientes, c_{iv} , como segue:

$$FC = SC\varepsilon, \quad (16)$$

onde F é a matriz de Fock sendo os seus elementos dados por $F_{\mu\nu} = \langle \theta_\mu | \hat{H}_{HF} | \theta_\nu \rangle$, S é a matriz de sobreposição, com os elementos $S_{\mu\nu} = \langle \theta_\mu | \theta_\nu \rangle$, C é a matriz de coeficientes da combinação linear de orbitais atômicos e ε é a matriz diagonal formada pelas energias dos orbitais, χ_i . Para esta equação, o obstáculo é determinar os orbitais de HF e a energias dos orbitais. Esta equação é não-linear, pois a matriz de Fock depende dos coeficientes e as funções de bases são não – ortogonais, levando a matriz de superposição S a não ser identidade. Entretanto estes problemas são resolvidos pela ortogonalização das funções de bases, reduzindo a Eq.(16) a um problema de autovalor usual resolvido pelo método do Campo Auto – Consistente (do inglês *Self Consistent Field* - SCF).

BSSE-ERRO DEVIDO A SOBREPOSIÇÃO DAS FUNÇÕES DE BASE

Quando se realiza cálculos tendo em vista o estudo de interações moleculares, um erro de natureza técnica pode ser localizado no procedimento relacionado. A sua natureza é relativo a sobreposição de funções de base para supermoléculas e os seus entes formadores (Fig.1). O problema do chamado “erro devido a sobreposição das funções de base (do inglês, *Basis Set Superposition Error* – BSSE)” reside no fato do cálculo de energia de uma supermolécula AB levar em consideração os conjuntos de bases da entidade A e B, ou seja “ab”, e as energias das entidades moleculares tomadas como reagentes só levam em consideração seus próprios conjuntos de base, “a” ou “b”, dessa forma haverá uma maior estabilidade da supermolécula quando comparada com a energia de ligação real e assim a energia de ligação calculada como

$$\Delta E_{\text{ligação}} = E(AB)_{ab}^* - [E(A)_a + E(B)_b] \quad (17)$$

será superestimada¹⁴. Na Figura 1 apresentamos uma representação esquemática do problema da BSSE.

Para se resolver este problema, vários métodos vêm sendo adotados, desde a utilização de robustas funções de base¹⁵, procedimento que aproximaria a função de Slater utilizada a verdadeira função de onda do sistema, até o método de *Counterpoise*^{16, 17}. Este último método calcula a energia de uma entidade molecular levando em

consideração o conjunto de base da outra entidade e vice-versa (Fig.1c), além de levar em consideração a energia de deformação dos reagentes devido a interação (Fig.1b), que pode ser contabilizada a partir da Eq.(18). As energias devido ao BSSE são dadas pela diferença dos fragmentos moleculares otimizados, somente com seu conjunto de base (Fig.1b) e com ambos conjuntos de bases (Fig.1c) como mostra a Eq.(19). Depois de incluir estes dois termos na Eq.(17) e fazendo-se algumas manipulações algébricas, chega-se a equação real da energia de ligação derivada do método de counterpoise, Eq. (20)¹⁵,

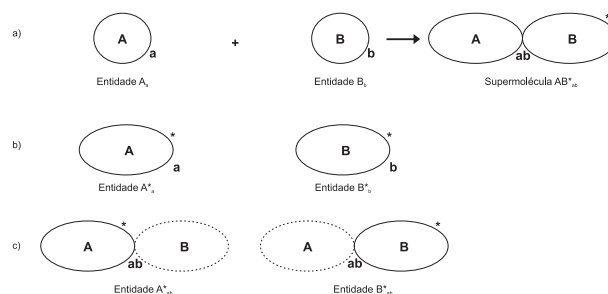


Figura 1. Entes moleculares: (a) reagentes calculados somente com suas funções de base específicas; e o produto com ambas as funções de base. (b) reagentes já otimizados devido a interação molecular somente com suas funções de base específicas. (c) reagentes já otimizados, levando em consideração as funções de bases do outro ente molecular. “*” na Figura 1 significa a entidade molecular depois de otimizada, junto ao complexo.

$$\Delta E(A)_{\text{deformação}} = [E(A)_{ab}^* - E(A)_a] \text{ e } \Delta E(B)_{\text{deformação}} = [E(B)_{ab}^* - E(B)_b], \quad (18)$$

$$\Delta E(A)_{BSSE} = [E(A)_{ab}^* - E(A)_a] \text{ e } \Delta E(B)_{BSSE} = [E(B)_{ab}^* - E(B)_b], \quad (19)$$

$$\Delta E_{\text{ligação}}^{\text{CP}} = E(AB)_{ab}^* - [E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^*]. \quad (20)$$

TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Prever propriedades moleculares quantitativamente e explicar a natureza de ligações químicas são os principais objetivos da Química Quântica. Neste sentido, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) mostra-se prática e com precisão notável^{2,3}. A metodologia de HF produzia resultados tão consistentes que não se imaginava outros tipos de aproximações que não estivessem relacionadas a ela. Entretanto, em 1964 Hohenberg e Kohn demonstraram teoremas importantes, que vieram a mudar este quadro¹⁸. Estas idéias estavam baseadas na teoria proposta por Thomas e Enrico Fermi em 1927¹⁹, na qual era possível obter propriedades eletrônicas, principalmente a energia

do estado fundamental, a partir da função densidade eletrônica, $\rho(r)$, sem a necessidade da função de onda do sistema, vindo a facilitar substancialmente os cálculos, pois, a equação para um sistema de N partículas, e portanto com $3N$ coordenadas independentes foi reduzida a um problema de apenas três dimensões^{19, 20}. A energia do estado fundamental é denotada por,

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (21)$$

Na equação proposta por Fermi (Eq.21) o primeiro termo representa a energia cinética do sistema, o segundo a atração clássica elétron-núcleo e o último termo representa atração clássica elétron-elétron. Mas a teoria de Thomas e Enrico Fermi apresentava alguns problemas, tal como a consideração de que os elétrons no sistema se comportavam como um gás de elétrons não-interagentes. Sua formulação não produzia bons resultados quando se tratava de moléculas, devido à negligência das interações elétron-elétron, além do fato de que eles não dispunham de uma justificativa plausível para considerar a densidade eletrônica como variável fundamental^{6,19}.

OS TEOREMAS DE HOHENBERG – KOHN

Hohenber-Kohn (1964) propuseram substituir a complicada função de onda de N elétrons por uma função mais simples que ainda contenha toda a informação relevante sobre o sistema: a **Densidade Eletrônica**^{4,6}. Assim, provaram que a densidade eletrônica podia ser considerada como uma variável fundamental, mostrando que o potencial externo, v , advinda da conformação nuclear para o caso de moléculas, e o número de elétrons, n , de um sistema podem ser determinados univocamente pela densidade eletrônica, o que levaria a obter a energia do estado fundamental de qualquer sistema molecular, além de todas as suas propriedades eletrônicas³.

O primeiro teorema prova que todos os observáveis, isto é, todas as grandezas físicas que podemos medir num sistema, são unicamente determinadas por $\rho(r)$, ou seja, são *funcionais* da densidade^{3,5}. Em outras palavras, para conhecermos qualquer propriedade de um átomo, de uma molécula ou de um sólido, só precisamos saber qual é a sua densidade eletrônica. Dessa forma, a energia do estado fundamental era um funcional da densidade

eletrônica. Assim como uma função é uma regra que associa um número a cada valor da variável independente, o funcional é uma regra que associa um número a uma função, ou seja, para cada função densidade eletrônica de um sistema eletrônico qualquer, existe um valor numérico para a energia no estado fundamental^{3,19}. A densidade eletrônica determina o número de elétrons através da normalização da densidade eletrônica, integrando-a sobre todo espaço conforme mostrado a seguir:

$$\int \rho_0(r) dr = n. \quad (22)$$

A densidade eletrônica também determina o potencial externo, teorema provado através de uma suposição por absurdo, tendo como premissa o fato de que dois potenciais externos que diferem por apenas uma constante aditiva, podem levar a mesma densidade eletrônica. Conhecendo-se o número de elétrons e o potencial externo, via densidade eletrônica, pode-se construir o Hamiltoniano, $\hat{H}$, que leva a função de onda, Ψ , viabilizando o cálculo dos observáveis do sistema (ver a Fig.2)¹⁹.

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow \binom{n}{v} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi \rightarrow \text{observáveis}$$

Figura 2. A densidade eletrônica determina de forma unívoca o potencial externo, que leva a obtenção das propriedades do sistema.

A partir desta idéia não se podia saber com certeza se certa função densidade seria realmente a função densidade do estado fundamental que se procura, somente provando que esta possibilidade existia, o que levou ao segundo teorema de Hohenberg e Konh onde provaram que para qualquer função tentativa de densidade, $\rho_{tent}(r)$, que satisfaça as condições de contorno, $\int \rho_{tent}(r) dr = n$ e $\rho_{tent}(r) \geq 0$, leva a desigualdade, $E_V[\rho_{tent}] \geq E_0$, onde, $E_V[\rho_{tent}]$ é a energia fornecida por ρ_{tent} e E_0 é a energia do estado fundamental com a densidade verdadeira do sistema, ρ ¹⁸.

Hohenberg e Konh desenvolveram todo um arcabolo teórico para a DFT, dando os alicerces para a construção de uma teoria inovadora, independente da função de onda. Entretanto, os teoremas de Hohenberg e Konh não mostravam qual a sistematização para se obter a densidade eletrônica e consequentemente a energia do estado fundamental.

APROXIMAÇÃO DE KOHN E SHAM

Kohn e Sham²¹ resolveram o problema prático para se obter E_0 a partir de ρ_0 sem ter de recorrer à função de onda eletrônica. Eles reescreveram as equações de Hohenberg e Konh chegando a equação da energia do estado fundamental, considerando um sistema de referência não-interagente, que fornecia um potencial externo fictício, v_{NI} . Neste sistema de referência não-interagente pode-se definir uma energia cinética, $T_{NI}[\rho]$, como

$$T_{NI}[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle. \quad (23)$$

e uma função densidade eletrônica, ρ_{NI} dada por:

$$\rho_{NI}(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (24)$$

Estes dois entes podem ser escritos em função, das autofunções, Ψ_p , associado aos autovalores do Hamiltoniano monoelétrônico não – interagente, conforme:

$$\hat{H}_{NI} \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{NI}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (25)$$

Kohn e Sham supuseram que este sistema não-interagente produziria um potencial externo, que em alguma conformação específica dos seus entes, produziria uma densidade eletrônica fictícia que seria exatamente igual à densidade eletrônica do sistema real. E utilizando dos teoremas de Hohenberg e Konh pode-se calcular as propriedades do sistema. A Fig.3 mostra este fato de forma pictórica.

$$v_{NI}(\vec{r}) \rightarrow \hat{H}_{NI} \rightarrow \Psi_{NI} \rightarrow \rho_{NI}(\vec{r}) \xrightarrow{KS} \rho_{Real}(\vec{r}) \xrightarrow{HK} \left(\begin{matrix} n \\ v_{Real}(\vec{r}) \end{matrix} \right) \rightarrow \hat{H}_{Real} \rightarrow \Psi_{Real}$$

Figura 3. Uma idéia pictórica da idéia de Kohn e Sham.

Esta idéia permitiu a Konh e Sham reescreverem a energia do estado fundamental (Eq.26) dependendo da energia cinética não-interagente e do potencial de repulsão clássico elétron-elétron, $U_{NI}[\rho]$. Estes termos são subtraídos da energia cinética e do potencial elétron-elétron real, respectivamente, levando aos desvios da energia cinética e do potencial elétron-elétron. Estes desvios somados a energia cinética e o potencial elétron-elétron real, são tomados como a parte não-clássica e é denominado como o termo de troca e correlação, último termo de^{5,12}.

$$E_{KS}[\rho] = V_{NI}[\rho] + U_{NI}[\rho] + T_{NI}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (26)$$

$$\text{onde, } V_{NI}[\rho] = \int \rho_0(r) v_{NI}(r) dr, \quad U_{NI}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1) \rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2, \\ T_{NI}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle \text{ e } E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{NI}[\rho] + U[\rho] - U_{NI}[\rho].$$

Posteriormente, para a construção da função densidade eletrônica do sistema não-interagente eles introduziram a idéia de orbitais monoelétrônicos, construindo os orbitais de Kohn-Sham, os quais não possuem, a princípio, interpretação física, pois são construídos com o único propósito de obter a função densidade, ρ^4 .

Tabela 1. Comparação entre os parâmetros de cálculos entre os métodos de Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade.

HF	DFT
$E = E[\Psi]$	$E = E[\rho]$
$E = \int \Psi^* \hat{H}_{HF} \Psi d\tau$	$E = V_{NI}[\rho] + U_{NI}[\rho] + T_{NI}[\rho] + E_{xc}[\rho]$
$\Psi = \det[\chi_0(r_1) \chi_1(r_2) \dots \chi_n(r_n)]$	$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \psi_i(\vec{r}) ^2$
$\frac{\partial E}{\partial \Psi} = 0$	$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0$
$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_i^N \left(\frac{1}{ \vec{r}_i - \vec{R}_i } - \bar{R}_i(\vec{r}_i) \right) \right] \chi_i = \varepsilon_i \chi_i$	$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{ \vec{r} - \vec{r}' } d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$

O último termo da Eq.(26), $E_{xc}[\rho]$, não é conhecido. Nele está toda a informação da energia não-clássica, e torna necessário a sua aproximação por métodos empíricos que é a chave para cálculos bem acurados, pois leva em consideração os efeitos de muitos corpos. Uma das aproximações mais simples é chamada *Local Density Approximation* (LDA) que se baseia na representação do potencial de troca e correlação com caráter local, ou seja, toma a densidade eletrônica como um ente que possui pouca dependência com a posição. Porém outros métodos surgiram para tentar corrigir o problema com a dependência da posição no sistema, são os chamados *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Entretanto, estes métodos não foram suficientes para descrever sistemas moleculares com uma precisão química quantitativa. Para contornar estes problemas foram desenvolvidos os funcionais híbridos que combinam as aproximações GGA para a parte de correlação e termos de HF e DFT

para os termos de troca, entretanto, tal procedimento implica na adoção de parâmetros para cada termo, cuja determinação carrega certo grau de empirismo, como é o caso do B3LYP, um dos funcionais mais bem sucedidos da atualidade²².

Seguindo estas idéias, a energia do estado fundamental é obtida de forma muito similar à metodologia de HF. A Tabela 1 e a Figura 4 mostram um paralelo entre as metodologias HF e DFT²².

Segundo a Figura 4, caso não haja convergência com relação aos critérios de energia estabelecido no segundo teorema, modifica-se os coeficientes da função de base na procura da energia para uma conformação geométrica específica. Depois de uma procura sobre a superfície de energia potencial da geometria mais estável da molécula pode-se determinar diversas propriedades moleculares: forças de ligações químicas, energias de ionização, afinidades eletrônicas, estudar os modos normais de vibração, polarizabilidades, espectros de absorção e de emissão, susceptibilidades, etc⁴.

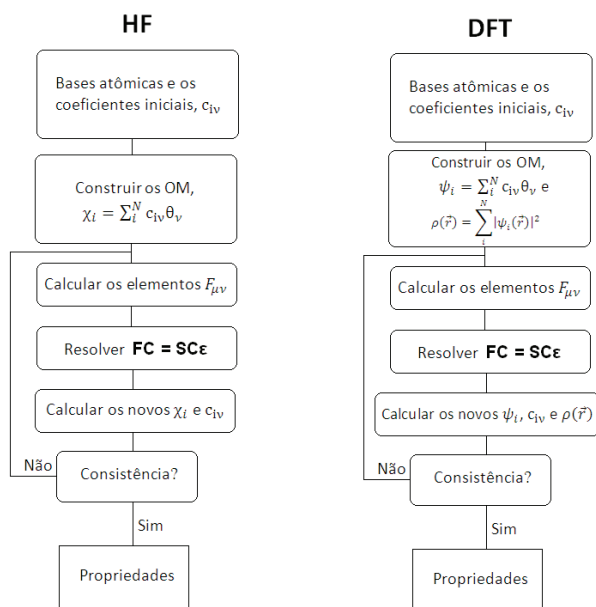


Figura 4. Fluxograma comparando os algoritmos de cálculos entre os métodos Hartree-Fock e Teoria do Funcional da Densidade.

Considerações finais

A obtenção da configuração molecular mais estável dentro do contexto teórico é a chave para a obtenção

de várias propriedades moleculares. A obtenção dessas propriedades é viabilizada através de aproximações da equação de Schrodinger, sendo HF e DFT as mais conhecidas. Sem dúvida nenhuma, as presentes teorias souberam dentro de um contexto evolutivo conciliar os aspecto concordantes com a situação real, e assim configuram hoje como forte vertente a análise de propriedades moleculares.

Agradecimentos

Os autores agradecem fortemente ao suporte dado para este trabalho pela Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Goiás e a FINATEC.

Referências bibliográficas

1. Araujo Neto, Waldmir N. A Noção de Valência e o limiar da representação estrutural. Cadernos Temáticos de Química Nova n. 7, **2007**.
2. Tostes, J.G.R.,. Estrutura molecular: O conceito . Química Nova 7, **1998**.
3. Marques, M.A.L., Botti, S. Introdução ao mundo da Teoria dos funcionais da densidade (DFT): à sua história, desenvolvimento e aplicações. Gazeta de Física. V.29 n. 4, **2010**.
4. Levine, I.N. Quantum Chemistry. 5nd Ed. New York: Prentice HallPublication, **2000**.
5. Koch, W.; Holthausen M.C. A. Chemist's Guide to Density Functional Theory. Weinheim. : WILEY – VCH., **2001**.
6. Camargo, A. J.; Napolitano, H. B.; Oliveira, S. S. ESTUDOS. **2005**, 32, 57.
7. Szabo, A. and Ostlund, N.S. Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. . New York : Dover, 1996.
8. Hartree, D.R. Proc. Cambridge Phill. Soc. **1928**, 24, 111 e 1929, 25, 225.
9. Szabo, A. e Ostlund, N.S. Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. New York : Dover, **1996**.
10. Roothaan, C.C.J. Ver. Mod. Phys. **1951**, 23, 69.
11. Slater, J.C. Phys. Rev. **1929**, 34, 1293.
12. Boys, S.F. Proc. Roy. Soc. (London). **1950**, A200, 542.

13. Lewar, E. Computational Chemistry - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. New York : Kluwer, **2004**.
14. Cramer, C.J. Essentials of Computational Chemistry. 2. s.l. : John Wiley & Sons, **2004**.
15. Sedano, P.S. Dissertation of Doctor Philosophy. Universidade de Girona, Girona, Catalúnia. **2001**.
16. Simons, S., Duran, M. e Dannenberg, J. J. Chem. Phys. **1996**, 105, 11024.
17. Boys, S.F. and Bernardi, F. Mol. Phys. **1970**, 19, 553.
18. Hohenberg, P.; Kohw, W.; Phys. Rev. B, **1964**, 136, 864.
19. Parr, R.G.; Yang, W. Density functional theory of atoms and molecules. Editora OXFORD. New York. **1989**.
20. Freitas, L.C.G. QUÍMICA NOVA. **1999**, 22, 2.
21. Kohn, W.; Sham, L. J. Phys. Rev. A. **1965**, 140, 1133.
22. Morgon, N.H.; Custódio, R. Teoria do Funcional da Densidade. Química Nova. **1995**, 18(1), 44.

Valter H. C. Silva^{1, 2*}, Paulo S. C. Júnior¹, Heibbe C. B. Oliveira² & Ademir J. Camargo¹.

¹Universidade Estadual de Goiás, Caixa Postal 459, CEP 75001-970, Anápolis, GO.

²Universidade de Brasília, CEP 70919-970, Brasília, DF.

*e-mail: fatioleg@ueg.br

Revisão dos Metodos Cromatograficos de Análise de GHB e Análogos

Elizabete C. de Lima & Diogo Lima da Silva

O GHB, popularmente conhecido como *ecstasy* líquido, causa efeitos semelhantes ao do *ecstasy* em baixas concentrações, sendo utilizado como droga de abuso. Vendido no Brasil em sua forma aquosa faz efeito em até meia hora. São adicionados a bebidas quando a vítima se distrai. No Brasil, esse crime é conhecido como “Boa Noite Cinderela”. Assim como em outros países, as denúncias são raras porque as vítimas não querem ser identificadas devido às circunstâncias em que ocorrem. No presente trabalho é feita uma revisão dos métodos existentes em literatura para a determinação de GHB e seus análogos utilizando técnicas cromatográficas.

Palavras-chave: *GHB, revisão, metodos cromatograficos.*

The GHB, popularly known as liquid ecstasy, causes similar effect to the ecstasy in low concentrations, being used as abuse drug. It's sold in Brazil in its watery form makes effect in until half hour. The drinks are added when the victim if distracts. In Brazil, this crime is known as “Good Night Cinderela”. As well as in other countries, the denunciations they are rare because the victims do not want to be identified had to the circumstances where they occur. In the present work a revision of the existing methods in literature for the determination of GHB and its analogous ones is made using chromatographic techniques.

Keywords: *GHB, revision, chromatographic techniques.*

Introdução

ASPECTOS GERAIS E LEGISLAÇÃO

O ácido g-hidróxibutírico (sigla inglesa: GHB) é um ácido graxo de cadeia curta que apresenta baixa solubilidade em solvente orgânico e alta solubilidade em água. Pode ser considerado um metabólito endógeno ou precursor do neurotransmissor ácido g-aminobutírico (sigla inglesa: GABA). O GHB atua no sistema nervoso central como um depressor e, no passado, era utilizado legalmente em diversos países como agente anestésico e no tratamento de dependência de álcool e narcolepsia. Nos EUA, o GHB ainda é comercializado com o nome de Xyrem® (Jazz Pharmaceuticals, Palo Alto, CA) e é utilizado para o tratamento de catalepsia em pacientes com narcolepsia. O mesmo ainda ocorre em alguns países europeus, nos quais é utilizado como anestésico no tratamento de alcoolistas (por exemplo, o medicamento Alcover®; CT Laboratório Farmacêutico, SRL, San Remo, Itália)^{1,2}.

Recentemente, o GHB vem sendo amplamente utilizado como uma droga de abuso. Devido ao seu uso causar efeitos semelhantes ao do ecstasy quando baixas doses são ingeridas, é chamado de *ecstasy* líquido e vem sendo bastante utilizado em casas noturnas e *raves*, entrando assim para o rol das *club drugs* – drogas de boate. Também já foi utilizado como alternativa aos esteróides anabolizantes por indivíduos que queriam aumentar a massa muscular, embora o mecanismo do aumento da liberação do hormônio do crescimento (GH) através da ingestão do GHB ainda não seja conhecido e careça de elucidações^{1,3}.

A ingestão de análogos de GHB, que incluem g-butirolactona (GBL) e 1,4-butanodiol (BD), costumam causar os mesmos efeitos fisiológicos causados pelo GHB, visto que são rapidamente convertidos a GHB no organismo. Portanto, estas substâncias muitas vezes são utilizadas como substitutas por serem mais facilmente obtidas. O GBL, por exemplo, é usado em solventes e produtos de limpeza. Já o BD é um solvente industrial comercializado e também pode ser encontrado em removedores de esmalte para unhas. A Figura 1 mostra a estrutura química do GHB, GBL e BD⁴.

Duas grandes complicações surgem do uso de GHB. A primeira delas é a facilidade de ocorrer uma overdose,

visto que a diferença entre uma dose para fins recreativos e uma dose capaz de provocar overdose é pequena, considerando ainda que a concentração de GHB em amostras obtidas nas ruas é bastante inexata. A segunda refere-se ao uso prolongado da droga, que pode causar dependência e esta, conseqüentemente, pode levar o indivíduo a um sério quadro de abstinência⁵.

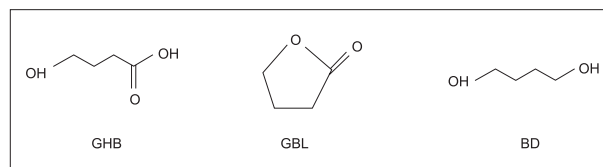


Figura 1. Estrutura química do ácido g-hidróxibutírico (GHB), g-butirolactona (GBL) e 1,4-butanodiol (BD).

Além de causar euforia e sensação de bem-estar, o GHB também é capaz de causar efeitos como amnésia e incoordenação motora. Portanto, indivíduos que usam GHB se tornam presas fáceis de assaltantes e vítimas de estupros. Devido a isto, a droga tem sido também chamada de *rape drug* (droga do estupro). Segundo reportagem da Revista Veja, o GHB é vendido no Brasil em sua forma aquosa, ou menos comumente como um pó, seu aspecto é incolor, não possui cheiro e tem gosto levemente amargo. Por ser consumido sob a forma líquida, começa a fazer efeito em, no máximo, meia hora – contra as duas horas exigidas pelo ecstasy. São adicionados a bebidas geralmente quando a vítima se distrai. No Brasil, este tipo de assalto, acompanhado ou não de violência sexual, é conhecido como “Boa Noite Cinderela”. Assim como em outros países, as denúncias são raras porque as vítimas não querem ser identificadas devido às circunstâncias em que estes fatos costumam ocorrer^{6,7}.

Na União Européia (UE), um estudo recente realizado pelo *European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction* (EMCDDA), em 2008, tratava do consumo emergente do GBL em substituição ao GHB para fins recreativos, em função de o primeiro ser mais facilmente obtido por ser mais barato e não ser objeto de controle internacional. O mesmo vale para o BD, embora nenhum caso de overdose desta substância tenha sido atendida em hospitais e ambulatorios de cidades pertencentes à UE. Os resultados mostraram que o número de casos

de overdoses acidentais relacionadas com o consumo recreativo de GHB/GBL representa uma proporção significativa da totalidade das emergências relacionadas com o consumo de drogas ilícitas, apresentadas em relatórios de serviços hospitalares e ambulatórios. Contudo, não há um estudo sistemático do registro de mortes e emergências não-fatais relacionados com o consumo de GHB e seus precursores⁸.

A primeira notícia destacando o uso de GHB no Brasil foi publicada em dezembro de 2003, pela revista Época. A reportagem apresentava o caso de um indivíduo hospitalizado em função de uma overdose de GHB e ressaltava a facilidade de se encontrar a droga em festas e boates cariocas, a qual tinha sua dose de 3 mL fixada em R\$ 40,00⁹.

O JB Online de agosto de 2008 relata a primeira apreensão de *ecstasy* líquido numa favela do Rio de Janeiro. O jornalista ressalta que a droga vem ganhando cada vez mais espaço nas noites cariocas. Na matéria, a diretora no NEPAD (Núcleo de Estudos e Pesquisas em Atenção ao Uso de Drogas) da UERJ, Maria Thereza de Aquino, afirmou que não havia dependentes químicos com problemas específicos com o GHB até então, entretanto faz um alerta que seria uma questão de tempo devido principalmente ao abaixamento do preço e popularização da droga. Apenas duas apreensões de *ecstasy* líquido tinham sido realizadas no Rio de Janeiro até a publicação da matéria, em 2003 e 2006, ambas com estudantes de classe-média alta¹⁰.

Uma reportagem do Jornal Correio Brasiliense de julho de 2009 destaca o *ecstasy* líquido como uma nova droga disponível em *raves* e boates de Brasília. Consta na reportagem que o preço de uma dose nestes locais gira em torno de R\$50. Um delegado local afirma que ainda não foi possível realizar nenhuma apreensão da droga na cidade¹¹.

Em muitos países, a droga já possui bastante popularidade e o registro de notícias envolvendo o abuso de GHB ou sua utilização para entorpecer vítimas de roubo ou estupro é muito maior. Apenas para fins ilustrativos, em Denver, Estados Unidos, um homem de 33 anos foi preso em junho de 2008 por portar um galão de GHB, que seria posteriormente distribuído. Em Sidney, Austrália, treze indivíduos foram hospitalizados no dia de ano-novo com overdose de GHB¹².

Até o momento, não foi possível encontrar na literatura nenhum levantamento do número de usuários de GHB no Brasil ou no mundo. Entretanto, vale ressaltar que o GHB é uma droga de abuso relativamente nova em relação às outras drogas sintéticas comumente utilizadas como, por exemplo, o *ecstasy*, daí a escassez de informações estatísticas sobre dependentes.

Quanto à legislação brasileira, a Lei Nº 11.343 de 23 de agosto de 2006 institui o Sistema Nacional de Políticas Públicas Sobre Drogas (Sisnad) que, além de outras medidas, define crimes e estabelece normas para repressão à produção não autorizada e ao transporte e tráfico ilícito de drogas. No Artigo 2º desta lei estabelece-se a proibição de drogas em todo território nacional, bem como o plantio, a cultura, colheita e exploração de vegetais e substratos dos quais possam ser extraídas ou produzidas drogas. Por sua vez, os artigos 28º e 33º tratam das circunstâncias consideradas infrações, das medidas a serem tomadas e penalidades.

O artigo 28º dispõe que quem adquirir guardar, tiver em depósito, transportar ou trazer consigo, para consumo pessoal, drogas sem autorização ou em desacordo com determinação legal ou regulamentar será submetido a penas leves, como advertência sobre os efeitos das drogas, prestação de serviços à comunidade ou medida educativa de comparecimento a programa ou curso educativo.

O artigo 33º estabelece reclusão de 5 a 15 anos e pagamento de multa a quem, dentre outras coisas, trazer consigo, fabricar, adquirir, ministrar ou vender drogas sem autorização ou em desacordo com determinação legal ou regulamentar.

O Código de Trânsito Brasileiro (CTB), o qual foi instituído pela Lei 9.503 de 23 de setembro de 1997 e sofreu modificações pela Lei 11.705 de 19 de junho de 2008, estabelece em seus artigos 165 e 276 as circunstâncias consideradas infrações, as medidas a serem tomadas e as penalidades a serem aplicadas, relativas ao uso de álcool e ao uso de outras substâncias psicoativas.

Os artigos 165 e 276 determinam aplicação de multa e suspensão do direito de dirigir por 12 meses, além de retenção do veículo até a apresentação de condutor habilitado e recolhimento do documento de habilitação, aos condutores com qualquer concentração de álcool no sangue ou sob influência de qualquer outra substância psicoativa. A

infração prevista no artigo 165 poderá ser caracterizada pelo agente de trânsito mediante a obtenção de outras provas em direito admitidas, acerca dos notórios sinais de embriaguez, excitação ou torpor apresentados pelo condutor.

ABSORÇÃO E METABOLISMO DO GHB E ANÁLOGOS

Uma vez ingerido oralmente, o GHB é rapidamente absorvido. Em indivíduos normais e saudáveis, a administração de doses orais entre 12,5 mg/kg e 50,0 mg/kg resultam em um intervalo de tempo de pico (tempo necessário para uma concentração de pico) igual a 25 min – 45 min e concentrações de pico de 23 µg/L – 20 µg/L⁵.

A distribuição do GHB ocorre rapidamente e segue o modelo de dois compartimentos (sangue e periféricos). Os níveis sanguíneos iniciais decrescem rapidamente após a redistribuição para os tecidos e órgãos, seguido por um longo período de degradação metabólica. O GHB é um composto lipofílico e estudos *in vitro* indicaram que o composto não se liga a proteínas plasmáticas¹³.

Um esquema da degradação do GHB e seus precursores (BD e GBL) pode ser visto na Figura 2. A degradação do GHB consumido ocorre no tecido cerebral por conversão a semialdeído succínico. Esta última, por sua vez, é catalisada pela enzima GHB desidrogenase e é a etapa lenta do processo. O semialdeído succínico é então finalmente oxidado a succinato e metabolizado pelo Ciclo de Krebs. A curva de decaimento da concentração de GHB no plasma não é linear. Apenas cerca de 2% da dose ingerida é recuperada na urina, portanto pode-se concluir que a eliminação de GHB se dá inteiramente na forma de metabólitos. A meia-vida de eliminação a substância é dose-dependente e está em torno de 20 a 53 min⁵.

O GBL predomina em pH < 4,7 e a conversão completa de GHB em GBL é favorecida em pH < 2. Portanto, na urina ou no suco gástrico as duas formas coexistem, embora no sangue predomine a forma GHB. Quando ingerido, o GBL então passa para corrente sanguínea e é rapidamente hidrolisado a GHB^{5,14}.

O BD é muito mais lipofílico que a molécula de GHB. Em função disto, ele difunde-se mais rapidamente através da barreira sangue-cérebro e os efeitos resultantes de sua ingestão são mais rapidamente observados em relação ao GHB. Entretanto, no sistema nervoso central o BD é rapidamente transformado em GHB pelas

enzimas álcool e aldeído desidrogenase, como mostrado na Figura 2. É importante observar que o BD e o álcool competem pela enzima álcool desidrogenase quando ingeridos concomitantemente, sendo que o álcool possui uma maior afinidade, o que pode levar a uma toxicidade prolongada neste caso¹⁵.

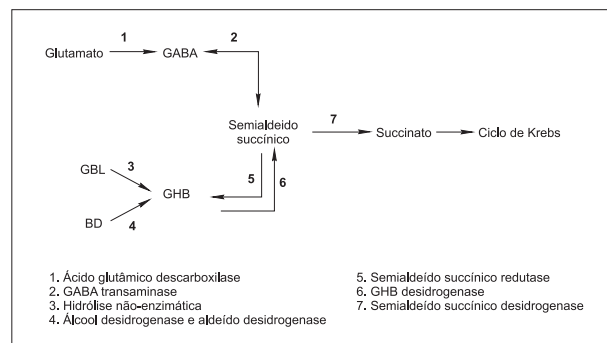


Figura 2. Esquema do metabolismo dos compostos GABA, GHB e BD.

Em geral, os efeitos do GHB variam de pessoa para pessoa e dependem também da dosagem. Ele age rapidamente, 5 a 15 minutos após a ingestão e atinge o máximo de efeito cerca de 40 minutos depois. Nas doses menores, produz sensação de bem estar (euforia), tontura e aumento da autoconfiança. Nas doses mais elevadas predomina o efeito depressor, aparecendo desorientação, ansiedade, confusão, visão turva, alucinações. Pode ocorrer também náusea, vômitos, tremores e dificuldade respiratória. Estes efeitos são potencializados pelo uso concomitante de álcool, como já mencionado, ou outros depressores do SNC (como os ansiolíticos). As Tabelas 1 e 2, retiradas do trabalho de Waszkielewicz e Bojarski¹⁵, resumizam as informações fornecidas acima, relacionando, respectivamente, as doses ingeridas *versus* o efeito obtido e a concentração de GHB no sangue *versus* o estado de consciência.

HISTÓRICO DE METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DE GHB

Na literatura, há metodologias cromatográficas bem estabelecidas para determinação de GHB em matrizes biológicas convencionais, tais como sangue, urina e plasma sanguíneo; abaixo são resenhados alguns artigos mais recentes encontrados na literatura relacionados a estes métodos. Na maioria dos trabalhos disponíveis, a

cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS) é empregada para separação e identificação, embora seja possível encontrar trabalhos que os autores desenvolvem metodologias envolvendo cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC/MS) ou cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS).

Tabela 1. Relação entre dose ingerida e efeitos nos pacientes.

Dose / g	Efeito
Abaixo de 0,7	Euforia, sociabilidade
0,7 – 1,4	Amnésia curta
1,5 – 2,1	Cansaço e sono
2,1 – 3,5	Intensificação dos efeitos anteriores
3,5 – 4,9	Hipnose, hipotonia, fraca analgesia

Tabela 2. Relação entre concentração de GHB no sangue e estado de consciência dos pacientes.

Concentração de GHB no sangue / mg L-1	Estado de consciência
Abaixo de 52	Pacientes acordados
52 – 156	Pacientes mostraram movimentos espontâneos e ocasionalmente abriram os olhos
156 – 260	Pacientes dormiram e reagiram a estímulos de dor
Acima de 260	Pacientes em coma e não reagem a estímulos de dor

Elia^{16,17} investigou o desempenho da CG-MS na detecção de GHB em urina. As amostras eram preparadas através de uma extração solvente-solvente e em seguida eram derivatizadas com N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) + 1% de trimetilclorossilano (TMCS) e injetadas no cromatógrafo. Como padrão interno foi utilizado GHB-d₆. Os resultados mostraram uma curva de calibração linear no intervalo de 0 a 2,0 mg/dL e um índice de recuperação de 80%-85% das amostras controle. Uma amostra real de urina de um caso de estupro apresentou concentração de GHB igual a 15 mg/L quando analisada pelo método desenvolvido. Este foi o primeiro trabalho publicado em que não era necessária a conversão do GHB em GBL em meio fortemente ácido para a detecção.

Elia¹⁷ desenvolveu uma metodologia empregando a técnica GC-MS na determinação de GHB em sangue.

O método utilizava-se de extração solvente-solvente, derivatização com BSTFA (com 1% de TMCS) para injeção no cromatógrafo e GHB-d₆ como padrão interno. O método mostrou-se confiável, com limite de quantificação (LOQ) igual a 0,1 mg/dL e boa precisão.

Villain *et al.*¹⁸ analisaram o nível de GHB em urina e sangue por CG-MS, extraindo o analito e o padrão interno (GHB-d₆) com acetonitrila e derivatizando a mistura com BSTFA + 1% de TMCS. Obtiveram uma curva linear para ambas as matrizes no intervalo de 1 mg/L a 200 mg/L e precisões entre 4% – 11%. Os limites de quantificação e detecção foram, respectivamente, 1 mg/L e 0,1 mg/L para sangue e 1 mg/L e 0,2 mg/L para urina.

Kankaanpää *et al.*³ investigaram o desempenho da técnica GC-MS na determinação de GHB, GBL e BD em urina e sangue. O GHB e o BD eram extraídos de alíquotas de 200 µL de amostra com t-butil-metil-éter, em tubos contendo NaCl, e posteriormente as amostras eram acidificadas e centrifugadas. A fase orgânica era então transferida para outro tubo contendo Na₂SO₄, incubada por 30 minutos, centrifugada e evaporada até a secura sob vácuo. Em seguida, o resíduo era misturado a MSTFA em acetonitrila e injetado no CG-MS. Para o GBL, o passo utilizando o *salting-out* e a derivatização eram omitidos. O método mostrou-se aplicável para análise de GHB e seus análogos, com, por exemplo, desvio padrão relativo e exatidão menores que 15% para o GHB no LOQ (3mg/L), em ambas as matrizes analisadas.

Lenz *et al.*¹⁹ desenvolveram uma metodologia utilizando SPDE (*solid-phase dynamic extraction*) combinada com CG-MS para determinar GHB em soro e urina. O processo de extração foi minuciosamente estudado e o GHB era convertido em meio fortemente ácido a GBL antes de ser injetado no equipamento. O método mostrou-se preciso e exato, com valores de exatidão (bias) e precisão intra-dia e inter-dias menores que 5% para ambas as matrizes. Os limites de detecção obtidos (LOD) foram 0,16 µg/mL para soro e 0,17 µg/mL para urina.

Wood *et al.*²⁰ determinaram o nível de GHB, GBL e BD em urina utilizando a técnica LC-MS/MS. O método é rápido, leva cerca de 12 minutos, pois envolve apenas uma simples diluição das amostras de urina. A separação foi conduzida em uma coluna dC₁₈ e a mistura foi eluída com uma mistura de ácido fórmico e metanol. O LOQ obtido foi igual a 1 mg/mL para todos os analitos. O

processo, após validado, foi aplicado para amostras reais.

Kauffmann e Alt²¹ descreveram uma metodologia utilizando LC-MS para determinação de GHB em urina e soro. Antes da injeção no LC-MS, a molécula era convertida em seu derivado n-butil-éster. A separação foi realizada em fase-reversa com uma coluna C₁₈ de 2,1 mm x 30 mm e tamanho de partícula igual a 3,5 µm. A corrida levou cerca de 6 minutos e o método mostrou-se exato e preciso, com valores de precisão inter-dias e intra-dias e exatidão (bias) menores que 5% para maioria dos casos.

Zacharis *et al.*²² desenvolveram um novo método para determinar GHB em saliva e fluido cerebrospinal (CSF) através de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência (HPLC-FLD). Para isto, o GHB era derivatizado com 4-bromoetil-7-metóxi cumarina, na presença de um éter de coroa como catalisador, para produzir um derivado fluorescente. Utilizaram para separação uma coluna analítica C18 de dimensões 250 mm x 4 mm (tamanho de partícula 5 µm) e eluição com gradiente utilizando metanol e tampão fosfato pH 3 como solventes. Os LOD obtidos foram iguais a 3×10^{-7} e 2×10^{-7} M em saliva e CSF, respectivamente, enquanto o LOQ foi igual a 1×10^{-6} para ambas matrizes.

Embora seja possível encontrar um número apreciável de trabalhos na literatura envolvendo o desenvolvimento de metodologias na detecção de GHB e seus análogos em matrizes biológicas convencionais, há uma escassez apreciável de trabalhos envolvendo a determinação destes compostos em bebidas alcoólicas e não-alcoólicas, tais como energéticos e refrigerantes. Também não há trabalhos relatando a análise de amostras apreendidas pelas autoridades para determinar as concentrações de GHB, GBL e BD presentes.

Mercer *et al.*²³ descreveram uma metodologia utilizando CG-MS para determinar GHB e alguns de seus precursores, como GBL e g-hidróxivalerato (GVL) em diversas matrizes, tais como água, suco, refrigerante e vodka. Antes de serem injetadas no cromatógrafo, as amostras foram derivatizadas com BSTFA + 1% TMCS. Os resultados obtidos com a metodologia utilizando CG-MS foram comparados com injeções diretas de soluções aquosas dos analitos em um HPLC-UV (coluna C18 de dimensões 3,9 mm x 300 mm, recheio constituído por partículas de 10 µm e fase móvel 20:80 metanol:10

mM tampão fosfato dibásico). Para as soluções aquosas obtiveram LOD iguais a 1 pg/mL utilizando a técnica CG-MS e 0,05 µg/mL para as injeções diretas no HPLC-UV. Com o intuito de melhorar os resultados obtidos no HPLC-UV, os autores tentaram conduzir uma extração líquido-líquido (utilizando 5 mL de clorofórmio e 1 mL de amostra) antes da injeção, entretanto houve um decréscimo no LOD (para 100 µg/mL) e pouca reprodutibilidade.

No Brasil o número de apreensões de *ecstasy* líquido vem aumentando além dos crimes utilizando essa droga por isso seria de interesse o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação de GHB e seus análogos em amostras apreendidas pela polícia e também auxiliar no diagnóstico de intoxicações e/ou overdoses em virtude do uso dessa substância. Atualmente em nosso laboratório na Universidade Federal do ABC (www.ufabc.edu.br) estamos realizando esse trabalho. Os resultados obtidos serão publicados futuramente.

Conclusão

No Brasil não existe metodologia padronizada por nenhum órgão de vigilância e/ou controle brasileiro (Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Secretaria Nacional Antidrogas, Instituto de Criminalística de São Paulo) para a análise de GHB e seus análogos em amostras apreendidas e/ou bebidas comercializadas em bares e casas noturnas. Além disso, o conhecimento da composição das amostras de GHB ilegalmente comercializados é importante para fornecer subsídios na caracterização da droga ilícita, na prevenção do seu abuso, nas investigações sobre o tráfico e no diagnóstico clínico de uma intoxicação aguda ou overdose.

No momento estamos desenvolvendo uma metodologia utilizando a cromatografia líquida de alto desempenho utilizando-se detecção UVvis para a determinação de GHB e seus análogos em diferentes amostras. Os resultados iniciais obtidos mostram que a determinação de GHB pode ser feita utilizando coluna C8 (octil-silica) e fase móvel 100% metanol com injeção direta sem a necessidade de pré-tratamento de amostra.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal do ABC pelo apoio financeiro para a realização do presente trabalho.

Referencias bibliograficas

1. Abanades, S.; Farré, M.; Segura, M.; Pichini, S.; Baral, D.; Padifici, R.; Pellegrini, M.; Fonseca, F.; Langohr, K.; De La Torre, R.; Ann. N. Y. Acad. Sci. **2006**, 1074: 559.
2. Wong, C. G. T.; Chan, K. F. Y.; Gibson, K. M.; Snead Iii, O. C.; Toxic. Rev. **2004**, 23, 3,.
3. Kankanpää, A.; Liukkonen, R.; Ariniemi, K.; Forensic Sci. Int. **2007**, 170, 133.
4. Lora-Tamayo, C.; Tena, T.; Rodríguez, A.; Sancho, J. R.; Molina, E.; Forensic Sci. Int. **2003**, 133, 256.
5. Drasbek, K. R.; Christensen, J.; Jensen, K.; Acta Neurol. Scand. **2006**, 114, 145.
6. Schwartz, R. H.; Milteer, R.; Lebeau, M.; South. Med. J. **2000**, 93(6), 558.
7. Neiva, P. B.; Ecstasy pra beber. Disponível em: http://veja.abril.com.br/050602/p_099.html. Acessado ago. **2009**.
8. EMCDDA; GHB and its precursor GBL: an emerging trend case study. Disponível em: <http://www.emcdda.europa.eu/publications/thematic-papers/ghb>. Acessado em ago. **2009**.
9. Martins, E.; Barbi, D.; Embalos de verão: depois do ecstasy, nova safra das perigosas drogas sintéticas invade as noites eletrônicas. Disponível em: <http://revistaepoca.globo.com/Revista/Epoca/0,EDG61761-6014,00-EMBALOS+DE+VERAO.html>. Acessado em ago. **2009**.
10. Sáles, F.; CV disputa domínio sobre ecstasy. Disponível em: <http://jbonline.terra.com.br/extra/2008/08/16/e160829217.html>. Acessado em ago. **2009**.
11. Klingl, E.; GHB substitui ecstasy em festas. Disponível em: <http://www.correiobraziliense.com.br/app/noticia182/2009/07/27/cidades,i=129855/GHB+SUBSTITUI+ECSTASY+EM+FESTAS.shtml>. Acessado em ago. **2009**.
12. Masters, C.; GHB putting teens in hospital. Disponível em: <http://www.dailytelegraph.com.au/news/nsw-act/ghb-putting-teens-in-hospital/story-e6freuzi-1111115251548>. Acessado em ago. **2009**.
13. Gonzalez, A.; Nutt, D. J.; J. Psychopharmacol. **2005**, 19(2), 195.
14. Karch, S. B.; Stephens, B. G.; Nazareno, G. V.; Am. J. Forensic Med. Pathol., **2001**, 22(3), 266.
15. Waszkielewicz, A.; Bojarski, J.; Pol. J. Pharmacol. **2004**, 56, 43.
16. Elia, A. A.; Forensic Sci. Int. **2000**, 109, 183.
17. Elia, A. A.; Forensic Sci. Int. **2001**, 122, 43.
18. Villain, M.; Cirimele, V.; Ludes, B.; Kintz, P.; J. Chromatogr. B **2003**, 792, 83.
19. Lenz, D.; Kröner, L.; Rothschild, M. A.; J. Chromatogr. A **2009**, 1216, 4090.
20. Wood, M.; Laloup, M.; Samyn, N.; Morris, M. R.; Bruijn, E. A.; Maes, R. A.; Young, M. S.; Maes, V.; De Boeck, G.; J. Chromatogr. A **2004**, 1056, 83.
21. Kauffmann, E.; Alt, A.; Forensic Sci. Int. **2007**, 168, 133.
22. Zacharis, C. K.; Raikos, N.; Giouvalakis, N.; Tsoukali-Papadopoulou, H.; Theodoridis, G. A.; Talanta **2008**, 75, 356.
23. Mercer, J. W.; Oldfield, L. S.; Hoffman, K. N.; Shakleya, D. M.; Bell, S. C.; Forensic Sci. Int. **2007**, 52(2), 383.

Elizabete C. Lima^{1*} & Diogo L. Silva¹.

¹Universidade Federal do ABC, rua Santa Adélia, 166 Bl. B Lab. 204, Santo André, São Paulo, Cep 09219-170

*e-mail: elizabete.lima@ufabc.edu.br

Estabilidade Sensorial e Aceitação de Noz Macadâmia Submetida à Secagem com Microondas

Flávio A. Silva, Maria A. B. Gonçalves, Guilherme J. Maximo,
Manoel S. S. Júnior, Márcio Caliar, Clarissa Damiani, Antonio M.
Junior & Reinaldo G. Nogueira

O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto sensorial global do processo de secagem por microondas e ar quente em amêndoa da noz macadâmia, comparativamente ao método convencional de secagem, e testar a aceitação do produto. Realizaram-se testes discriminativos a cada trinta dias e testes de aceitação a cada noventa dias a partir da secagem do produto, utilizando sete amostras de amêndoas de noz macadâmia secas em microondas e uma amostra seca convencionalmente. Os testes foram conduzidos durante seis meses de armazenamento. Pelo estudo da estabilidade sensorial verificou-se que as amostras secas com microondas não apresentaram diferenças significativas durante o período considerado.

Palavras-chave: *macadâmia, análise sensorial, secagem.*

The present work aimed at evaluating the overall sensory impact of the microwave assisted hot air drying on the kernels of macadamia as compared to the conventional method of drying, and studying the overall acceptance of the product. A number of discriminative tests were accomplished at every thirty days as well as one acceptance test at every ninety days, starting from the product drying, by using seven kernel samples of the macadamia nuts dried by the microwave and one kernel sample of the conventionally dried. The tests were carried out along the six-month storage period. The study of the sensory stability allowed to verify that the samples obtained from the microwave assisted hot air drying process did not show any significant difference under overall terms, during the considered period.

Keywords: *macadamia, sensory analysis, drying.*

Introdução

A *Macadamia integrifolia* também é conhecida como *macadamia nut*, *smooth-shell macadamia-nut*, *Queensland nut*, *bush nut*, *met cak* e *bauple nut*¹. Toledo Piza² descreve que o fruto da macadâmia possui uma capa externa de consistência carnosa e de cor verde, cujo nome técnico é pericarpo, usualmente chamado de carpelo. Envolvida pelo carpelo encontra-se a noz em casca, cuja casca ou concha apresenta uma coloração marrom brilhante e, no interior da noz, está a amêndoa de cor creme. A amêndoa é rica em óleos mono insaturados, que são disputados pela indústria de cosméticos na composição de hidratantes e por laboratórios farmacêuticos como redutor dos níveis de colesterol. O óleo pode ser ainda utilizado para cozinhar ou para temperar saladas. A macadâmia tem sido muito consumida como aperitivo quando salgada e torrada, acreditando-se que mais da metade da produção mundial acabe torrada³.

Como todas as nozes, a amêndoa contém alta quantidade de óleo. Mason e Wills⁴ relataram que a quantidade de óleo da *Macadamia integrifolia* varia entre 66,3 e 81,2%, com umidades entre 1 e 1,5% b.s., dependendo da variedade, da natureza, das práticas de cultivo, etc.

Toledo Piza³ relata que aqui no Brasil e em outros países, a secagem da noz macadâmia é feita em silos secadores com sistema automático de controle de temperatura e dura até seis dias, ocorrendo da seguinte forma: nos primeiros dois dias a temperatura é de 40°C, é elevada e mantida a 50°C por mais dois dias, e nos últimos dois dias é elevada e mantida a 60°C, até que a umidade da amêndoa esteja em torno de 1,5% b.s. Este mesmo autor afirma que, quando a noz macadâmia chega inicialmente à indústria processadora, a sua umidade está em torno de 8-12% (b.s.).

A energia de microondas é uma fonte ímpar de energia porque ela cria calor dentro dos materiais processados. Esta propriedade resulta em tempos de processamento mais curtos, maior rendimento do produto final e usualmente em uma qualidade superior que a encontrada com técnicas convencionais de processamento⁵. Berteli e Marsaioli⁶ relataram que o tempo de secagem de macarrão curto seco mediante a

combinação de ar quente e microondas foi treze vezes menor quando comparado com o processo convencional de secagem. Foi também testado, por Silva e Marsaioli⁷, o uso de energia de microondas combinada com ar quente na secagem de amêndoas de castanha do Brasil, onde os tempos de secagens obtidos foram bem menores, em relação ao tempo gasto na secagem convencional, tendo-se conseguido manter a preservação do produto final por até seis meses. Já Marsaioli *et al.*⁸ concluíram que o uso de microondas e ar quente na secagem de café cereja descascado promoveu uma redução substancial no tempo de secagem e um melhor controle dos parâmetros do processo, tais como a uniformidade e a estrutura dos grãos, levando a uma qualidade superior.

A avaliação sensorial dos alimentos pode ser realizada por métodos descritivos, discriminativos e por métodos afetivos. Os métodos discriminativos determinam se há diferenças sensoriais entre amostras que possuem formulações diferentes, foram processadas em diferentes lotes, foram armazenadas em condições distintas, entre outras finalidades, podendo determinar o grau da referida diferença. Os métodos afetivos avaliam a preferência e/ou aceitação de um produto pelo mercado consumidor e pode ser feita quanto ao produto de forma global ou sobre certas características do produto como cor, textura, brilho, sabor, e outros atributos⁹.

Chong & Ong¹⁰ descreveram que, de um modo geral, para a maioria dos óleos e gorduras grande parte da deterioração pode estar relacionada especialmente à do tipo oxidativa e hidrolítica, sendo que ambas contribuem para o sabor e aroma residual de ranço. Para Desrosier e Desrosier¹¹ a rancificação é um importante problema em alimentos que sofreram secagem, sendo que a oxidação é mais intensa sob altas temperaturas quando comparadas à de temperaturas baixas. Caramelização, descoloração, perda na textura, na forma física e de aroma são ainda algumas das influências da secagem em alimentos.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar o impacto sensorial global do processo de secagem por microondas e ar quente em amêndoa da noz macadâmia (*Macadamia integrifolia* Maiden & Betcher), comparativamente ao método convencional de secagem (ar quente), bem como testar a aceitação do produto junto ao mercado consumidor.

MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria prima utilizada para a secagem com microondas e ar quente foi a noz macadâmia (*Macadamia integrifolia* Maiden & Betche), descarpelada, com umidade em torno de 10 % (b.s.), que foi fornecida pela Queen Nut Macadâmia, sediada em Dois Córregos-SP. A mesma empresa também forneceu amêndoas secas convencionalmente, com umidade em torno de 1,5 % (b.s.), observando-se que ambas as amostras foram do mesmo lote de produção. O método utilizado na determinação de umidade das amostras de amêndoa de noz macadâmia foi o de nº 92540 – Umidades em Nozes e Produtos de Nozes¹².

Foram realizados sete ensaios de secagem com aplicação de energia de microondas e ar quente, variando a temperatura do ar de secagem e a temperatura de ajuste *set point* seguindo a metodologia do planejamento experimental¹³. Os ensaios foram realizados em um forno de microondas adaptado por Silva *et al.*¹⁴ (Figura 1).

Após a secagem da noz macadâmia em casca, as amêndoas foram extraídas e embaladas a vácuo em sacos transparentes [composto de NYLON/polietileno de baixa densidade (PEBD)] e armazenadas durante seis meses em prateleiras em condições ambientes (temperatura em torno de $25 \pm 3^\circ\text{C}$). As amêndoas obtidas da noz macadâmia seca convencionalmente foram embaladas e armazenadas da mesma forma. As amêndoas secas com aplicação de energia de microondas e ar quente foram codificadas como: MW1, MW2, MW3, MW4, MW5, MW6 e MW7, sendo o código CVL atribuído à amostra seca convencionalmente.

A Tabela 1 traz as condições dos tratamentos das

amostras submetidas à secagem com aplicação de energia de microondas e ar quente, realizados no forno de microondas adaptado. A massa inicial da noz foi fixada em 0,9 kg durante todos os ensaios, a potência de microondas utilizada nos ensaios foi de 300 W e a vazão do ar de entrada e a velocidade do ar foram fixadas em $2,8 \text{ m}^3/\text{min}$ e $1,0 \text{ m/s}$, respectivamente. Os processos de secagem foram conduzidos até a umidade das nozes-em-casca atingir um valor próximo de 3,7% b.s., ou seja, até as amêndoas alcançarem umidade em torno de 1,5% b.s.

Os testes de aceitação com a amostra seca convencionalmente e com as sete amostras geradas pelos diferentes tratamentos com microondas foram realizados logo após estas últimas secagens (tempo inicial), e após 90 e 180 dias de armazenamento. Participaram de todas as análises trinta provadores, entre alunos e funcionários da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas (FEA/UNICAMP), como consumidores de noz macadâmia, em duas sessões de análise, sendo que em cada sessão foram avaliadas quatro amostras por provador. As mesmas eram apresentadas de forma monádica e para a avaliação os consumidores utilizaram escalas de nove pontos, cujo modelo pode ser visualizado através da Figura 2. As amostras foram avaliadas em sua aceitação quanto à aparência, crocância e modo geral. Os dados do teste de aceitação foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de média Tukey a $p \leq 0,05$.

A estabilidade sensorial das amostras de cada um dos sete tratamentos com aplicação de microondas, durante o armazenamento, foi avaliada através do teste de diferença

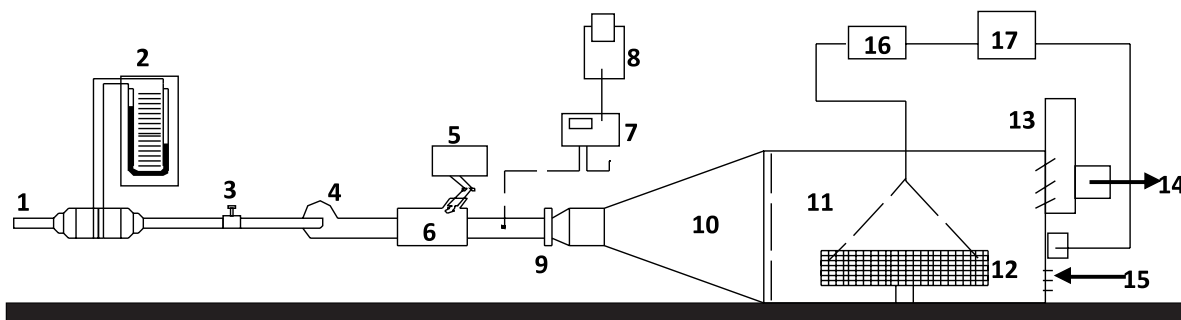


Figura 1. Adaptação de forno de microondas doméstico: (1) entrada de ar; (2) manômetro; (3) válvula; (4) ventilador; (5) controlador de temperatura; (6) aquecedor elétrico; (7) indicador de temperatura; (8) registrador de temperatura; (9) conector rápido; (10) difusor de ar; (11) cavidade de microondas; (12) cesto de produto; (13) janela de exaustão; (14); saída de ar; (15) ar de resfriamento do gerador de microondas; (16) sensoriamento infravermelho; (17) temperatura de ajuste *set point* do controlador para chavear o sistema liga/desliga do magnetron.

Tabela 1. Condições dos tratamentos das amostras submetidas à secagem por microondas

Amostra	DP	RH ar	Temperaturas (° C)			Umidade da Noz (%b.s.)			tempo
	(W/g)	(%)	Ar	Ajuste	Produto	Inicial	Final	Amêndoa	(min)
MW1	0,349	58,70	58 ± 0,5	64	56 – 61	10,19	3,79	1,51	330
MW2	0,348	59,60	62 ± 0,5	64	57 – 61	9,80	3,72	1,50	330
MW3	0,349	57,00	58 ± 0,5	68	60 – 65	9,98	3,70	1,49	270
MW4	0,349	58,50	62 ± 0,5	68	60 – 55,5	10,19	3,75	1,52	270
MW5	0,349	58,70	60 ± 0,5	66	58 – 63	9,80	3,73	1,52	300
MW6	0,349	56,90	60 ± 0,5	66	59 – 63	9,98	3,74	1,54	300
MW7	0,349	60,30	60 ± 0,5	66	58 – 63	10,19	3,78	1,55	300

DP = densidade de potência, RH ar = umidade relativa do ar de entrada.

do controle. A amostra controle (ou padrão) foi àquela seca convencionalmente (CVL), que foi submetida às mesmas condições de estocagem das sete primeiras amostras. Assim, a cada 30 dias, as sete amostras foram avaliadas comparativamente à de controle mediante a escala estruturada de nove pontos. Participaram de todas as análises vinte indivíduos, entre alunos e funcionários da FEA/UNICAMP. A cada sessão eram apresentadas quatro a cinco amostras ao provador, junto com uma amostra padrão especificada com a letra P. Os provadores compararam as sete amostras submetidas a microondas com a amostra controle em duas sessões, sendo que o número máximo de amostras testadas em cada sessão era de cinco. Os dados obtidos por este teste foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e o teste de médias de Dunnet¹⁵.

de armazenagem. Aos 180 dias, as amostras MW2 e MW5 apresentaram diferença estatística (a $p \leq 0,05$) quanto ao atributo crocância, sendo a amostra MW2 a que apresentou maior aceitação neste atributo. Quanto aos demais atributos as amostras não apresentaram diferenças (a $p \leq 0,05$).

Pelos resultados obtidos da aceitação sensorial durante todo o armazenamento pode-se observar que, para os atributos aparência e modo geral, a aceitação permanece praticamente constante durante todo o período de estudo (seis meses de armazenamento) para todas as amostras secas com microondas/ar quente e para o produto seco convencionalmente. Esta observação pode ser realizada tanto para as médias obtidas para todos os atributos e meses, quanto para a porcentagem de aceitação. Em todo o período, as médias se mantiveram acima de 6 em todos os atributos, o que na escala utilizada representa aceitação acima de “gostei ligeiramente” e a porcentagem de aceitação, consumidores que gostaram das amostras em algum grau, ficou acima de 60% para a aparência e de 75% para avaliação de modo geral. Quanto à crocância, há ligeira queda de aceitação somente para a amostra MW5. A porcentagem de aceitação para este atributo se mantém acima de 80%.

A Tabela 3 apresenta a análise estatística da aceitação das amostras entre os tempos de armazenamento ($p \leq 0,05$) e revela que apenas quanto ao atributo crocância houve queda na aceitação das amostras MW3 e MW5, embora entre as amostras os provadores não identificaram diferenças quanto à crocância da amostra MW3. As demais amostras e atributos não apresentaram queda da

1. Você está recebendo uma amostra codificada de amêndoa de NOZ MACADAMIA. Avalie a APARÊNCIA da mesma. Na escala, indique o quanto você gostou ou desgostou da APARÊNCIA da amostra.

☐ gostei extremamente
☐ gostei muito
☐ gostei moderadamente
☐ gostei ligeiramente
☐ nem gostei/nem desgostei
☐ desgostei ligeiramente
☐ desgostei moderadamente
☐ desgostei muito
☐ desgostei extremamente

2. Comente o que você mais gostou e menos gostou na APARÊNCIA da amostra.

+ Gostou: _____

- Gostou: _____

Figura 2. Modelo de escala utilizada no teste de aceitação.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos através do Teste de Aceitação (Tabela 2) demonstraram que as médias das amostras não apresentaram diferenças estatísticas (a $p \leq 0,05$) em todos os atributos, no tempo inicial e aos 90 dias

aceitação, resultado extremamente favorável.

Os resultados obtidos do Estudo da Estabilidade Sensorial (Tabela 4) demonstram que as amostras submetidas à secagem com microondas não apresentaram diferença significativa ($\alpha \leq 0,05$) da amostra seca convencionalmente (amostra controle) em nenhum tempo de armazenamento em termos sensoriais globais.

Pelo teste discriminativo proposto, pode-se observar que, em termos globais, foi obtido da secagem com microondas/ar quente um produto semelhante àquele submetido ao processo convencional. Isso revela que, de acordo com o estudo sensorial realizado, em termos globais é possível a utilização das microondas no processo de secagem da noz macadâmia, etapa fundamental durante o seu processamento.

Para todos os ensaios sensoriais, as variáveis de tratamento estudadas, temperatura de ar de secagem e de ajuste não proporcionaram impactos sensoriais significativos e diferenciados entre as amostras de amêndoa de noz macadâmia secas com aplicação de microondas.

O estudo da estabilidade sensorial, através da

realização dos testes de diferença do controle a cada 30 dias após o início do armazenamento sugere que as variáveis de temperatura do processo de secagem com microondas não provocaram alterações sensoriais globais significativas para diferir da amostra seca convencionalmente (padrão/controle-CVL) em nenhum período do armazenamento.

Quanto aos atributos avaliados (aparência, crocância e modo geral) pelo estudo de aceitação do mercado consumidor, as amêndoas secas com microondas também não diferiram das secas convencionalmente em nenhum período do armazenamento.

Por fim, também entre as amostras secas com aplicação de microondas e ar quente, não foi observada nenhuma condição de tratamento da secagem que proporcionasse uma aceitação diferenciada junto ao consumidor do produto.

De acordo com o estudo sensorial realizado, o processo de secagem de noz macadâmia é viável e proporciona produto com características sensoriais gerais semelhantes às do produto seco pelo método convencional.

Tabela 2. Médias obtidas no teste de aceitação sensorial

Armazenamento	Atributo	Amostra							
(Dias)		CVL	MW1	MW2	MW3	MW4	MW5	MW6	MW7
0	Aparência	6,67a	6,67a	6,17a	6,43a	6,83a	6,60a	6,73a	6,43a
	% Aceitação	76,7	80,0	66,7	73,3	76,7	73,3	83,3	70,0
	Crocância	7,93a	7,40a	7,37a	7,93a	7,50a	7,53a	7,53a	7,67a
	% Aceitação	90,0	93,3	86,7	93,3	93,3	93,3	93,3	90,0
	Modo Geral	7,27a	7,23a	7,27a	7,13a	7,33a	7,03a	7,13a	7,17a
	% Aceitação	93,3	83,3	93,3	86,7	86,7	83,3	86,7	83,3
90	Aparência	7,30a	6,63a	6,70a	6,83a	6,43a	6,77a	7,10a	7,07a
	% Aceitação	93,3	76,7	76,7	76,7	73,3	76,7	86,7	83,3
	Crocância	7,30a	7,10a	7,57a	7,33a	7,13a	7,80a	7,60a	7,37a
	% Aceitação	83,3	90,0	96,7	86,7	83,3	93,3	90,0	86,7
	Modo Geral	7,27a	7,00a	6,77a	7,23a	7,27a	7,43a	7,47a	7,13a
	% Aceitação	93,3	86,7	86,7	86,7	90,0	86,7	96,7	86,7
180	Aparência	7,03a	6,13a	6,57a	6,70a	6,33a	6,03a	6,83a	6,33a
	% Aceitação	80,0	66,7	63,3	80,0	70,0	66,7	76,7	70,0
	Crocância	7,73ab	7,37ab	7,87a	6,90ab	7,37ab	6,77b	7,30ab	7,47ab
	% Aceitação	93,3	93,3	100,0	83,3	90,0	80,0	90,0	86,7
	Modo Geral	7,00a	7,10a	7,23a	6,90a	7,07a	6,60a	7,00a	7,13a
	% Aceitação	86,7	90,0	90,0	86,7	83,3	76,7	83,3	86,7

Tabela 3. Análise estatística da aceitação das amostras entre os tempos de armazenamento ($p \leq 0,05$)

Atributo Amostra / Tempo	Aparência			Crocância			Modo Geral		
	0	90	180	0	90	180	0	90	180
CVL	6,67 ^a	7,30 ^a	7,03 ^a	7,93 ^a	7,30 ^a	7,73 ^a	7,27 ^a	7,27 ^a	7,00 ^a
MW1	6,67 ^a	6,63 ^a	6,13 ^a	7,40 ^a	7,10 ^a	7,37 ^a	7,23 ^a	7,00 ^a	7,10 ^a
MW2	6,17 ^a	6,70 ^a	6,57 ^a	7,37 ^a	7,57 ^a	7,87 ^a	7,27 ^a	6,77 ^a	7,23 ^a
MW3	6,43 ^a	6,83 ^a	6,70 ^a	7,93 ^a	7,33 ^{ab}	6,90 ^b	7,13 ^a	7,23 ^a	6,90 ^a
MW4	6,83 ^a	6,43 ^a	6,33 ^a	7,50 ^a	7,13 ^a	7,37 ^a	7,33 ^a	7,27 ^a	7,07 ^a
MW5	6,60 ^a	6,77 ^a	6,03 ^a	7,53 ^{ab}	7,80 ^a	6,77 ^b	7,03 ^a	7,43 ^a	6,60 ^a
MW6	6,73 ^a	7,10 ^a	6,83 ^a	7,53 ^a	7,60 ^a	7,30 ^a	7,13 ^a	7,47 ^a	7,00 ^a
MW7	6,43 ^a	7,07 ^a	6,33 ^a	7,67 ^a	7,37 ^a	7,47 ^a	7,17 ^a	7,13 ^a	7,13 ^a

Tabela 4. Resultados obtidos no teste de diferença do controle

Armazenamento (Dias)	Sessão	Amostra							
		CVL	MW1	MW2	MW3	MW4	MW5	MW6	MW7
30	1º	2,85a	3,35a	2,45a	4,15a	-	-	-	-
	2º	2,80a	-	-	-	3,15a	3,75a	3,20a	2,80a
60	1º	2,60a	3,00a	2,75a	2,75a	-	-	-	-
	2º	1,90a	-	-	-	2,20a	2,25a	2,65a	2,10a
90	1º	2,35a	3,60a	3,10a	3,50a	-	-	-	-
	2º	2,70a	-	-	-	2,85a	2,20a	2,00a	3,05a
120	1º	3,30a	2,85a	2,70a	2,60a	-	-	-	-
	2º	2,40a	-	-	-	2,25a	3,25a	2,40a	2,70a
150	1º	2,50a	2,95a	3,15a	3,45a	-	-	-	-
	2º	3,25a	-	-	-	2,00a	2,30a	3,15a	2,95a

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes, Brasília, DF, Brasil.

Referências

- Dierberger, J. E.; Netto, L. M.; Noz macadamia – uma nova opção para a fruticultura brasileira, Nobel: São Paulo, **1985**.
- Toledo Piza, J. A. N.; Macadâmia: tecnologia de produção e comercialização, DFZ/UESB: Vitória da Conquista, **1991**.
- Toledo Piza, P. L. B. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Brasil, **2000**.
- Mason, R. L.; Wills, R. B. H.; Food Australia **2000**, 52(9), 416.
- Decareau, R. V.; Peterson, R. A.; Microwave processing and engineering, Wiley: New York, **1986**.
- Berteli, M. N.; Marsaioli, A. Jr.; Journal of Food Engineering **2005**, 68, 175.
- Silva, F. A.; Marsaioli, A. Jr.; B. CEPPEA **2004**, 22(2), 387.
- Marsaioli, A. Jr.; Cunha, M. L.; Canto, M. W.; Ciência e Tecnologia de Alimentos **2003**, 23(3).
- Stone, H.; Sidel, J. L.; Sensory evaluation practices. Academic Press: New York, **1993**.
- Chong, C.L.; Ong, A. S. H. In: Seow, C.C.; Food Preservation by Moisture Control, Elsevier Applied Science: Malaysia, **1988**.
- Desrosier, N.W.; Desrosier, J. N.; The technology of Food

Preservation, 4th ed., AVI Publishing Company, **1977**.

12. AOAC - Nuts and Nut Products. Em Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemist's. 16 ed. Gaithersburg: AOAC, **1997**.
13. Barros Neto, B; Scarmino, I. S.; Bruns, R. E.; Planejamento e otimização de experimentos, Ed. Unicamp: Campinas, **1996**.
14. Silva, F. A.; Marsaioli, A. Jr., Maximo, G. J.; Silva, M. A. A. P.; Gonçalves, L. A. G.; Journal of Food Engineering, **2006**, 77(3), 550.
15. O'Mahony, M.; Sensory Evaluation of Foods – Statistical Methods and Procedures, Marcel Dekker Inc., **1986**.

Flávio A. Silva^{*1}, Maria A. B. Gonçalves¹, Guilherme J. Maximo², Manoel S. S. Júnior¹, Márcio Caliarí¹, Clarissa Damiani¹, Antonio M. Junior² & Reinaldo G. Nogueira³.

¹Universidade Federal de Goiás – Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos – Campus Samambaia – Rodovia Goiânia / Nova Veneza, Km 0 – Caixa Postal 131 – CEP 74001-970 – Goiânia – GO.

²Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Campinas – SP.

³Universidade Federal de Goiás – Escola de Engenharia Elétrica e de Computação – Av. Universitária, nº 1488 – Quadra 86 – Bloco A – 3º piso – CEP 74605-010 – Setor Universitário – Goiânia – GO.

*e-mail: flaviocamp@gmail.com.

Aguardente de Cajuzinho do Cerrado: Produção e Análises Físicas e Químicas

Maria A. B. Gonçalves, Wagner R. Carvalho, Clarissa Damiani,
Flávio A. Silva, Márcio Caliari, Yasmini P. A. Silva, Lara K. R.
Estevam, Juliana F. Migotto & Nathalia S. R. Mendes

O objetivo deste trabalho foi produzir aguardente de cajuzinho do cerrado e avaliar suas características físicas e químicas. A aguardente obtida foi analisada quanto ao grau alcoólico, densidade, pH, extrato seco, acidez volátil, acidez total titulável, acidez fixa e a quantidade de antioxidantes e compostos fenólicos. A aguardente apresentou compostos antioxidantes nos extratos alcoólicos, oriundos do fruto *in natura*, melhorando a qualidade nutricional da mesma. Os resultados encontrados ficaram dentro dos parâmetros exigidos pela legislação brasileira e permitem concluir que o cajuzinho do cerrado apresenta potencial para ser utilizado como matéria-prima para produção de aguardente de qualidade.

Palavras-chave: *aguardente, Anacardium othonianum Rizzini, antioxidante.*

The objective of this work was to produce a “cajuzinho do cerrado” spiriti and to assess their physical and chemical characteristics in terms of alcohol content, density, pH, solids, volatile acidity, total acidity, fixed acidity and the amount of antioxidant and phenolic compounds. The spiriti showed antioxidant compounds in alcoholic extracts, which were obtained from the fresh fruit, suggesting an improved nutritional quality of the beverage. The results were within the parameters required by Brazilian law, allowing to conclude that the “cajuzinho do cerrado” fruit has a potential application as substrate for the production of an improved quality spiriti.

Keywords: *spiriti, Anacardium othonianum Rizzini, antioxidant.*

Introdução

As fruteiras nativas ocupam lugar de destaque no ecossistema do cerrado e seus frutos são comercializados em feiras e com grande aceitação popular. Esses frutos apresentam sabores *sui generis* e elevados teores de açúcares, proteínas, vitaminas e sais minerais, e podem ser consumidos *in natura* ou na forma de sucos, licores, sorvetes e geléias, por exemplo. Hoje existem mais de 58 espécies de frutas nativas do cerrado, conhecidas e utilizadas pela população¹ e, dentre elas, destaca-se o caju do cerrado (*Anacardium othonianum* Rizzini). A parte carnosa do caju, que é o pseudofruto ou pedúnculo, é muito apreciada no Brasil para consumo *in natura* ou processado (bebidas, doces, sorvetes e pratos salgados) pelo sabor especial e pelo alto valor nutritivo, relacionado, principalmente, ao elevado teor de vitamina C. A rápida deterioração do pedúnculo de caju é um problema que exige grande atenção, visando alternativas de aproveitamento no campo e na indústria².

A produção anual do caju no Brasil é cerca de um milhão de toneladas, sendo a região nordeste responsável por, aproximadamente, 99% desta produção. Entretanto, 85% da produção é desperdiçada, uma vez que o interesse comercial desta fruta está na industrialização da castanha para produção de óleos e castanha comestível, principalmente para exportação³.

A utilização do pedúnculo de caju para produção de fermentado (vinho), vinagre e destilado do fermentado (aguardente), entre outros, é uma forma de reduzir este desperdício, aproveitando a parte succulenta e fazendo com que a cultura de caju seja mais valorizada, gerando emprego e renda para os produtores do fruto.

O cajueiro é uma planta rústica, típica de regiões de clima tropical. Na Amazônia tropical, as árvores apresentam porte bastante elevado; nos estados do nordeste brasileiro, a principal espécie de ocorrência é o *Anacardium occidentale* L., cujas árvores apresentam pequeno e médio porte. Nas regiões de cerrado do Brasil Central, as espécies nativas podem apresentar porte médio, como o cajueiro arbóreo-do-cerrado (*Anacardium othonianum*), porte arbustivo, como o cajueiro-do-campo (*Anacardium humile*) ou até porte rasteiro (*Anacardium nanum* e *Anacardium corymbosum*). As espécies do cerrado produzem pseudofrutos aromáticos, conhecidos

como cajuí, caju-do-campo, cajuzinho-do-campo, caju-do-cerrado e caju-rasteiro, caju-de-árvore-do-cerrado, que possuem sabor muito agradável e tamanho bem menor do que o caju produzido no Nordeste. O *A. occidentale* L. é a única espécie do gênero que é cultivada com finalidade comercial. As demais espécies são exploradas apenas por extrativismo.

O caju nativo no cerrado brasileiro é largamente consumido ao natural ou mesmo sob a forma de sucos, doces e geléias. O pequeno tamanho destes pedúnculos favorece a produção das famosas compotas e desidratados, também conhecidos como passas de caju. A referência sensorial e nutricional da amêndoa e da polpa succulenta faz desta uma das frutas nativas de maior potencial para a exploração sustentada no território brasileiro. Por fermentação, fornece uma espécie de vinho ou aguardente, conhecido por comunidades indígenas como cauim².

De acordo com a legislação brasileira⁴, *brandy* de fruta ou aguardente de fruta é a bebida com graduação alcoólica de 36 a 54% em volume, a 20 °C, obtida do destilado alcoólico simples da fruta, ou pela destilação do mosto fermentado da fruta. O coeficiente de congêneres não poderá ser inferior a 200 mg por 100 mL em álcool anidro e nem superior a 650 mg por 100 mL em álcool anidro. O objetivo deste trabalho foi elaborar e caracterizar física e quimicamente a aguardente de cajuzinho-do-cerrado, a fim de se agregar valor a este fruto tão apreciado no cerrado.

MATERIAL E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada para a produção da aguardente foram pedúnculos de cajuzinho do cerrado (*Anacardium othonianum* Rizzini), adquiridos no cerrado goiano.

Para a produção da aguardente de cajuzinho do cerrado, utilizou-se o pseudofruto carnoso, extraíndo-se a castanha para outros fins. Os pseudofrutos foram sanitizados com solução de cloro a 100 ppm e, então, triturados com água, sendo o suco filtrado. Adicionou-se água destilada até obtenção de 2 L de suco, com o teor de sólidos solúveis de 5° Brix. Em seguida, fez-se a suplementação do suco, acrescentando-se 12 g de farelo de trigo, 12 g de fubá de milho e 60 g de fermento biológico seco instantâneo (*Saccharomyces cerevisiae*),

formando, assim, o pé-de-cuba. Este foi, então, incubado à temperatura ambiente por 24 h. Após este período, adicionou-se 8 L do suco de cajuzinho ao pé-de-cuba e ajustou-se o teor de sólidos solúveis para 15° Brix, com a adição de 250 g de sacarose, iniciando o processo fermentativo para obtenção do álcool etílico, deixando fermentar por 24 h. Ao final, destilou-se o fermentado, extraindo-se cabeça, coração e cauda. O coração foi utilizado nas análises físico-químicas e análise da capacidade antioxidante e presença de fenólicos totais.

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises físico-químicas foram realizadas em triplicata, conforme metodologia descrita no Manual de Análises de Bebidas e Vinagres do Laboratório Nacional de Referência Vegetal do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento⁵.

- **Grau alcoólico real:** determinado em função da densidade, a 20°C, do destilado da amostra, utilizando-se tabela específica
- **Densidade relativa 20°/20°:** realizada por meio do método densimétrico.
- **pH:** quantificado em potenciômetro, marca Instrutemp.
- **Extrato seco total:** quantificado mediante a diferença de massa das placas de petri de aço inóx, antes e após a evaporação da amostra em banho-maria a 100°C.
- **Acidez total titulável:** determinada por titulação da amostra com NaOH 0,1 M, utilizando fenolftaleína com indicador.
- **Acidez volátil:** determinada pela destilação da amostra por arraste de vapor, seguida de titulação;
- **Acidez fixa:** determinada pela diferença entre acidez total e a acidez volátil.

TESTES DE ATIVIDADE ANTIOXIDANTE IN VITRO

Os extratos etéreo, alcoólico e aquoso foram submetidos ao teste do 1,1 difenil-2-picrilhidrazil (DPPH - Marca Sigma), onde a capacidade das amostras de sequestrar radicais livres foi medida, utilizando-se o método descrito por Brand-William *et al.*⁶, com

modificações. Este método baseia-se na remoção do radical estável DPPH do meio de reação pela ação dos antioxidantes presentes na amostra. O grau de descoloração do radical DPPH, a 517 nm, após a adição da amostra, foi medido espectrofotometricamente em uma solução metanólica até a absorbância permanecer constante e indicar a eficiência da amostra adicionada em remover o radical.

A atividade de sequestro do radical DPPH foi calculada pela Equação (1).

$$\% \text{ DesDPPH} = [1 - (\text{AbsA} - \text{AbsB})] \times 100 \text{ AbsE} \quad (1)$$

Sendo: % Des DPPH = porcentagem de descoloração do DPPH; Abs A = Absorbância da amostra; Abs B = Absorbância do branco da amostra; Abs E = Absorbância do branco do ensaio do DPPH.

TESTES DE FENÓLICOS TOTAIS

A presença de fenólicos totais foi analisada, seguindo a metodologia descrita por Borguini⁷. Dos extratos alcoólico e aquoso, anteriormente citados, foram transferidas alíquotas de 0,25 mL para tubos de ensaio. Nos tubos foram adicionados 0,25 mL de reativo de Folin Ciocalteau, 0,25 mL de solução saturada de carbonato de sódio e 1,5 mL de água destilada; em seguida, os tubos foram colocados em banho maria a 37°C por 30 minutos. Absorbâncias de cada amostra foram determinadas em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 750 nm, utilizando água como branco. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Resultados e discussão

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises físico-químicas da aguardente produzida a partir do pseudofruto do cajuzinho do cerrado. O grau alcoólico da aguardente de cajuzinho do cerrado (39,2 °GL a 20°C) está dentro da faixa estabelecida pela legislação para aguardente de frutas que é de 36 a 54 °GL⁸. Medina⁹ obteve o valor de 53,08 °GL para a aguardente de caju. Esse fato deve-se ao maior tempo de destilação no presente trabalho.

Tabela 1. Análises físico-químicas da aguardente de cajuzinho-do-cerrado

Análise	Resultado (média ± desvio padrão)
Grau Alcoólico Real (°GL)	39,2 ± 0,1
Densidade (g/mL)	0,9427 ± 0,0003
Extrato Seco (g/L)	0,0667 ± 0,0170
pH	4,93 ± 0,01
Acidez total (g ácido acético/100 mL amostra)	0,01334 ± 0,00000
Acidez volátil (g ácido acético/100 mL amostra)	0,01251 ± 0,00000
Acidez fixa (g ácido acético/100 mL amostra)	0,00083 ± 0,00000

Em relação à densidade, o valor obtido para a aguardente do cajuzinho do cerrado foi de 0,9427 g/ml. Este valor é próximo ao obtido por Asquieri *et al.*¹⁰ para aguardente de jabuticaba (0,95 g/mL); por Silva *et al.*¹¹ para aguardente de polpa de banana (0,952 g/mL a 20°C) e aguardente de banana integral (polpa e casca) (0,949 g/mL) e por Medina⁹ para aguardente de caju (0,93 g/mL a 15°C).

O valor do extrato seco obtido para a aguardente de cajuzinho do cerrado (0,0667 g/L) foi próximo ao obtido por Medina⁹ para aguardente de caju (0,056 g/L); inferior ao de Asquieri *et al.*¹⁰ para aguardente de jabuticaba (0,11 g/L), e o dobro (0,03 g/L) do valor obtido por Bizelli *et al.*¹² para aguardente de cana não envelhecida monodestilada.

O pH da aguardente de cajuzinho do cerrado (4,93) foi superior ao obtido por Asquieri *et al.*¹⁰ para aguardente de jabuticaba (2,83) e próximo ao obtido por Medina⁹ para aguardente de caju (4,82). A acidez total da aguardente de cajuzinho foi de 13,34 mg/100 mL, enquanto Asquieri *et al.*¹⁰ obteve 55 mg/100 mL para aguardente de jabuticaba. De acordo com Bizelli *et al.*¹², a acidez pode ser reduzida através de bidestilação e, em seu estudo para acidez total, obtiveram 43,95 mg/100 mL para aguardente monodestilada e 17,95 mg/100 mL para aguardente bidestilada.

A acidez fixa determina-se pela diferença entre acidez total e a volátil. O valor para a aguardente do cajuzinho do cerrado foi de 0,83 mg/100 mL e, mesmo sem passar pelo processo de maturação, este resultado está dentro da faixa quando comparado com os obtidos por Martínez *et al.*¹³ em aguardentes após 24 horas de maturação. A acidez fixa oscilou entre 0,72 e 8,16 mg/100 mL.

De acordo com a legislação brasileira⁸, o valor máximo permitido para a acidez volátil é de 100 mg de ácido acético /100 mL de amostra e o valor obtido para o cajuzinho do cerrado foi de 12,51 mg de ácido acético/100 mL de amostra. Valores elevados de ácidos voláteis podem ser devido à contaminação microbiana, proveniente da falta de assepsia no processo e a um não recolhimento da fração ideal de destilado¹⁴, o que comprova a boa qualidade do produto elaborado.

Os resultados das análises antioxidantes da aguardente de cajuzinho do cerrado estão representados na Tabela 2. A atividade antioxidante é uma medida da capacidade das substâncias extraídas da matriz do alimento de sequestrar radicais livres. Para a aguardente de cajuzinho do cerrado, esta capacidade não foi encontrada nos extratos etéreo e aquoso, enquanto que no extrato alcoólico obteve-se um IC₅₀ de 1408,33 mg/ g de amostra, com descoloração do DPPH no extrato alcoólico de 7,1%.

Tabela 2. Resultado das análises antioxidantes na aguardente de cajuzinho do cerrado.

Potencial Antioxidante	% descoloração	IC 50* (mg/ g amostra)
- Extrato Etéreo	0,0	0,00
- Extrato Alcoólico	7,1	1408,33
- Extrato Aquoso	0,0	0,00
Compostos Fenólicos Totais (mg EAG**/100g)	9,6263	

*IC₅₀ corresponde a quantidade de substâncias com poder antioxidante capaz de reduzir o reagente de DPPH em 50%; **EAG -Equivalente de ácido gálico.

Quantitativamente foi encontrado na aguardente de cajuzinho 9,6263 (mg EAG/100g) de compostos fenólicos, encontrado apenas no extrato alcoólico. Broinizi *et al.*¹⁵ obtiveram, para o bagaço de caju no extrato aquoso, até 10,4 mg de ácido gálico/g bagaço de caju, e no extrato alcoólico, até 2,3 mg de ácido gálico/g bagaço de caju. Portanto, pode-se observar uma maior presença destes compostos no bagaço de caju do que na aguardente de cajuzinho do cerrado. Tal fato deve-se ao processamento empregado na fabricação de aguardente, uma vez que o processo de destilação arrasta apenas uma parte dos compostos fenólicos para a aguardente, mas ainda assim, colaborando com a qualidade nutricional do produto final.

Conclusões

Pela análise dos resultados obtidos, constatou-se a viabilidade de se utilizar o cajuzinho do cerrado como matéria-prima para a produção de aguardente, pois se obteve um produto com características físico-químicas dentro dos parâmetros estabelecidos na legislação brasileira. Além disso, a produção da aguardente de cajuzinho do cerrado pode ser uma maneira de despertar o interesse e disseminar o conhecimento sobre os frutos do cerrado brasileiro.

Observou-se, também, que a aguardente de cajuzinho do cerrado possui características particulares em relação à capacidade antioxidante, o que agregou valor a este produto, tornando-o uma alternativa plausível para a agroindústria de frutos do cerrado.

Referências

1. Silva, A. P. P.; Melo, B.; Fernandes, N. *Fruteiras do cerrado*. Núcleo de Estudos em Fruticultura no Cerrado, p. 1, **2003**. em: <<http://www.fruticultura.iciag.ufu.br/fruteiras%20do%20cerrado>>. Acessado em dez. 2009.
2. Costa, T. S. A.; Faria, J. P.; Naves, R. V.; Vieira, R. F.; Costa, T. S. A.; Da Silva, D. B.; Ferreira, F. B.; Sano, S. M.; *Embrapa recursos genéticos e biotecnologia*, **2006**, cap. 8.
3. Neto, A.B.T.; Silva, M. E.; Silva, W. B.; Swarnakar, R.; Silva, F. L. H.; *Quím. Nova* **2006**, 29(3).
4. Brasil. Decreto nº 2.314, de 04 de setembro de **1997**. *Normas gerais sobre registro, padronização, classificação e inspeção e fiscalização da produção e do comércio de bebidas*, 1997.
5. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Instrução Normativa nº 24, de 08/09/2005*. **2005**. Aprova o Manual Operacional de Bebidas e Vinagres. Manual de Métodos de Análise de Bebidas e Vinagres. Caderno 5: Destilados. em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=13576>>. Acessado em out. 2009.
6. Brand-William W.; Cuvelier, M. E.; Berset, C.; *Lebensm-wiss.U-Technology* **1995**, cap. 28.
7. Borguini, R. G.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil **2006**.
8. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Portaria nº 65, de 23 de abril de 2008: regulamento técnico para a fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de fruta*. Brasília, DF, **2008**. em <www.agricultura.gov.br>. Acessado em set. 2009.
9. Medina, J. C.; *University of Chicago Press*, **1978**, 4, 143.
10. Asquieri, E. R.; Moura, A. G. S.; Cândido, M. A.; *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. **2009**, 29(4), 896.
11. Silva, M. B. L.; Chaves, J. B. P.; Lelis, V. G.; Alvarenga, L. M.; Zuim, D. R.; Silva, P. H. A.; *Alim. Nutr.* **2009**, 20(2), 217.
12. Bizelli, L. C.; Ribeiro, C. A. F.; Novaes, F. V. *Scientia Agrícola*, **2000**, 57(4), 623.
13. Martínez, R. G.; Serrana, L. G.; Mir, M.V.; Martínez, M. C. L. *Alimentaria* **1997**, 284, 111.
14. Vargas, E. A.; Gloria, M. B.; *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **1995**, 15(1), 43.
15. Broinizi, P. R. B.; Andrade-Wartha, E. R. S.; Silva, A. M. O.; Torres, R. P.; Azeredo, H. M. C.; Alves, R. E.; Mancini-Filho, J.; *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **2007**, 27(4), 902.

Maria A. B. Gonçalves*, Wagner R. Carvalho, Clarissa Damiani, Flávio A. Silva, Márcio Caliari, Yasmini P. A. Silva, Lara K. R. Estevam, Juliana F. Migotto & Nathalia S. R. Mendes.

¹Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia – Rodovia Goiânia / Nova Veneza, Km 0 – Caixa Postal 131 – CEP 74001-970 – Goiânia – GO.

*e-mail: assima.bittar@gmail.com

Aplicação de Polissacarídeos como Fase Estacionária em Análise Cromatográfica de Cátions

Roberta Signini, Ellen C. G. Moura, Maria G. O. Tavares & Guilherme R. Oliveira

O aproveitamento da biomassa vegetal é importante para o desenvolvimento das diversas áreas da ciência e tecnologia. Dentre os componentes macromoleculares importantes da biomassa vegetal estão a celulose e a quitina, sendo que o tratamento químico do segundo polissacarídeo leva a produção da quitosana. Neste trabalho, a celulose e a celulose impregnada com quitosana foram utilizadas como suporte cromatográfico para a separação de cátions metálicos, cobre, zinco, ferro e chumbo. A impregnação das placas cromatográficas com quitosana melhorou a separação e a resolução das análises e, paralelamente, observou-se que a maior a concentração de quitosana nas camadas de celulose aumenta a retenção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , o mesmo não acontecendo com o Pb^{2+} e Fe^{2+} . Com relação às análises cromatográficas de adsorção dos mesmos íon metálicos, utilizando-se quitosana em comparação com a quitina como fase estacionária, constatou-se que, a quitosana, apresentou os melhores resultados quanto à recuperação dos íons Zn^{2+} e Cu^{2+} (95,6% para o cobre e 24,9% para o zinco) quando se usou a maior massa (3,0g) e a menor granulometria ($< 0,08\text{mm}$). Diferente da quitina que recuperou melhor o íon Fe^{2+} (62%) em meio ácido do que os outros íons.

Palavras-chave: *polissacarídeos, cromatografia, cátions.*

Science and technology development has been influenced by natural vegetal biomass applications. Cellulose and Quitin are the most used macromolecule from natural vegetal biomass. When the polysaccharide, quitin, is chemically modified, it forms chitosan. The present work used Cellulose by itself and Cellulose impregnated with chitosan as stationary phase to separate metal cations, such as cooper, iron, lead and zinc. Chromatographic plates impregnated with chitosan improved ionic separation. Parallel to that, increasing chitosan concentration in cellulose layers increased Cu^{2+} and Zn^{2+} retention, but not Fe^{2+} and Pb^{2+} . By comparing quitin and chitosan for adsorption of the same ion, the modified material presented better recoveries for Cu^{2+} and Zn^{2+} (95,6% for Cu^{2+} and 24,9% for Zn^{2+}) using mass of 3,0g and granulometry of 0,08 mm. Differently, using quitin in acid pH the best recovery between the investigated ions was 62,0% for Fe^{2+} .

Keywords: *polysaccharide, chromatographic, cations.*

Introdução

Vários estudos e pesquisas vêm sendo realizados visando o aproveitamento da biomassa vegetal e animal nas diversas áreas da ciência e tecnologia¹⁻¹¹. O componente macromolecular mais importante da biomassa vegetal é a celulose. Depois da celulose, a quitina é o polissacarídeo mais abundante presente na biomassa. O principal derivado de quitina é quitosana, produzido a partir da reação de desacetilação parcial de quitina, geralmente através de tratamento alcalino¹²⁻¹⁴, porém ela pode ocorrer naturalmente em alguns fungos¹⁵, mas é de ocorrência natural muito menos pronunciada que quitina.

Quitina e quitosana possuem características que tornam esses biopolímeros aptos para atuarem como materiais adsorventes tanto de cátions metálicos como de ânions. Portanto, essas moléculas podem ser empregadas como suportes cromatográficos¹⁶⁻²¹.

Por serem bases de Lewis, essas moléculas podem se complexar com íons metálicos, mais ou menos eficientemente, em decorrência da natureza do metal, o que viabiliza a aplicação desses compostos como fase estacionária em processos cromatográficos para separação de cátions metálicos. Diante ao exposto, o objetivo deste trabalho foi investigar a aplicação de quitina e quitosana como fase estacionária em cromatografia de camada delgada e cromatografia de adsorção, na análise de íons cobre, zinco, ferro e chumbo.

Parte experimental

CROMATOGRAFIA DE CAMADA DELGADA

Prepararam-se as placas de celulose Microcristalina Avicel® adicionando 15g desse tipo de celulose em 50 mL de água desionizada. No caso do preparo das placas de celulose Microcristalina Avicel® impregnada com quitosana, inicialmente dissolveu-se certa quantidade de quitosana em pó, a fim de se obter concentrações da solução de quitosana de 0,8, 1,5 e 2,0 (%m/v), em 12 mL de ácido fórmico 2,5 % (m/v), completando o volume para 60mL com água desionizada. Finalmente a essas soluções recém preparadas de quitosana adicionou-se 15 g de celulose microcristalina Avicel® formando a fase estacionária da cromatografia de camada delgada.

Em placas de vidro 20 cm x 20 cm distribui-se as fases estacionárias com a espessura de 0,25 mm, e antes de serem usadas, as placas foram secas a temperatura ambiente, ativadas por 10 minutos a temperatura de 105 °C. Aplicou-se os padrões de metais (cobre, chumbo, ferro e zinco) nas concentrações de 20mg.L⁻¹, sendo as análises realizadas em duplicatas. O eluente percorreu uma distância de 16 cm, com o desenvolvimento dos cromatogramas em câmara de vidro, em saturação normal, à temperatura ambiente. Os eluentes utilizados foram solução tampão de 0,5 mol.L⁻¹ nitrato de amônio / 0,5 mol.L⁻¹ de amônia, solução tampão de 0,5 mol.L⁻¹ nitrato de amônio / 1,0 mol.L⁻¹ de amônia e uma mistura de acetona/ água/ ácido clorídrico na proporção de 87:9:4. A detecção das manchas ocorreu por visualização, após aplicação dos reveladores de 8-hidroxiquinolina ou sulfeto de sódio em luz ultravioleta a 365 nm. Para a leitura das placas utilizou-se a cromatografia unidimensional ascendente

CROMATOGRAFIA DE ADSORÇÃO

Para buretas de 25 mL, que serviu de coluna cromatográfica, transferiu-se quantitativamente quitina ou quitosana previamente secas em estufa, e os eluentes (tampão de 0,5 mol.L⁻¹ de nitrato de amônio / 0,5 mol.L⁻¹ de amônia ou ácido clorídrico pH 0,5). Após o preenchimento das colunas, adicionou-se 0,1 mL de cada padrão de metais (20 mg. L⁻¹ de cobre, 20 mg. L⁻¹ de chumbo, 20 mg. L⁻¹ de ferro e 20 mg. L⁻¹ de zinco) e realizou-se a corrida do eluente em um fluxo de 1 mL.min⁻¹. Retiraram-se oito frações de 20 mL cada, considerando as diferentes massas de quitosana (2,0; 2,5 e 3,0 g) e diferentes granulometrias (< 0,080 e ≥ 0,100). Após as extrações, os metais eluídos, foram quantificados em duplicatas, por Espectrofotometria de Absorção Atômica com chama, usando um equipamento da CG modelo 2000. As leituras realizadas no equipamento foram avaliadas usando padrões de cobre, zinco, chumbo e ferro de concentração conhecidas.

Resultados e discussão

CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

Na separação dos íons metálicos, observou-se que ao se utilizar as soluções tampão como eluentes, conseguiu-se separar o íon Cu²⁺ do Zn²⁺. Por outro lado, quando se

empregou como fase móvel o sistema acetona/água/HCl eluiu-se os cátions Cu^{2+} e o Pb^{2+} . Deve-se destacar que não se conseguiu a separação do ferro em nenhum dos casos testados. Pode se observar que há uma variação nos valores de retenção (R_f), os quais são fortemente dependentes do sistema de solvente empregado e da fase estacionária.

Foram testadas várias concentrações de metais (1mg/L, 10mg/L, 20mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 500 mg/L e 1000 mg/L) aplicadas na placa e os melhores resultados obtidos com relação ao tempo de retenção ocorreu quando se utilizou a concentração de 40 mg.L^{-1} e 500 mg.L^{-1} . Com relação os eluentes, o tampão e a mistura acetona/água/HCl (87:9:4) apresentaram melhores resultados para o tempo de retenção. As concentrações menores que as citadas não apresentaram visualmente a eluição dos metais. Os resultados observados estão descritos a seguir (Tabela 1).

Tabela 1. Valores médios de fator de retenção (R_f) obtidos na análise cromatográfica por camada delgada dos íons metálicos.

Fase Estacionária	R_f (Eluente 1) ^a	R_f (Eluente 2) ^b	R_f (Eluente 3) ^c
Celulose	Cu: N/E	Cu: $0,77 \pm 0,01$	-
	Pb: N/E	Pb: $0,84 \pm 0,02$	-
	Fe: N/E	Fe: N/E	-
	Zn: $0,95 \pm 0,01$	Zn: N/E	-
Celulose impregnada com solução 0,8% de quitosana	Cu: $0,81 \pm 0,01$	Cu: $0,68 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,02$
	Pb: N/E	Pb: $0,62 \pm 0,02$	N/E
	Fe: N/E	Fe: N/E	N/E
	Zn: $0,92 \pm 0,01$	Zn: N/E	$0,87 \pm 0,02$
Celulose impregnada com solução 1,5% de quitosana	Cu: $0,64 \pm 0,02$	Cu: $0,52 \pm 0,02$	-
	Pb: N/E	Pb: $0,35 \pm 0,02^*$	-
	Fe: N/E	Fe: N/E	-
	Zn: $0,86 \pm 0,01$	Zn: N/E	-
Celulose impregnada com solução 2,0% de quitosana	Cu: $0,48 \pm 0,03$	Cu: $0,63 \pm 0,01$	-
	Pb: N/E	Pb: $0,28 \pm 0,01$	-
	Fe: N/E	Fe: N/E	-
	Zn: $0,81 \pm 0,03$	Zn: N/E	-

(a) Tampão (0,5 mol.L^{-1} de NH_4NO_3 / 0,5 mol.L^{-1} de amônia), concentração do metal = 40mg/L; (b) Eluente: acetona/ água/ ácido clorídrico, concentração do metal = 500mg/L; (c) Tampão 0,5 mol.L^{-1} de NH_4NO_3 / 1,0 mol.L^{-1} de amônia, concentração do metal = 40mg/L. Obs.: N/E = não eluiu

Quando se utilizou apenas celulose como fase estacionária somente o zinco foi separado. As placas cromatográficas impregnadas com quitosana, independentemente da concentração, eluíram tanto o cobre como o zinco. Por outro lado, em nenhuma situação o ferro e chumbo migraram, o que sugere que o sistema formado pelo tampão como eluente e ambas as fases estacionárias não são adequados para a separação destes metais.

Observou-se que o aumento da concentração de quitosana produz uma melhor separação dos metais cobre e zinco, apesar de que este aumento diminui os valores do fator de retenção (R_f) do Cu^{2+} e Zn^{2+} . Como o valor do fator de retenção (R_f) foi mais pronunciado para o cobre, isto sugere que esse metal apresenta mais afinidade com a quitosana que o zinco, no eluente estudado.

As separações de Cu^{2+} e Pb^{2+} tanto quando se utilizou as fases estacionárias de celulose pura ou celulose impregnada com quitosana, na presença do eluente acetona/ água/ ácido clorídrico foram melhores observadas. No entanto nos dois outros íons Fe^{3+} e Zn^{2+} , não houve eluição, sugerindo que os sistemas utilizados não são adequados para a separação destes metais, porque os valores de fator de retenção diminuiram, ou seja, os metais ficam mais retidos na placa. Visualmente percebeu-se também que, com o aumento da concentração de quitosana impregnada, cresce o efeito “cauda” para o metal chumbo.

Ao se comparar os tampões com diferentes concentrações (0,5 mol.L^{-1} de nitrato de amônio / 1 mol.L^{-1} de amônia e 0,5 mol.L^{-1} de nitrato de amônio / 0,5 mol.L^{-1} de amônia), para verificar a influência da força iônica nos valores de fator de retenção, observou-se que ao diminuir a força iônica, os valores de R_f aumentaram, ou seja, quanto maior a força iônica mais retidos ficam os metais.

CROMATOGRAFIA DE ADSORÇÃO

Os resultados das extrações dos metais utilizando quitina ou quitosana como fase estacionária, estão mostrados a seguir (Tabela 2). Quando se utilizou a quitosana como fase estacionária se observou que os íons cobre e zinco foram extraídos, ao contrário do que foi verificado para os íons ferro e chumbo. Deve-se destacar que esses resultados já eram esperados, pois vão de encontro

às observações dos estudos realizados dos tempos de retenção em Cromatografia em Camada Delgada realizados anteriormente. Nota-se, também que houve uma maior recuperação de Cu^{2+} do que Zn^{2+} , porém o cobre, independentemente da situação, ficou mais retido na coluna (Figura 1). Esse resultado pode ser explicado por uma diminuição da adsorção da fase móvel e aumento na adsorção relativa do cátion Cu^{2+} , o que diminui a velocidade de eluição do íon.

Com diminuição na granulometria da quitosana foi observado que a quantidade do metal extraído aumentou, porém o cobre ficou mais retido na coluna (Figuras 1a e 1c). Estas mudanças são devidas ao aumento da área superficial de contato da fase estacionária (quitosana) com o metal, modificando o grau de interação entre as espécies envolvidas.

Com aumento da massa de quitosana no enchimento da coluna (Tabela 2) observa-se um aumento na quantidade do metal recuperado, além do que, tanto o cobre como o zinco ficam mais retidos na coluna (Figuras 1b, 1b e 1c). O aumento da massa aumenta interação do metal com a quitosana, diminuindo a velocidade de eluição e por conseqüência necessitando de um maior volume de fase móvel para a extração.

Diferentemente da quitosana, a quitina pode ser usada como suporte cromatográfico com eluentes ácidos, pois esta não é solúvel nessa situação. Assim, uma solução de ácido clorídrico, além uma solução tampão $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4NO_3 / $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de amônia, foram usados como eluentes nas análises cromatográficas. Os dois eluentes apresentaram separação dos metais cobre e zinco, porém, nas condições ácidas tem-se também a extração do ferro. Entretanto, o chumbo novamente não foi separado com os eluentes estudados.

Ao contrário do que foi observada com a quitosana, a solução tampão como fase móvel, mostrou-se ineficiente, pois apesar de separar os íons Zn^{2+} e Cu^{2+} , não promove uma boa recuperação desses cátions, apresentando porcentagem de extração igual a 4,9% e 7,0%, respectivamente. Este comportamento diferente entre quitosana e quitina era esperado, pois a predominância do grupo amino na quitosana modifica bastante o caráter do polímero. A retenção desses dois metais no suporte cromatográfico contendo quitina mostrou-se muito semelhante no eluente tampão (Figura 2a).

Tabela 2. Resultados da extração dos metais utilizando quitosana como fase estacionária.

Polímero	Granulometria (mm)	Massa (g)	Metal Extraído (%)	Volume Eluído (mL)
Quitosana ^(a)	< 0,080	2,0	Cu: 42,5	80
			Pb: 0,0	---
			Fe:0,0	---
			Zn :11,8	60
	< 0,080	2,5	Cu: 68,0	100
			Pb: 0,0	---
			Fe:0,0	---
			Zn :20,0	60
	< 0,080	3,0	Cu: 95,6	120
			Pb: 0,0	---
			Fe :0,0	---
			Zn: 24,9	80
Quitosana ^(a)	$\geq 0,100$	2,5	Cu: 62,3;	80
			Pb: 0,0	---
			Fe: 0;0	---
			Zn :8,3	60
Quitina ^(a)	$\geq 0,100$	2,5	Cu: 4,9	60
			Pb: 0,0	---
			Fe: 0,0	---
			Zn :7,0	60
Quitina ^(b)	$\geq 0,100$	2,5	Cu: 23,7	40
			Pb: 00,0	---
			Fe: 62,0	---
			Zn: 56,2	40

(a) Eluente: Tampão $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4NO_3 / $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de amônia; (b) Ácido Clorídrico, pH 0,5

Conclusão

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem concluir:

- a) A fase estacionária resultante da adição de quitosana a celulose é eficiente na separação de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , quando se utiliza uma solução tampão como fase móvel;
- b) A maior concentração de quitosana impregnada às camadas de celulose aumenta a retenção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , além de melhorar a resolução da análise;
- c) A fase estacionária impregnada com quitosana leva a maior retenção dos íons metálicos, ao empregar-se a mistura acetona/água/HCl como fase móvel;

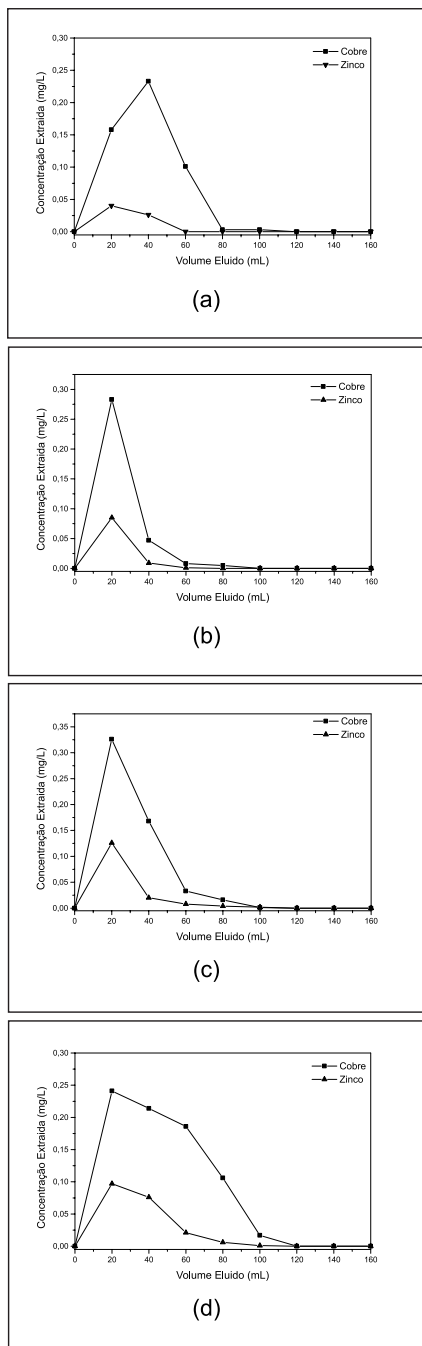


Figura 1. Extração dos metais cobre e zinco utilizando quitosana como fase estacionária e o eluente Tampão 0,50 mol.L⁻¹ de NH₄NO₃ / 0,50 mol.L⁻¹ de amônia. (a) massa da quitosana de 2,5 g e tamanho granular $\geq 0,100$ mm; (b) massa da quitosana de 2,0 g e tamanho granular $< 0,080$ mm; (c) massa da quitosana de 2,5 g e tamanho granular $< 0,080$ mm; (d) massa de quitosana de 3,0 g e tamanho granular $< 0,080$ mm.

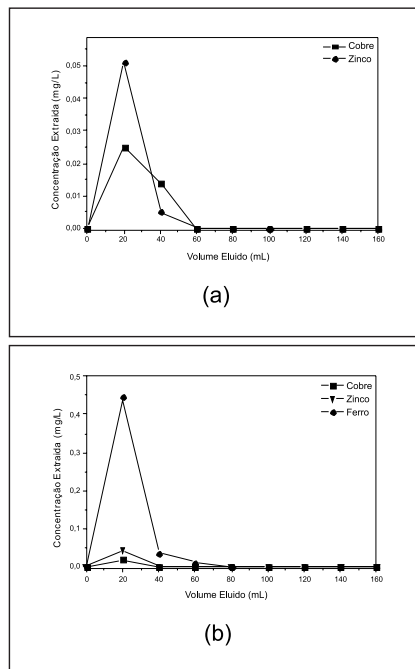


Figura 2. Extração dos metais cobre, zinco e ferro utilizando quitina como fase estacionária eluente. (a) Eluente: Tampão 0,50 mol.L⁻¹ de NH₄NO₃ / 0,50 mol.L⁻¹ de amônia (b) Eluente: ácido clorídrico, pH 0,5

- d) O íon Cu²⁺ apresenta boa afinidade por quitosana, possuindo o maior fator de retenção (R_f), quando se emprega como fase móvel a mistura acetona/água/HCl;
- e) O eluente tampão utilizado na cromatografia de adsorção com quitosana como suporte cromatográfico, é adequado para a separação dos íons Cu²⁺ e Zn²⁺, porém essa fase móvel é mais eficiente na recuperação do cobre;
- f) O ferro e o chumbo não eluíram em nenhuma condição em que foi utilizada quitosana;
- g) Ao utilizar quitina como fase estacionária o ferro foi separado, indicando que a força iônica, o tamanho granular e a massa da fase estacionária influenciam na análise cromatográfica, devido à mudança no processo de adsorção.

A utilização da análise cromatográfica em Camada Delgada e de Adsorção, são metodologias úteis para a detecção ou eluição do metais: cobre, zinco, chumbo e

ferro, quando se utiliza a quitosana e a quitina como fases estacionárias, mas ambas as fases dependem do eluente e da fase móvel utilizada.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio do CNPq, uma entidade do Governo Brasileiro voltada ao desenvolvimento científico e tecnológico.

Referências

1. Shahidi, F.; Arachchi, J.K.V.; Jeon Y.-J.; *Trends Food Sci. Technol.* **1999**, 10, 37.
2. Roller, S.; Covill, N.; *Int. J. Food Microbiology*, **1999**, 47, 67.
3. Kurita, K.; *Polym. Degrad. and Stab.* **1998**, 59, 117.
4. Li, Q.; Dunn, E. T.; Grandmaison, M. F. A.; Goose, M.F.A.; *J. Bio. Comp. Polym.*, **1992**, 7, 370.
5. Kumar, M. N. V. R.; *Reactive & Functional Polymers* **2000**, 46, 1.
6. Felt, O.; Buri, P.; Gurny, R.; *Drug Dev. Ind. Pharm.* **1998**, 24, 979.
7. Prashanth, K. V. H.; Tharanathan, R. N.; *Trends Food Sci. Technol.* **2007**, 18, 117.
8. Kanatt, S. R.; Chander, R.; Sharma, A.; *Food Chem.* **2008**, 106, 521.
9. Wu, J.; Wei, W.; Wang, L.-Y.; Su, Z.-G.; Ma, G.-H.; *Biomaterials* **2007**, 28, 2220.
10. Boucard, N.; Viton, C.; Agay, D.; Mari, E.; Roger, T.; Chancerelle, Y.; Domard, A. *Biomaterials* **2007**, 28, 3478.
11. Madhavan, P.; Nair, K.G.; *Fishery Technology*, **1974**, 11, 50.
12. Horton, D.; Lineback, D.R.; *Methods Carbohydrate Chemistry*, **1965**, 5, 403.
13. Chang, K.L.B.; Tsai, G.; Lee, J.; Fu, W.; *Carbohydr. Res.*, **1997**, 303, 327.
14. Muzzarelli, R.A.A. Em *Chitin*; Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G., eds.; 2.ed.; John Wiley & Sons: Nova Jersey, **1985**, v.3.
15. Thome, J.P.; Weltrowski, M.; Em *Advances in Chitin Science*, Domard, A.; Roberts, G.A.F.; Varum, K.M. (eds), **2002**, v.2.
16. Silva, K.M.P., Bravo, R. V. F. *Anais da Associação Brasileira de Química*, **1999**, 48(1), 16.
17. Muzzarelli, R.A.; Rochetti, R. *Anal. Chim. Acta.* **1973**, 64, 371.
18. Muzzarelli, R.A.A.; Raith, G.; Tubertini, O. *J. Chromatogr.* **1970**, 47, 414.
19. Lepri, L.; Desideri, P.G.; Muzzarelli, R.A.A. *J. Chromatogr.* **1977**, 139, 337.
20. Nagasawa, K.; Watanabe, H.; Ogamo, A. *J. Chromatogr.* **1971**, 56, 378.
21. Lepri, L.; Desideri, P.G.; Tanturli, G. *J. Chromatogr.* **1978**, 147, 375.

Roberta Signini,^{1*} Ellen C. G. Moura,² Maria G. O. Tavares² & Guilherme R. Oliveira².

¹Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, Av. Eng. Roberto Mange, 239, Jundiá, Anápolis – GO, CEP 75.113-630

²Universidade Federal de Goiás, Caixa Postal 131, Goiânia – GO, CEP 74001-970.

*e-mail: rsignini@terra.com.br

Uso de Carbonato de Cálcio na Formulação de Tubos de PVC Rígido

Shamon H. F. Souza, Fernando A. Silva & Eliane C. Vilela

O trabalho consistiu em avaliar o desempenho de dois tipos de carbonato de cálcio (um de origem mineral e outro de origem cretácea) utilizados na formulação de tubos de PVC rígido. Os tubos foram produzidos pelo processo de extrusão e o desempenho do material foi analisado com a realização de testes de controle de qualidade propostos pela ABNT. Os resultados dos testes de qualidade foram bem mais satisfatórios nos tubos que possuíam em sua composição o carbonato de origem cretácea. Para verificar as diferenças existentes entre os carbonatos foi realizada uma análise de difratometria de raios-X, que indicou conformações cristalinas romboédrica e monoclinica para os carbonatos de origem cretácea e mineral, respectivamente. A possível existência de “cantos vivos” na conformação monoclinica do carbonato mineral e consequentemente a formação de espaços vazios na estrutura do polímero teriam causado os resultados negativos nos testes de qualidade do produto final.

Palavras-chave: *PVC (policloreto de vinila), carbonato de cálcio, controle de qualidade.*

The work was to evaluate the performance of two types of calcium carbonate (a source of mineral and other cretaceous origin) used in the formulation of rigid PVC pipes. The tubes were produced by extrusion process and the performance of the material was analyzed with the testing of quality control offered by ABNT. The results of quality tests were much more satisfactory in the tubes that had their composition in the Cretaceous carbonate source. To verify the differences between the carbonates was an analysis of X-ray diffraction, which indicated rhombohedral and monoclinic crystal conformations for the origin of cretaceous carbonates and mineral, respectively. The possible existence of “sharp corners” in complying monoclinic carbonate mineral and consequently the formation of voids in the polymer structure would have caused the negative results in tests on final product quality..

Keywords: *PVC (polyvinylchloride), calcium carbonate, quality control.*

Introdução

O poli(cloreto de vinila), mais conhecido pela sigla PVC, é um dos polímeros mais utilizados em todo o mundo. Tal fato se dá pela grande diversidade de aplicações, pela sua versatilidade e pela facilidade que a resina de PVC tem de incorporar os mais variados aditivos. Os aditivos são incorporados ao polímero com a finalidade de promover características de interesse, que variam de acordo com a aplicação (utilização) do produto final^{1,2}.

A resina de PVC quando incorporada a aditivos pode apresentar diversas características, que variam da rigidez à extrema flexibilidade, da transparência à opacidade, e ainda podem apresentar alta resistência ao impacto, a radiação ultravioleta e estabilidade por longos anos. Os principais aditivos utilizados são: estabilizantes térmicos, plastificantes, cargas, lubrificantes e pigmentos. Na produção de tubos de PVC rígido para utilização em construções civis, o principal aditivo incorporado ao polímero é o carbonato de cálcio, uma carga que tem a finalidade de conferir propriedades mecânicas e reduzir o custo do produto final¹⁻⁴.

O mineral carbonato de cálcio (CaCO_3) pode ser obtido a partir da exploração de diversas jazidas, dentre as quais se destacam as de calcita, calcário e mármore. O carbonato de cálcio natural é obtido a partir da moagem desses minerais; o material moído é em seguida classificado em peneiras específicas. Dependendo do grau de moagem e da classificação nas peneiras, é possível obter cargas com diferentes tamanhos de partícula. É preferível se obter uma carga com tamanhos de partícula menores, pois apresentam melhores propriedades mecânicas e melhor acabamento superficial ao produto transformado^{1,5}.

As principais características que devem ser observadas em carbonatos de cálcio são: tamanho médio da partícula, tamanho máximo da partícula, grau de pureza e a cor. Quanto menor o tamanho de partícula do carbonato de cálcio, melhor é o acabamento superficial do produto e melhores são as propriedades mecânicas. Porém, a redução do tamanho de partícula prejudica as propriedades de fluxo e a presença de partículas muito grandes pode prejudicar as propriedades mecânicas do composto^{1,5}.

Metodologia

Para a produção dos tubos de PVC rígido, a resina pura e os aditivos que devem estar presentes na sua formulação do produto são adicionados em um misturador intensivo, que promove a homogeneização do material. Durante o processo de mistura (20 minutos em média) o material também é submetido a um aquecimento (em torno de 120 °C) para promover uma melhor interação da resina com os aditivos.

Depois de misturado e deixado em repouso por 24 horas, o composto (pó) passa por um processo de extrusão que promove as características de interesse no produto final. Na extrusão, o aquecimento (em torno de 185 °C) e o atrito com as roscas e com o cilindro da extrusora fundem o material e promovem a sua plastificação (gelificação). Os parâmetros dimensionais do produto final (espessura e diâmetro) são obtidos através de ferramentas especiais (pinos, buchas e calibradores).

Para verificação do desempenho dos carbonatos foram realizadas duas produções com composições diferentes, em uma foi utilizado carbonato mineral e na outra o carbonato de origem cretácea. Os parâmetros da extrusora foram iguais e constantes em ambas as produções. Durante o processo foram realizados alguns testes de controle de qualidade (itens 3.1 e 3.2) para verificação da conformidade ou não do produto com as Normas vigentes, regidas pela ABNT. Os resultados obtidos estão diretamente ligados à composição do produto e às condições do processo.

TESTE DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO⁶⁻⁹

As amostras a serem analisadas foram retiradas diretamente nas extrusoras durante o processo produtivo. Em seguida, os corpos de prova foram marcados com aproximadamente 25 centímetros de comprimento e cortados. O produto produzido com os dois diferentes carbonatos foi um tubo para rede de água fria de diâmetro externo igual a 60 milímetros (Tubo PBA Classe 15 DE 60 mm), e de acordo com as Normas da ABNT (NBR 5647, 5648 e 14262), o mesmo deve resistir a três golpes de um precursor metálico de 2,0 Kg em queda livre a uma altura de 2,0 metros. A temperatura das amostras na hora do ensaio deve ser igual a 20°C (-2;+3).

Após cortados, os corpos de prova foram marcados

em pontos equidistantes de forma que os 3 golpes fossem aplicados em toda sua circunferência. Em seguida, os mesmos foram imersos em água fria em uma temperatura de 20°C durante 30 minutos. Decorridos os 30 minutos de estabilização da temperatura, os corpos de prova foram retirados um a um e colocados num equipamento adequado para realização de testes de impacto.

Um precursor metálico com a massa adequada (2,0 Kg) foi então elevado até a altura exigida (2,0 metros) e logo em seguida foi solto em queda livre para promover o impacto ao corpo de prova. Quando o precursor atingiu a amostra, o mesmo foi lançado para cima devido à colisão, e foi rapidamente seguro para que não atingisse a amostra novamente no mesmo ponto. Após o primeiro golpe a amostra foi posicionada para que o segundo impacto fosse promovido no segundo ponto marcado e assim sucessivamente. Cada teste foi finalizado após o terceiro golpe ou com a quebra do corpo de prova.

TESTE DE RESISTÊNCIA À PRESSÃO HIDROSTÁTICA INTERNA (PHI)⁷⁻¹⁰

Para a realização do teste de PHI os corpos de prova foram cortados com 40 centímetros de comprimento e o teste consistiu em submetê-los a uma pressão de água igual a 43,53 Kgf.cm⁻² por 6 minutos (conforme NBR 5647, 5648 e 5683).

Para realização do teste, foi aplicada pasta lubrificante nas extremidades dos corpos de prova, os mesmos foram acoplados a copos metálicos de diâmetro interno correspondente, seu interior preenchido com água e em seguida foram fixados em um suporte metálico para possibilitar que a pressão se mantivesse durante todo o ensaio. O sistema utilizado dispunha de uma bomba d'água, tubulações metálicas, mangueiras de engate rápido com manômetros acoplados e uma válvula de escape.

A mangueira de engate rápido foi conectada à amostra, e com a válvula de escape da tubulação aberta (para não promover uma pressurização rápida e descontrolada do sistema) a bomba d'água foi ligada. A válvula de escape foi então fechada lentamente (tempo de pressurização de aproximadamente 30 segundos) até que a pressão desejada fosse estabelecida. O cronômetro foi disparado e a pressão do sistema foi mantida constante até o fim do ensaio. Cada ensaio foi

finalizado após decorridos os 6 minutos (tempo de teste) ou com o rompimento do corpo de prova.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Na análise de difratometria os difratogramas de raio-X das amostras foram obtidos através de um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 Lab X, fonte de radiação de cobre, utilizando uma corrente de 30,0 mA e uma tensão de 40 kV. O comprimento de onda dos raios-X incididos nas amostras foi de 1,540562 Å e a leitura de 2θ variou de 5 a 80° com velocidade de 2°.min⁻¹. As amostras foram despejadas em um porta amostra metálico com uma concavidade em forma de circunferência (método do pó) que em seguida foi fixado no equipamento (difratômetro) para a realização da análise. Após a leitura o software do equipamento gerou os difratogramas (Figuras 1 e 2).

Resultados e Discussão

No teste de resistência ao impacto, todos os corpos de prova deveriam resistir 3 golpes de 2 Kg em queda livre a 2 metros de altura, mas muitos dos tubos que possuíam em sua composição o carbonato mineral quebraram no primeiro golpe (como pode ser observado na Tabela 1).

Nos resultados acima, OK = Aprovação, R = Reprovação e os números colocados entre parênteses indicam em qual golpe a amostra foi reprovada (quebrou). Como pode ser observado na tabela, os resultados foram bem desfavoráveis e o produto não atendeu o que pede as Normas vigentes, não podendo assim, ser comercializado. Os resultados obtidos nos testes de qualidade em que foi utilizado o carbonato cretáceo como aditivo foram bem mais satisfatórios, como pode ser observado na Tabela 2.

Comparando os resultados das Tabelas 1 e 2, observa-se claramente que os tubos produzidos com carbonato de origem cretácea em sua composição obtiveram resultados consideravelmente melhores. Dois corpos de prova ainda se quebraram durante os testes, mas em compensação, trinta e quatro foram aprovados, sendo assim aceitável esses pequenos resultados negativos, que podem ter sido ocasionados por alguma falha no processo, oscilação de máquina ou do material e podem ser facilmente solucionados.

Tabela 1. Resultados do teste de impacto - carbonato mineral

Produto	Data	Hora	Resultados	T (°C)
TB PBA CL 15 DE 60 mm	30/08/2009	08:30	R(3);OK,OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60 mm	30/08/2009	12:00	R(3);OK,OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60 mm	30/08/2009	17:00	R(2),OK,OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60 mm	31/08/2009	00:46	R(3),R(1),OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60 mm	31/08/2009	08:05	R(2),R(2),R(3),OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60 mm	31/08/2009	10:40	R(1),R(2),OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60 mm	31/08/2009	11:40	R(1),R(1),R(1),OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60 mm	31/08/2009	13:30	R(1),R(3),OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60 mm	31/08/2009	15:40	R(1),R(1),OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60 mm	31/08/2009	18:17	R(2),R(3),OK,OK	20°

Os resultados dos ensaios de PHI (pressão hidrostática interna) também se apresentaram bem mais satisfatórios nos tubos compostos de carbonato cretáceo. A Tabela 3 mostra os resultados dos testes dos tubos de PVC extrusados com carbonato mineral.

Observando os resultados da Tabela 3, nota-se que o maior valor obtido nos testes de pressão dos tubos produzidos com carbonato mineral foi de 5 minutos, sendo que para serem aprovados pelas Normas vigentes, todos deveriam ter resistido um tempo mínimo de 6 minutos. Já os tubos produzidos com carbonato de origem cretácea, *todos* os corpos de prova testados durante a produção foram *aprovados*, ou seja, resistiram à pressão durante os 6 minutos e, portanto, o produto apresentou um desempenho consideravelmente superior comparado ao produzido com carbonato mineral. Algumas amostras sofreram leves deformações e dilatações, mas são consideradas normais para esse tipo de ensaio.

Na tentativa de explicar as diferenças existentes entre os carbonatos, foram realizadas análises de difratometria de raios-X. Os difratogramas obtidos das leituras das amostras dos carbonatos podem ser observadas nas Figuras 1 e 2.

Tabela 2. Resultados do teste de impacto - carbonato de origem cretácea

Produto	Data	Hora	Resultados	T (°C)
TB PBA CL 15 DE 60mm	03/09/2009	07:30	OK,OK,OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60mm	03/09/2009	10:50	R(2),OK,OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60mm	03/09/2009	13:35	OK,OK,OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60mm	03/09/2009	18:58	OK,OK,OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60mm	03/09/2009	23:50	OK,OK,OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60mm	04/09/2009	07:53	R(2),OK,OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60mm	04/09/2009	10:37	OK,OK,OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60mm	04/09/2009	19:05	OK,OK,OK,OK	20°
TB PBA CL 15 DE 60mm	05/09/2009	01:17	OK,OK,OK,OK	20°

Tabela 3. Resultados dos testes de PHI – Carbonato mineral

Produto	Data	Hora	Tempo (min)
TB PBA CL 15 DE 60mm	30/08/2009	08:30	05:00
TB PBA CL 15 DE 60mm	30/08/2009	12:00	04:50
TB PBA CL 15 DE 60mm	30/08/2009	17:00	04:30
TB PBA CL 15 DE 60mm	31/08/2009	00:46	03:55
TB PBA CL 15 DE 60mm	31/08/2009	08:05	03:23
TB PBA CL 15 DE 60mm	31/08/2009	10:40	04:10
TB PBA CL 15 DE 60mm	31/08/2009	11:40	03:03
TB PBA CL 15 DE 60mm	31/08/2009	13:30	03:28
TB PBA CL 15 DE 60mm	31/08/2009	15:40	03:55
TB PBA CL 15 DE 60mm	31/08/2009	18:17	03:50

Os difratogramas foram comparados com cartas padronizadas encontradas no banco de dados do software do equipamento (XRD-6000 v4.1), e o difratograma apresentado na Figura 1 (carbonato cretáceo) se assemelhou com o difratograma padrão da carta de número 86-2343 (Figura 3). A comparação com a carta citada permite sugerir que os cristais do composto possuem uma conformação *romboédrica*. O difratograma apresentado na Figura 2 (carbonato mineral) se assemelhou com o difratograma padrão da carta de número 87-1863 (Figura

4), também disponível no banco de dados do software. A comparação permite sugerir que o carbonato mineral possui cristais com uma conformação *monoclínica*.

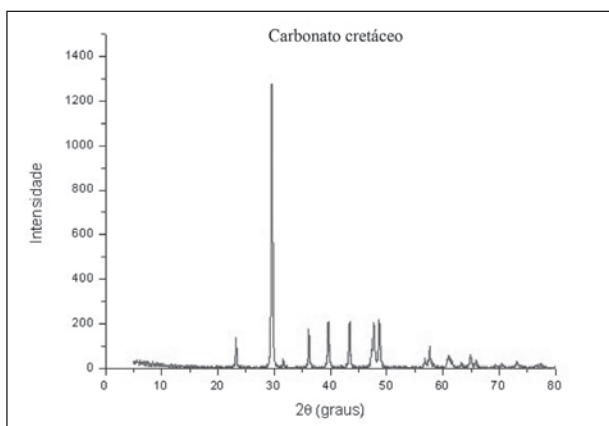


Figura 1. Difratograma carbonato cretáceo

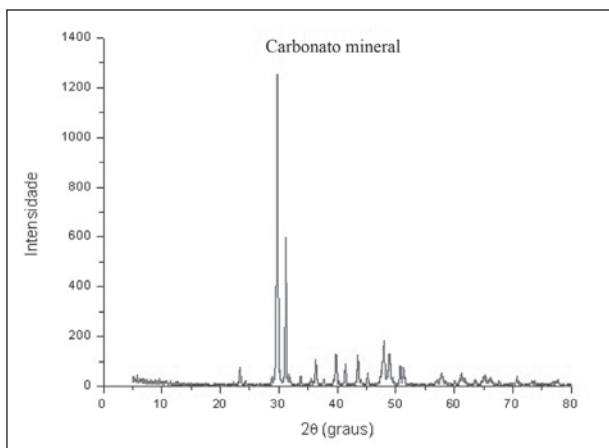


Figura 2. Difratograma carbonato mineral

Analisando as conformações romboédrica e monoclínica, observa-se que devido à geometria dos cristais monoclínicos, as interações dos cristais entre si e com a resina são dificultadas pela presença de “cantos vivos” e provavelmente a distância entre os cristais é maior. Supõe-se ainda que há uma maior probabilidade de formação de espaços vazios com relação aos cristais romboédricos, pois devido à sua geometria o encaixe entre os cristais não é tão perfeito. Com a formação de espaços vazios (“buracos”) o material torna-se mais poroso, e consequentemente menos resistente, explicando assim o baixo desempenho do produto formulado com carbonato de origem mineral.

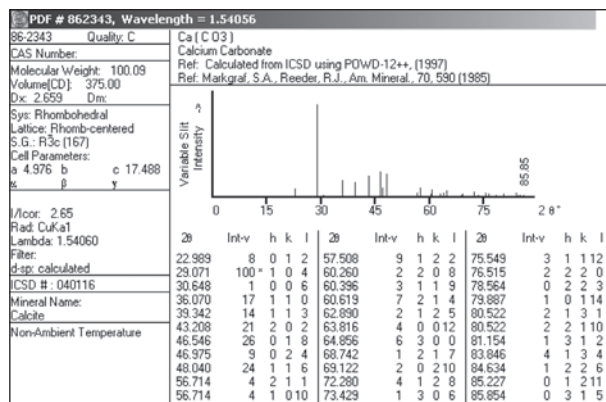


Figura 3. Difratograma Padrão 86-2343

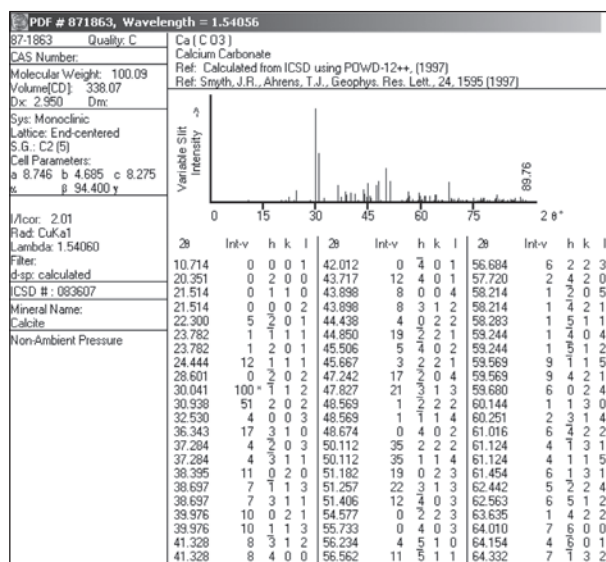


Figura 4. Difratograma padrão 87-1863

Conclusão

Após a realização dos experimentos concluímos que o carbonato de origem mineral não é recomendado como aditivo para tubos de PVC rígido destinado à rede de água, visto que a qualidade do produto final ficaria assim comprometida. Então, sugerimos a utilização do carbonato de origem mineral apenas para a produção de tubos destinados à redes de esgoto, que em suas aplicações não são submetidos à pressão, servem apenas como um condutor. E devido o grau de resistência necessário para tubos destinados às redes de esgoto ser bem menor, os testes de controle

de qualidade dos mesmos são bem mais brandos que os demais, possibilitando assim que os produtos com carbonato mineral em sua composição sejam facilmente aprovados nos testes de qualidade exigidos.

Referências

1. Nunes, L. R.; Junior, A. R. - *Tecnologia do PVC*, 2.ed. ProEditores: São Paulo, **2006**.
2. *Braskem*, Disponível em <www.braskem.com.br>. Acessado em set. **2009**.
3. *Instituto do Pvc*, Disponível em: <www.institutodopvc.org>. Acessado em set. **2009**.
4. *Solvay*. Disponível em: <www.solvayindupa.com>. Acessado em set. **2009**.
5. Iozzi, M. A.; Martins, M. A.; Mattoso, L. H. C. *Polímeros*, 14(2), **2004**.
6. Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 14262/99*: Ensaio de Resistência ao Impacto, Rio de Janeiro, **1999**.
7. Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 5647/04*: Tubo Infra estrutura PN 0,6 a 1,0 MPa, Rio de Janeiro, **2004**.
8. Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 5648/99*: Tubo Predial Água Fria PN 750 KPa, Rio de Janeiro, **1999**.
9. Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 5688/99*: Sistemas prediais de água pluvial e de esgoto, Rio de Janeiro, **1999**.
10. Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 5683/8*: Ensaio de Pressão Hidrostática Interna de curta duração, Rio de Janeiro, **1981**.

Shamon H. F. Souza¹, Fernando A. Silva^{1,2*} & Eliane C. Vilela³.

¹Universidade Estadual de Goiás, Caixa Postal 459, CEP 75001-970, Anápolis, GO.

²Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, Av. Eng. Roberto Mange, 239, Jundiá, Anápolis – GO, CEP 75.113-630

³Universidade Federal de Goiás, Caixa Postal 131, Goiânia – GO, CEP 74001-970.

*e-mail: fernandoa@sistemafieg.org.br

Análise Físico-Química e Microbiológica da Água do Córrego Cascavel

Georgia R. S. Sant'Ana, Carlos E. R. Sant'Ana, Joice R. Maciel & Cristal R. Costa

O presente estudo objetivou realizar o monitoramento do córrego Cascavel, localizado em Goiânia, através de análises físico-químicas e microbiológicas da água de superfície. Foram selecionados quatro pontos, a partir dos quais as amostras foram coletadas, no período de março a setembro de 2006. Foram identificadas diversas fontes poluidoras para o córrego, dentre as quais se destacam a exploração desordenada do solo e a presença de esgotos domésticos, apontados como responsáveis pelos níveis elevados de matéria orgânica e coliformes, indicadores de contaminação de origem fecal na água, considerando-se os parâmetros de corpos d'água classe 2 presentes na Resolução CONAMA nº 357/2005.

Palavras-chave: *qualidade da água, parâmetros físico-químicos, microbiológicos, poluição.*

The objective of this study was to evaluate the quality of the Cascavel stream, located in Goiânia, through physical-chemical and microbiological analysis of water surface. Four sites along the stream were selected for water sampling. Samples were taken from March through September 2006. It was possible to indicate several polluting sources as disorganized soil exploitation and dumping of domestic sewage, pointed as responsible for the elevated levels of organic matter and coliforms indicator of faecal pollution in water, which indicates that the stream is contaminated, taking into account the parameters of water bodies class 2 (established by CONAMA Resolution no. 357/2005).

Key words: *water quality, physical-chemical and microbiological parameters, pollution.*

Introdução

O histórico de má utilização da água na Terra é complexo e está diretamente relacionado ao crescimento da população, sendo que a saúde humana pode ser afetada por diferentes problemas, uma vez que são inúmeras as impurezas que se apresentam nas águas naturais, algumas inócuas e outras extremamente perigosas¹.

As doenças de veiculação hídrica são causadas geralmente por microorganismos patogênicos de natureza animal, entérica ou humana, que são transmitidos normalmente pela via fecal-oral, o que significa dizer que os microorganismos são excretados nas fezes de indivíduos infectados e ingeridos na forma de água ou alimento contaminado por água poluída de fezes².

A análise da água de um manancial pode evidenciar o uso inadequado do solo, os efeitos do lançamento de efluentes, suas limitações de uso e seu potencial de auto-depuração³, isto é, sua capacidade de restabelecer o equilíbrio após o recebimento de efluentes. Dentre os parâmetros utilizados para qualificar a água estão os físico-químicos (pH, dureza total, cloretos, alcalinidade e sólidos totais) e os microbiológicos (coliformes fecais e totais)⁴⁻⁶.

Desde 1950, o Brasil apresenta problemas de escassez hídrica nos grandes centros urbanos que decorrem principalmente do crescimento populacional e industrial, exclusão social e a expansão agrícola⁷ e os efluentes domésticos estão entre os grandes responsáveis pela degradação dos recursos hídricos⁸.

O presente trabalho teve como objetivo analisar os fatores físico-químicos e microbiológicos da água do Córrego Cascavel, localizado em Goiânia, Goiás, que está sob interferência de atividades agrícola e urbana, a fim de compará-los com os valores preconizados pela Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA³.

Metodologia

O córrego Cascavel nasce no setor Vila Rosa em Goiânia-GO, apresenta a extensão de dez quilômetros e deságua no Ribeirão Anicuns. Este, por sua vez, deságua no Rio Meia Ponte, que abastece Goiânia e influencia diretamente a qualidade de vida dos moradores da

cidade. O estudo foi baseado em quatro pontos de coleta, localizados entre a Alameda Aliança, a Avenida Leblon e a Avenida Copacabana, entre os setores Vila Rosa e Jardim Atlântico, Goiânia, Goiás (Figura 1). O Ponto 1 corresponde à nascente do córrego Cascavel, a 805,9m de altitude e coordenadas UTM 0682534E e 8147853N; o Ponto 2 está situado no fundo de uma chácara, a 822,0m de altitude e coordenadas UTM 0682429E e 8148147N; o Ponto 3 está próximo à ponte da Avenida Independência, a 804,4m de altitude e coordenadas UTM 0682264E e 8148519N e o Ponto 4 está próximo a residências e chácaras, a 808,5m de altitude e coordenadas UTM 0682069E e 8148692N.



Figura 1. Mapa da localização do Córrego Cascavel com a identificação dos 4 pontos de coleta.

As amostras de água foram coletadas durante o período de abril a setembro de 2006, entre 8 e 9 horas da manhã e com profundidade de, no mínimo, 15 cm: para as análises microbiológicas os frascos foram esterilizados previamente e para as físico-químicas os frascos foram lavados com a água do córrego antes da coleta⁹. Foram analisados os seguintes parâmetros: temperaturas do ar e da água, oxigênio dissolvido, turbidez, pH, condutividade elétrica e nitrito (físico-químicos) e coliformes fecais (microbiológico)¹⁰. Para a quantificação dos coliformes totais na amostra, foi utilizado o método dos tubos múltiplos que permite determinar o número mais provável (NMP) de microrganismos existentes. Após a quantificação realizou-se o teste confirmativo de *Escherichia coli* com Caldo Lactosado Verde Brilhante Bile¹¹.

Os parâmetros analisados nos pontos de 1 ao 4 foram comparados com os parâmetros estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357 - 17 de março de 2005 - para águas de Classe 2.

Resultados e discussão

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

Nas Tabelas 1-4 são apresentados os valores obtidos para as variáveis físico-químicas e microbiológica nos pontos de coleta 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

A variação da temperatura do ar no córrego Cascavel (Figura 2), nos meses de abril a setembro de 2006, apresentou um padrão sazonal cíclico com duas estações distintas: uma quente e úmida (abril e maio) e outra mais fria e seca (julho a setembro), embora não tenha havido expressiva diferenciação entre os pontos de coleta ao longo do córrego.

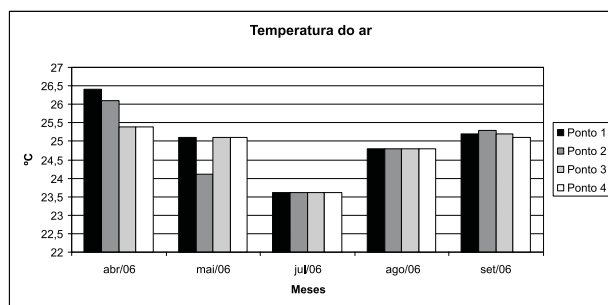


Figura 2. Variação da temperatura do ar nos 4 pontos de coleta no Córrego Cascavel durante o período de abril a setembro de 2006.

A temperatura da água (Figura 3), que variou de 24,2 °C e 24,7 °C, não apresentou o mesmo padrão sazonal.

Houve coincidência entre os meses mais frios e os de temperaturas da água mais baixas (julho), mas não coincidiram os meses de temperatura do ar (agosto) e de da água mais elevadas (abril).

As concentrações de oxigênio dissolvido apresentaram valores abaixo do especificado pela Resolução do CONAMA nº 357 - 17 de março de 2005, apesar de ter havido um leve aumento de sua concentração no mês de julho (Figura 4), o que coincide com o período da seca. Isso evidencia que o ambiente vem sofrendo grande descarga de matéria orgânica, principalmente dos esgotos domésticos. Dessa forma, os resíduos orgânicos despejados nos corpos d'água são decompostos por microorganismos que utilizam o oxigênio na respiração. Assim, quanto maior a carga de matéria orgânica, maior o número de microorganismos decompositores e, conseqüentemente, maior o consumo de oxigênio menor concentração de oxigênio dissolvido no corpo d'água.^{12, 13}

Os aspectos climatológicos de uma região também influenciam os parâmetros avaliados, como a turbidez do corpo d'água. Em um período de maior precipitação pode ocorrer um aumento na turbidez em função do grande aporte de material que é carregado pelas chuvas para o corpo d'água em questão, como o que provavelmente ocorreu com o ponto 2 (Figura 5), que no mês de abril apresentou 31,8 NTU, o que também pode ser reforçado pela presença de processo erosivo às margens do córrego. Por outro lado,

Tabela 1. Variação dos resultados das análises físico-químicas e microbiológicas do Ponto 1 no período de abril a setembro de 2006.

PONTO 1								
Coletas	Variáveis							
	Temperatura do ar (°C)	Temperatura da água (°C)	Oxigênio dissolvido (mg/L)	Turbidez (NTU)	pH	Condutividade (µ S/cm)	Nitrito (mg/LN)	Coliformes Fecais (Nmp / 100 mL)
Abril	26,4	24,7	3,67	1,32	5,69	38,0	1,12	220
Maio	24,1	24,0	3,54	2,79	5,62	42,7	1,25	240
Julho	23,6	23,3	5,02	28,5	6,03	43,3	1,20	280
Agosto	24,8	23,5	4,38	12,5	5,70	52,7	1,98	350
Setembro	25,2	23,8	4,15	19,4	5,60	53,0	1,75	500
Média	25,0	23,9	4,15	12,9	5,75	45,9	1,45	318
Máxima	26,4	24,7	5,02	28,5	6,03	53,0	1,92	500
Mínima	23,6	23,3	3,54	1,32	5,62	42,7	1,12	220
CONAMA	*	*	Min. 6mg/L	Máx. 40 NTU	6,0 a 9,0	*	Máx. 1 mg/L N	Máx. 200 Nmp / 100mL

Tabela 2. Análises físico-químicas e microbiológicas do Ponto 2 no período de abril a setembro de 2006.

PONTO 2								
Coletas	Variáveis							
	Temperatura do ar (°C)	Temperatura da água (°C)	Oxigênio dissolvido (mg/L)	Turbidez (NTU)	pH	Condutividade (µ S/cm)	Nitrito (mg/LN)	Coliformes Fecais (Nmp / 100 mL)
Abril	26,1	24,4	5,11	31,8	6,17	30,2	5,23	350
Maio	24,1	22,5	5,18	16,4	5,18	26,4	4,47	280
Julho	23,6	21,7	5,99	16,5	5,99	20,1	3,25	500
Agosto	24,8	23	4,70	13,4	4,70	31,0	4,26	350
Setembro	25,3	23,4	5,03	20,8	5,12	3,16	4,15	500
Média	24,8	23	5,20	19,8	5,43	27,9	4,27	396
Máxima	26,1	24,4	5,99	31,8	6,17	31,6	5,23	500
Mínima	23,6	21,7	4,70	13,4	5,12	20,1	3,25	280
CONAMA	*	*	Min. 6mg/L	Máx. 40 NTU	6,0 a 9,0	*	Máx. 1 mg/L N	Máx. 200 Nmp/100mL

Tabela 3. Variação dos resultados das análises físico-químicas e microbiológicas do Ponto 3 no período de abril a setembro de 2006.

PONTO 3								
Coletas (2006)	Variáveis							
	Temperatura do ar (°C)	Temperatura da água (°C)	Oxigênio dissolvido (mg/L)	Turbidez (NTU)	pH	Condutividade (µ/cm)	Nitrito (mg/LN)	Coliformes Fecais (Nmp / 100 mL)
Abril	25,4	24,7	4,71	26,8	6,66	50,9	9,58	280
Maio	25,1	23,1	5,75	23,9	6,56	23,3	8,04	300
Julho	23,6	22,3	5,72	15,6	6,66	56,3	8,02	500
Agosto	24,8	23,7	4,01	12,3	6,68	48,5	7,26	350
Setembro	25,2	23,9	4,19	22,1	6,70	49,2	7,12	900
Média	24,8	23,5	4,88	20,1	6,65	51,6	8,00	466
Máxima	25,4	24,7	5,75	26,8	6,70	56,3	9,58	900
Mínima	23,6	22,3	4,01	12,3	6,56	48,5	7,12	280
CONAMA	*	*	Min. 5mg/L	Máx. 100 NTU	6,0 a 9,0	*	Máx. 1 mg/L N	Máx. 200 Nmp/100mL

os valores mais altos de turbidez foram encontrados na estação da seca (mês de julho), o que pode ser explicado pela ocorrência de descarte de esgotos sanitários.

O Ponto 3 foi o que apresentou valores médio de turbidez mais altos (20,1 NTU), isso pode ser devido a baixa profundidade, descargas de agrotóxicos, erosão provocada por atividades agrícolas e urbanas, efluentes industriais e domésticos e lixo de toda espécie⁹.

Outro parâmetro importante avaliado é o pH (Figura 6), que é diretamente influenciado pela quantidade

de matéria morta a ser decomposta. Quanto maior a quantidade de matéria orgânica disponível menor será o pH, o que está diretamente relacionado com o processo de decomposição desses materiais⁴⁻⁶.

O Ponto 2 apresentou a menor média dos valores de pH durante o período de amostragem, caracterizando um alta carga de matéria orgânica no local. Esse fator pode ser explicado pelo fato de esse ponto estar localizado entre um pasto e uma casa com uma fossa séptica semi-aberta.

Tabela 4. Variação dos resultados das análises físico-químicas e microbiológicas do Ponto 4 no período de abril a setembro de 2006.

PONTO 4								
Coletas (2006)	Variáveis							
	Temperatura do ar (°C)	Temperatura da água (°C)	Oxigênio dissolvido (mg/L)	Turbidez (NTU)	pH	Condutividade (µS/cm)	Nitrito (mg/ LN)	Coliformes Fecais (Nmp / 100 mL)
Abril	25,4	24,2	4,72	10,5	7,20	2,12	13,1	170
Mai	25,1	22,3	4,94	9,85	7,50	2,02	12,5	280
Julho	23,6	20,7	6,32	47,1	7,29	1,33	10,3	350
Agosto	24,8	23,9	4,15	7,66	7,28	1,76	11,9	500
Setembro	25,1	23,2	4,25	17,7	7,18	1,66	11,2	500
Média	24,8	22,9	4,88	18,6	7,29	1,78	11,8	360
Máxima	25,4	24,2	6,32	47,1	7,50	2,15	13,1	500
Mínima	23,6	20,7	4,15	7,66	7,18	1,33	10,3	170
CONAMA	*	*	Min. 5mg/L	Máx. 100 NTU	6,0 a 9,0	*	Máx. 1 mg/L N	Máx. 200 Nmp/100mL

O pH também influencia a condutividade, depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes no corpo d'água, e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes¹². O Ponto 3 apresentou os valores mais altos de condutividade elétrica (56,3 µS/cm). Já o Ponto 4 apresentou os valores mais baixos (1,33 µS/cm) (figura 7). Altos valores obtidos para a condutividade elétricas são característicos de ambientes impactados, em geral níveis superiores a 100µS/cm.

Outro indicador de contaminação dos corpos d'água é o nitrito. Em águas superficiais, a presença de nitrito pode indicar a decomposição parcial de matéria orgânica, descarga excessiva oriunda de estação de tratamento de água, poluição industrial/doméstica ou adubação química utilizada nas lavouras¹⁴.

No período chuvoso o córrego Cascavel apresentou altas concentrações de nitrito (Figura 8), o que se deve à proximidade das moradias ao córrego, o qual recebe grande quantidade de restos de alimentos e descarte de esgotos. Em águas poluídas, a presença de nitrito pode indicar a presença de bactérias redutoras de nitrato, quando as condições presentes são anaeróbias. Para acontecer a redução ou oxidação do nitrogênio, há o consumo de oxigênio dissolvido no meio aquático¹⁴, o que explica a baixa concentração de oxigênio dissolvido nesses pontos.

Análise microbiológica

As bactérias do grupo coliforme são consideradas os principais indicadores de contaminação fecal⁴⁻⁶. O critério para que essas bactérias sejam consideradas indicadores ideais de poluição é que estejam presentes em grande número nas fezes humanas e de animais, além de estar presentes em efluentes residuais, serem detectáveis por métodos simples, não estarem presentes na água limpa e serem exclusivamente de origem fecal. Um membro do grupo dos coliformes, *Escherichia coli*, satisfaz a maior parte desses critérios e sua presença em amostras de água pode indicar a contaminação por outros patógenos intestinais¹⁵. Além disso, observa-se que a água poluída é um importante veículo na transmissão de uma grande variedade de doenças e sua qualidade microbiológica é um fator indispensável para a Saúde Pública¹⁶.

Durante o período de monitoramento (Figura 9), os Pontos 1 e 3 apresentaram a menor e a maior média de valores de coliformes fecais (466 e 318 NMP/100mL, respectivamente). O mês de setembro de 2006 apresentou os maiores valores, provavelmente devido ao volume de água estar reduzido. Os valores não deveriam ter excedido um limite de 200 coliformes fecais por 100 mililitros, em 80% das amostras, segundo a Resolução do CONAMA nº

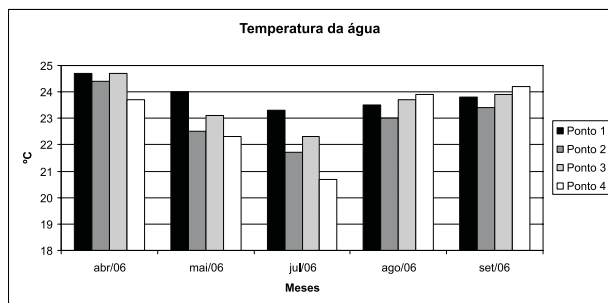


Figura 3. Variação da temperatura da água nos 4 pontos de coleta no Córrego Cascavel durante o período de abril a setembro de 2006.

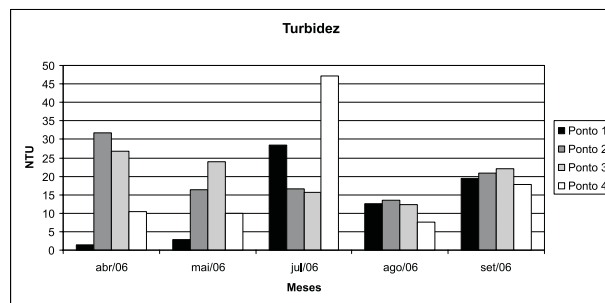


Figura 5. Variação da turbidez nos 4 pontos de coleta no Córrego Cascavel durante o período de abril a setembro de 2006.

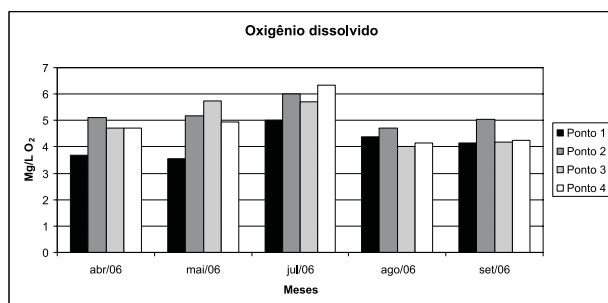


Figura 4. Concentração de oxigênio dissolvido nos 4 pontos de coleta no Córrego Cascavel durante o período de abril a setembro de 2006.

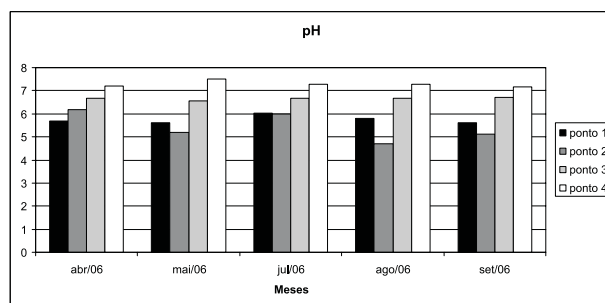


Figura 6. Variação de pH nos 4 pontos de coleta no Córrego Cascavel durante o período de abril a setembro de 2006.

357 - 17 de março de 2005, porém a maioria das amostras excedeu o limite previsto pela legislação.

Através do teste confirmativo, comprovou-se que o tipo de coliforme encontrado nos pontos do córrego Cascavel é a *Escherichia coli*, a qual habita o trato intestinal dos seres vivos¹⁷.

Conclusão

A partir do monitoramento realizado no córrego Cascavel foi possível detectar diversos problemas que impactam diretamente as suas características físico-químicas e microbiológicas e a qualidade de vida da população que vive nas imediações. Parte desses problemas se deve à grande quantidade de moradias próximas ao córrego, que tem sofrido constantes impactos decorrentes de atividades antrópicas. Os resultados obtidos para as análises físico-químicas indicam valores inadequados para os parâmetros, considerando-se a resolução 357/2005 do CONAMA e que caracterizam a não potabilidade da água. Resultados inadequados semelhantes foram obtidos para as análises

microbiológicas, que por sua vez, apresentaram um número de coliformes fecais acima do indicado, o que indica a provável presença de esgotos clandestinos e de lixo doméstico que caem no manancial.

Referências

1. Moraes, D. S. de L.; Jordão, B. Q.; Rev. Saúde Pública **2002**, 36, 370.
2. Conama. Resolução Conama 357/2005: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, **2005**.
3. Grabow, W.; Water, S. A. **1996**, 22, 193.
4. Golterman, H. L.; Methods for chemical analysis of freshwater, Oxford and Edinburgh: Blacwell Scientific Publications: Philadelphia, **1978**.
5. Bell, C. R.; Holder- Franklin, M. A.; Franklin, M.; Appl. Environ. Microbiol. **1982**, 43(2), 269.
6. Sperling, M. V.; Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, 2.ed., Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG: Belo Horizonte, **1996**.

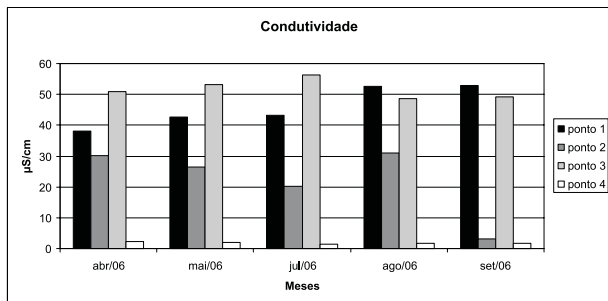


Figura 7. Variação da condutividade nos 4 pontos de coleta no Córrego Cascavel durante o período de abril a setembro de 2006.

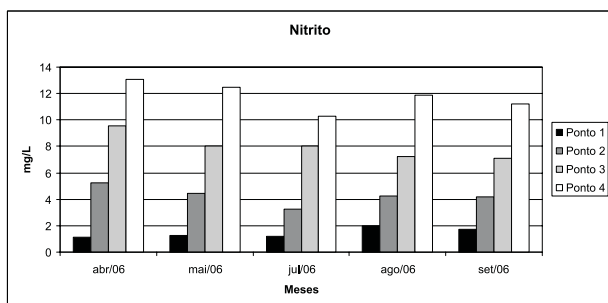


Figura 8. Concentração de nitrito nos 4 pontos de coleta no Córrego Cascavel durante o período de abril a setembro de 2006.

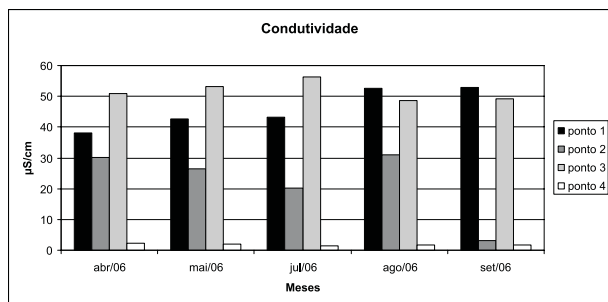


Figura 9. Variação do NMP de coliformes fecais nos 4 pontos de coleta no Córrego Cascavel durante o período de abril a setembro de 2006.

7. Carvalho, R. S. de.; Água, um bem que precisa ser cuidado. http://www.cnrh.gov.br/sitio/index.php?option=com_docman&task=doc_details&gid=698&Itemid=. Acessado em abr. 2010.
8. Baird, C.; Introdução a química ambiental, Bookman: Porto Alegre, 2004.
9. Conte, M. L.; Leopoldo, P. R.; Avaliação de recursos hídricos, UNESP: São Paulo, 2001.

10. Macêdo, J. A. B.; Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas, 3.ed., CRQ-MG: Belo Horizonte, 2005.
11. APHA (American Public Health Association); Standard methods for the examination of water and wastewater, AWWA, 20 th ed., 1998.
12. Richter, C. A.; Neto, J. M. A.; Tratamento de água: tecnologia atualizada, Edgard Blucher: São Paulo, 1991.
13. Baumgarten, M. G. Z.; Pozza, S. A.; Qualidade de águas: descrição de parâmetros químicos referidos na legislação ambiental, FURG: Rio Grande, 2001.
14. Esteves, F. de A.; Fundamentos de Limnologia, 2.ed., Interciência: Rio de Janeiro, 1998.
15. Barrel, R.; Benton, C.; Boyd, P.; Cartwright, R.; Chada, C.; Colbourne, J.; Cole, S.; Colley, A.; Drury, D.; Godfree, A.; Hunter, P.; Lee, J.; Machray, P.; Nicholis, G.; Sartory, D.; Sellwood, J.; Watkins, J.; The microbiology of drinking water-party water quality and public health. Methods for the examination of waters and associated materials. Environment Agency, 2002.
16. Zulpo, D. L; Peretti J.; Ono, L. M; Garcia, J. L.; Seminário de Ciências Agrárias de Londrina, 2006, 27, 107.
17. Silva, N. da; Cantusio Neto, R.; Junqueira, V. C. A. et al.; Manual de métodos de análise microbiológica da água, ITAL:Campinas, 2000.

Georgia R. S. de Sant'Ana^{1,2},
Carlos E. R. Sant'Ana^{3*}, Joice R.
Maciel¹ & Cristal R. Costa¹.

¹Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, CEP 75113-630, Anápolis, GO.

²Agência Municipal do Meio Ambiente, Jardim Botânico de Goiânia, Goiânia, GO.

³Universidade Federal de Goiás, Caixa Postal 131, 74001-970, Goiânia, GO.

*e-mail: kadu@iesa.ufg.br

Adição de Fosfogesso em Cerâmica Vermelha para Fabricação de Tijolos

Claudia N. Duarte & Gislaine Fernandes

A geração crescente de resíduos implica na necessidade de tratá-los ou dispô-los de forma segura, com mínimos prejuízos ambientais. O reaproveitamento do resíduo fosfogesso, gerado na produção de ácido fosfórico, é extremamente importante tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, por se tratar de um resíduo abundante que possui pouca utilização. O presente trabalho verificou-se a resistência física de tijolos, após a queima, produzidos com adição de 10 e 30% de fosfogesso na sua composição, em mistura com a argila.

Palavras-chave: *fosfogesso, tijolos, resíduos.*

A growing generation of waste implies the need to treat them or dispose of them safely, with minimal environmental damage. Recycling of waste phosphogypsum generated in the production of phosphoric acid, is extremely important both in terms of economic and environment, because it is an abundant residue that has little use. Therefore, this article aims to verify the physical resistance of brick after firing produced by adding 10 and 30% of the phosphogypsum composition, mixed with clay.

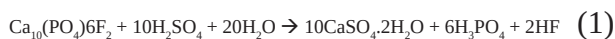
Keywords: *phosphogypsum, brick, waste.*

Introdução

As atividades humanas têm como consequência as produções de diversos tipos de resíduos que, dispostos de forma inadequada, podem provocar problemas de ordem ambiental e de saúde pública. A qualidade de vida das gerações futuras está cada vez mais dependente de uma boa gestão atual dos recursos naturais do nosso planeta. O crescimento econômico não pode ser sustentado, se não houver responsabilidade na utilização desses recursos.

Os resíduos industriais merecem atenção especial quanto ao seu tratamento e sua disposição, pois a sua maioria contém componentes prejudiciais ao meio ambiente. Assim, a disposição de resíduos industriais em aterros sanitários, a céu aberto ou descartados em lagos, rios e mares pode provocar prejuízos ao equilíbrio da natureza e também perdas econômicas¹. A reciclagem de resíduos industriais visa evitar possíveis impactos ambientais decorrentes de seu descarte e reduzir os custos de gerenciamento e manutenção das áreas de deposição. Na indústria da construção civil, a reciclagem também possibilita a substituição e minimiza a exploração de grandes quantidades de recursos naturais. Embora o uso de resíduos na construção civil seja estudado a algum tempo, nos últimos anos tem aumentado o interesse pela aplicação desses materiais. Esse interesse deve-se à soma de razões ecológicas, econômicas e tecnológicas.

Dentre os resíduos industriais, destaca-se o fosfogesso, que é gerado pelas indústrias de fertilizantes fosfatados através do ataque da rocha fosfática com ácido sulfúrico, para a produção do ácido fosfórico. O fosfogesso é um sulfato de cálcio hidratado, com diferentes graus de hidratação, variando de anidro a di-hidratado². O processo de produção do ácido fosfórico ocorre via úmida através do ataque da rocha fosfática com ácido sulfúrico concentrado em uma temperatura de aproximadamente 70°C³. Este processo pode ser definido através da Equação 1⁴.



Para a produção de 1 tonelada de ácido fosfórico são necessárias 3,1 toneladas de rocha fosfática e 2,6 toneladas de ácido sulfúrico⁵. Para cada tonelada de ácido fosfórico produzida, resultam cerca de 4,5 toneladas de fosfogesso. Esse valor é muito expressivo e pode variar com a composição da rocha fosfática⁵⁻⁷. Na Figura 1 é

apresentado um fluxograma simplificado da produção a partir do ataque da rocha fosfática pelo ácido sulfúrico.

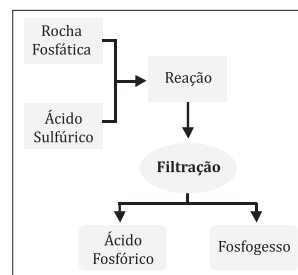


Figura 1. Fluxograma simplificado da produção de fosfogesso

Em escala mundial, em geral, são produzidas anualmente cerca de 150 milhões de toneladas de Fosfogesso. No Brasil a produção é de cerca de aproximadamente 6.5 milhões de toneladas por ano, sendo que a maior parte desse material é armazenado em pilhas no mesmo lugar onde é produzido, principalmente, no estado de Goiás, Minas Gerais e São Paulo³. O Complexo Industrial de Uberaba - MG, da empresa Fوسفertil, é a maior unidade de produção de ácido fosfórico do Brasil, com a capacidade de produção de 700.000 toneladas por ano, consequentemente produzindo cerca de três milhões de toneladas de fosfogesso por ano. Na qual a empresa coloca no mercado apenas 25% de sua produção, sendo obrigada a estocar o excedente em uma pilha, a qual ocupa uma área superior a 1.000.000 m² com altura média de 30 m como pode-se observar na Figura 23.

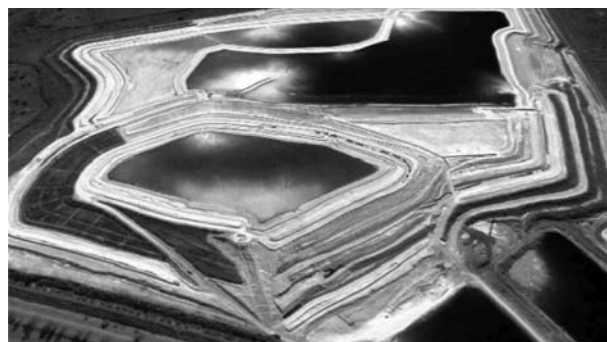


Figura 2. Complexo Industrial de Uberaba da Fوسفertil em Uberaba

A empresa Copebras, localizada na cidade de Catalão (GO), produz aproximadamente 1.600 toneladas/dia de fosfogesso.

Na Figura 3, pode-se observar a pilha de armazenamento de fosfogesso que ocorre na Copebras - Catalão (GO).



Figura 3. Armazenamento do Fosfogesso , Copebrás – Catalão (GO)

A destinação final do fosfogesso pode ser realizada através de sua deposição em grandes áreas a céu aberto próximas às fábricas. A maneira de disposição adotada depende da disponibilidade e do custo de áreas nas proximidades da indústria geradora. A legislação ambiental tem aplicado um rígido controle sobre as áreas de deposição de resíduos, originando uma crescente pressão fiscalizadora sobre as indústrias geradoras desses materiais⁶. O manuseio e a disposição inadequada do fosfogesso podem provocar sérios riscos ao meio ambiente, tais como: contaminações de mananciais de água, do solo superficial e do subsolo, ocasionadas pela lixiviação dos metais pesados e de substâncias ácidas provenientes do material. Os efeitos causados pelas suas partículas radioativas, esses ainda não foram plenamente avaliados.

Os problemas decorrentes do aumento da produção de fertilizantes e conseqüentemente da quantidade de resíduos armazenados devem ser analisados e solucionados. Uma das alternativas é a sua aplicação na área agrícola como fonte de cálcio, principalmente para solos tropicais e sub-tropicais; ou ainda, como fonte de enxofre para solos que apresentam ausência desse nutriente. O fosfogesso também pode ser utilizado como redutor de alcalinidade e salinidade em solos salinos ou com alto teor de sódio, resultando na melhoria de culturas e qualidade de frutas¹. Na indústria cimenteira, o fosfogesso é utilizado como retardador de pega. Na construção civil, placas, painéis, tijolos e ladrilhos podem ser confeccionados a partir desse material. E ainda, na área de pavimentação, é possível a sua aplicação na construção de bases, sub-bases e aterros rodoviários.

Essa última aplicação tem a vantagem de associar a possibilidade da utilização de grandes quantidades do resíduo à substituição da exploração de recursos naturais. No entanto, o aproveitamento do fosfogesso é ainda muito limitado em relação à quantidade produzida, constituindo-se em importante tema para novas investigações tecnológicas⁸.

O fosfogesso, como muitos outros resíduos, não pode ser empregado sozinho devido à sua baixa capacidade de suporte. Porém, misturas desses resíduos com outras matérias primas, como a cal ou cimento podem resultar num material adequado, que apresente propriedades vantajosas⁹. Uma outra possível mistura seria a do fosfogesso com a argila, que atualmente é utilizada na produção de tijolos (cerâmica vermelha). A argila é um material, extraído de jazidas naturais, de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado a uma quantidade limitada de água. O processo de extração desta argila causa desequilíbrios e impactos ambientais negativos como desmatamento das áreas e erosões próximas as jazidas de extração¹⁰.

No Brasil a extração de argilas é realizada a céu aberto. O plano de extração normalmente prevê a remoção da vegetação e solo arável, a drenagem da água do local, o aproveitamento completo da jazida e a formação de plataformas que facilitem o transporte. Os equipamentos normalmente utilizados na extração de argilas são retroescavadeiras ou escavadeiras. O transporte da argila da jazida à fábrica, em geral, é feito em caminhões basculantes¹⁰.

A argila é uma rocha finamente dividida, constituída por minerais, matéria orgânica e outras impurezas. Ela possui elevado teor de partículas com reduzido tamanho de grão, quando pulverizada e umedecida torna-se plástica, após a secagem é dura e rígida, e posterior ao processo de queima a alta temperatura (superior à 1000 °C) adquire elevada dureza¹¹. Argilas para fabricação de tijolos devem ser facilmente moldáveis, ter resistência mecânica adequada antes e após a queima e preferencialmente apresentar cor vermelha após a queima a temperaturas relativamente altas (geralmente 950°C), com o mínimo de trincas e empenamentos^{12,13}.

Os elementos básicos da argila para cerâmica vermelha são os argilominerais, que são uma mistura de caulinita, illita e outros. Junto a estes argilominerais

são encontrando também quartzo, mica, compostos de ferro, carbonatos e outros. A caulinita é o principal argilomineral componente das argilas, sendo responsável pela elevada resistência mecânica dos produtos cerâmicos. Quando pura, é pouco utilizada em cerâmica vermelha por necessitar de altas temperaturas para adquirir melhor resistência. Deve ser misturada a outros tipos de argilas. A Ilita (ou taguá) é pouco refratária devido à presença de elementos alcalinos na sua formação e devido à presença de ferro, possui a cor avermelhada, sendo muito utilizada em blocos, telhas e lajotas. É, em geral, muito plástica, de fácil moldagem e apresenta bom desempenho na secagem¹¹.

A indústria cerâmica tem um papel importante para a economia do país. Segundo dados da Associação Nacional da Indústria da Cerâmica, a indústria cerâmica é formada por mais de 7 mil empresas que faturam cerca de R\$ 6 bilhões por ano. O segmento gera cerca de 400 mil empregos diretos e mais de 1,25 milhões de empregos indiretos³. A produção de blocos cerâmicos apresenta impactos ambientais ao longo de todo o seu processo além de retirar do solo um bem natural, degradando-o.

Portanto, este trabalho teve como objetivo misturar o resíduo fosfogesso em várias proporções com a argila para a produção de tijolos e analisar sua resistência mecânica, após a mistura, visando contribuir com a minimização da disposição deste resíduo nas indústrias que produzem ácido fosfórico bem como diminuir os impactos ambientais causados pelo processo de extração das jazidas de argilas.

Materiais e Métodos

A Argila utilizada no experimento é uma composição de Caulinita e Ilita (ou taguá), encontrada em jazidas de São Bernardo do Campo – SP. O Fosfogesso utilizado na mistura foi doado pela empresa produtora de fertilizantes fosfatados - Copebrás - situada no município de Catalão – Goiás. De acordo com análises desta empresa, o fosfogesso produzido possui um pH na faixa de 4,0 a 6,0 e a sua composição está demonstrada na Tabela 1.

Para verificar se a adição do Fosfogesso (Sulfato de Cálcio) interfere nas propriedades de resistência do tijolo ao ser misturado com argila foram realizados ensaios de tensão de ruptura à flexão em corpos de prova, de

acordo com as normas da ABNT NBR-13818/97¹⁴. Todas as análises e ensaios foram realizados no laboratório de cerâmica estrutural da Escola Senai Mario Amato em São Bernardo do Campo em São Paulo.

Tabela 1. Composição do Fosfogesso

Componente	Teor (%)
Cálcio	3,0
Enxofre	17,0
Fósforo	0,5
Flúor	0,8
Sílica	1,0
Umidade	30
H ₂ O Combinada	20

Para a confecção dos corpos de provas foi necessário a preparação da matéria prima a ser extrudada. A matéria prima utilizada nos corpos de prova foi preparada de acordo com as normas da ABNT NBR-13818/97. Os corpos de prova foram moldados e extrusados em uma extrusora, conforme mostra a Figura 4.

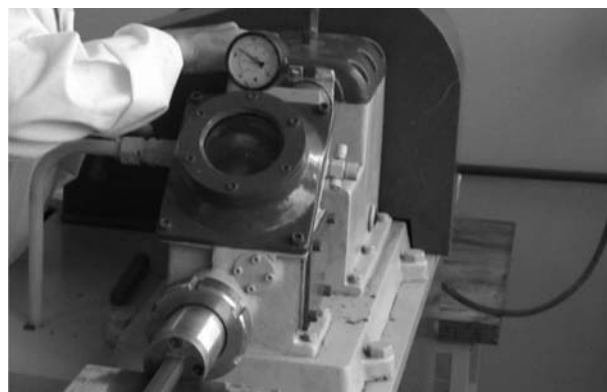


Figura 4. Extrusão dos corpos de prova

Foram feitos 10 corpos de prova somente com a argila pura, sem adição de fosfogesso, e 10 corpos de provas para cada amostra na qual foram adicionados fosfogesso na proporção de 15% e 30%. Os corpos de prova podem ser visualizados na Figura 5.

Após a extrusão dos corpos de prova os mesmos foram levados a estufa na qual por 24 horas a 110oC para secagem. Após a secagem, os corpos de prova foram levados ao forno a uma temperatura de 950oC com a finalidade de queima dos mesmos.



Figura 5. Corpos de prova extrusados.

Os ensaios de tensão de ruptura à flexão (TRF) foram realizados após a secagem e a queima dos corpos de prova, de acordo com a NBR-13818/91⁴, utilizando o equipamento de medição de tensão, como mostra a Figura 6. Esse teste teve como objetivo avaliar a resistência dos corpos de prova com argila pura e com diferentes concentrações de fosfogesso.

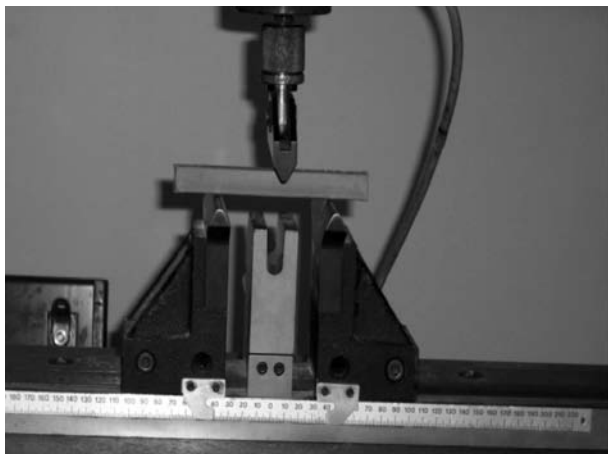


Figura 6. Ensaio de tensão (TRF) para determinação da carga de ruptura (P).

Os cálculos de tensão (TRF) dos corpos de prova, foram calculados utilizando a equação 2, de acordo com a NBR-13818/97.

$$TRF = \frac{3 * P * L}{2 * a^2 * b} \quad (2)$$

Sendo: TRF = tensão de ruptura à flexão (Kgf/cm²), L = distância entre os cutelos de apoio (8 cm para todos os corpos de prova), a = espessura do corpo de prova (cm), b = largura do corpo de prova (cm) e P = carga de ruptura (Kgf).

Resultados e Discussão

Os resultados dos ensaios de tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova com argila pura e com argila combinada com fosfogesso, nas diferentes concentrações, são mostrados nas Tabelas 2, 3 e 4. De acordo com os resultados (Tabela 2-3) foi observado aumento significativo da resistência dos corpos de prova ao qual foram adicionados as o fosfogesso.

Isto se justifica devido o sulfato de Cálcio hidratado (fosfogesso) possuir granulometria menor e em formato de fios, já a argila é constituída de granulometrias maiores e cilíndricas. Desta forma, a presença de fosfogesso aumenta a superfície de contato entre as duas matérias primas o que, consequentemente, aumenta a resistência do produto final que é das mais importantes características dos produtos cerâmicos. Considerando como exemplo a produção de tijolos da Cerâmica Catalão, situada em Catalão/GO, a qual produz aproximadamente 1,5 milhões de tijolos mensal, e sendo o peso de cada tijolo de aproximadamente 2,5 kg, a adição de 30% de fosfogesso em sua formulação eliminaria aproximadamente 1.200 toneladas ao mês. Com relação a viabilidade econômica da utilização do fosfogesso, não haveria perdas ou ganhos, pois o custo da tonelada do fosfogesso é praticamente o mesmo de uma tonelada de argila. Portanto, a utilização deste passivo seria importante não só pela diminuição do mesmo em pilhas à céu aberto, mas também pela diminuição dos impactos ambientais causados pela extração da argila.

Tabela 2. Resistência mecânica a flexão (TRF) argila pura

Corpo de prova	Espessura (cm)	Largura (cm)	Força (Kgf)	TRF (Kgf/cm ² - MPa)	
SCP 21	1,63	1,63	40,6	112,49	11,02
SCP 22	1,64	1,63	40,7	111,40	10,92
SCP 23	1,63	1,63	42,1	116,65	11,43
SCP 24	1,63	1,63	42,6	118,03	11,57
SCP 25	1,63	1,63	44,2	122,47	12,00
SCP 26	1,63	1,63	44,3	122,75	12,03
SCP 27	1,63	1,63	41,1	113,88	11,16
SCP 28	1,63	1,63	40,00	110,83	10,86
SCP 29	1,63	1,63	45,60	126,35	12,38
SCP 30	1,64	1,64	39,30	106,92	10,48
			Média	116,18	11,39

Tabela 3. Resistência mecânica à flexão (TRF) argila pura com 15% de Fosfogesso

Corpo de prova	Espessura (cm)	Largura (cm)	Força (Kgf)	TRF (Kgf/cm ² - MPa)	
SC 21	1,63	1,63	52,0	144,95	14,20
SC 22	1,63	1,63	52,7	146,05	14,31
SC 23	1,63	1,63	46,7	130,17	12,76
SC 24	1,64	1,64	49,5	134,69	13,20
SC 25	1,64	1,63	53,3	145,86	14,29
SC 26	1,64	1,63	48,1	131,63	12,90
SC 27	1,64	1,63	43,3	118,49	11,61
SC 28	1,64	1,63	45,3	123,97	12,15
SC 29	1,62	1,62	43,2	121,98	11,95
SC 30	1,64	1,63	49,1	134,37	13,17
			Média	133,22	13,05

Conclusão

Diante dos resultados obtidos pode-se concluir que baseado na resistência física dos corpos de prova obtidos com a mistura fosfogesso e argila torna-se viável a utilização do fosfogesso na produção de tijolos. A utilização desse passivo na produção de tijolos contribuirá não só com as empresas que o geram, como também na preservação ambiental, o que evitaria possíveis degradações de grandes áreas.

Referências

- Silva, L. H. C.; *Aspectos econômico-ambientais do uso do fosfogesso na agricultura*. Instituto brasileiro do fosfato, IBRAFOS: Rio de Janeiro, **1997**.
- Beretka, J.; Properties and utilization of by product gypsum in Australia. Em *The international symposium on phosphogypsum*, Flórida: FIRP, **1980**.
- Silva, N. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, **2001**.
- Malavolta, E.; Gesso Agrícola no ambiente e na nutrição de plantas – perguntas e respostas. Em *II Seminário sobre o uso do fosfogesso na agricultura*, IBRAFOS: Uberaba, **1992**.
- Valery Junior, W.; Reciclagem do fosfogesso, um rejeito da fabricação de ácido fosfórico. Em *Reciclagem de Rejeitos Industriais*, Rio de Janeiro: Fundação Roberto Marinho / CNPQ/ Grupo Verdau, **1991**.
- Freitas, J. B.; *A disposição do fosfogesso e seus impactos ambientais*, IBRAFOS: Rio de Janeiro, **1992**.
- Damasceno, E. C. E.; Lima, J. R. B.; Aproveitamento de resíduos da indústria de mineração: o fosfogesso gerado pela solubilização de concentrados fosfático. Em *III Congresso Ítalo Brasileiro de engenharia mineraria. Eolizioni Pei Srl*, **1994**.
- Pinto, M. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, **2007**.
- Abreu, R. T.; Usos industriais para o fosfogesso. Em *Seminário sobre o uso do gesso na agricultura*, IBRAFOS: São Paulo, **1992**.
- Tomazetti, R. R., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, **2003**.
- Norton, F. H.; *Introdução à tecnologia cerâmica*, Editora Edgard Blücher Ltda: São Paulo, **1973**.
- Santos, P. S., *Tecnologia de Argilas: Fundamentos*, Editora da Universidade de São Paulo: São Paulo, **1975**, v.1.
- Jordão, M.A.P.; Goulart, E.P.; Souza, D.D.D.; Kiyohara, P. K.; *Revista Cerâmica*, **2002**, 35 (237), 87.
- Associação Brasileira de Norma Técnica; *NBR 13818/97: Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios*, Rio de Janeiro, **1997**.

Claudia N. Duarte¹ & Gislaine Fernandes^{2*}.

¹Escola Senai Catalão, Av. Dr. Lamartine P. Avelar, 1400, Setor Universitário, CEP: 75704-020, Catalão - GO.

²Instituto Federal de Ciencia e Tecnologia do Triangulo Mineiro, rua do Corrego Piapitinga, s/n. CEP: 38300-000, Ituiutaba – MG.

*e-mail: gis_fernandess@hotmail.com

Processo de Produção de Cerveja

Amaro A. D. Junior, Antonia G. Vieira & Taciano P. Ferreira

A cerveja é uma bebida alcoólica não destilada, obtida da fermentação alcoólica do mosto de cereal maltado, geralmente malte de cevada. O presente trabalho apresenta as etapas da produção de cerveja, mostrando as matérias-primas que são utilizadas durante o processamento, as quais passam pela fabricação do mosto, fermentação, maturação, filtração e engarrafamento. Este material possibilita uma introdução ao conhecimento de indústria de produção de cerveja, fazendo um apanhado geral das etapas do processo produtivo.

Palavras-chave: *cerveja, fermentação, processamento.*

The beer and a not distilled, gotten alcoholic beverage of the alcoholic fermentation of the must of malted cereal, generally malte of barley. The present work presents the stages of the beer production, showing the raw materials that are used during the processing, which passes for the manufacture of must, fermentation, maturation, filtration and bottling. This paper provides an introduction to the knowledge of industry production of beer, making an overview of the stages of the production process.

Keywords: *beer, fermentation, processing.*

Introdução

A cerveja é uma bebida não destilada, obtida da fermentação alcoólica do mosto de cereal maltado, geralmente malte de cevada. É facultativa a adição de outra matéria-prima amilácea ou lúpulo. O teor alcoólico de uma cerveja pode variar desde 0,05% nas chamadas cervejas sem álcool, até 14,9% de álcool por volume (ABV), na cerveja suíça Samichlaus. Mas a maioria das cervejas mundialmente consumidas fica em volta de 5% e as americanas de 4%.

As cervejas podem ser classificadas segundo seu local de origem, extrato original, cor teor alcoólico, quanto à proporção de malte de cevada, tipo de fermentação, o controle de processo e ao tratamento térmico. Embora as cervejas de mesma classificação apresentem variações de marca para marca, elas são produzidas seguindo basicamente o mesmo processo de fabricação. A fabricação de cerveja não pode ser considerada uma técnica, como, por exemplo, a engenharia elétrica, que depende exclusivamente de conceitos físicos. Somente há pouco mais de 100 anos ela passou a ser estudada cientificamente e, até hoje, não foi possível esclarecer todas as reações que ocorrem no produto. Por isso o estudo de arte cervejeira ainda é baseado em conhecimentos teóricos e empíricos, que foram sendo acumulados ao longo do tempo.

Classificações da cerveja

A cerveja de alta fermentação é aquela obtida pela ação de leveduras cervejeiras que emerge a superfície do líquido na fermentação tumultuosa. A cerveja de baixa fermentação é obtida pela ação de levedura cervejeira que se deposita no fundo da cuba durante ou após a fermentação tumultuosa.

De acordo com seu tipo, internacionalmente conhecido, a cerveja poderá ser denominada *Pilsen*, *Export*, *Lager*, *Dortmunder*, *Munchen*, *Bock*, *Malzbier*, *Ale*, *Stour*, *Porter* e *Weissbier*. As cervejas podem ser classificadas segundo suas características peculiares por¹:

Pilsen: Originada da cidade de Pilsen, na Checoslováquia é obtida a partir de malte tipo pilsen e água de baixa dureza. O extrato primitivo (somatório de todas as substâncias solubilizadas), que varia de 11 a

13,5%, é fermentado com levedo de baixa fermentação (*Saccharomyces uvarum*), resultando numa cor clara, com médio teor alcoólico (3 a 5 %) e teor de extrato. É o tipo de cerveja mais consumida no Brasil por se adequar favoravelmente ao clima do país¹.

Bock: Originária da cidade de Einbeck, Alemanha, trata-se de uma cerveja forte quanto ao extrato primitivo, que é acima de 14%, e de cor escura. Possui baixa fermentação e alto teor alcoólico, sendo produzida somente durante a primavera e o outono¹.

Malzbier: Originária da cidade de Einbeck, Alemanha, possui cor escura e alto poder nutritivo devido ao seu teor de extrato. É tradição de que mulheres em fase de amamentação, tomando este tipo de cerveja, aumentam a produção de leite materno¹.

Stout: Originária da Irlanda é elaborada com maltes especiais, escuros, extrato primitivo de 15% e fermentação geralmente alta. (*Saccharomyces cerevisiae*). Apresenta cor escura, alto teor alcoólico e de extrato e seu sabor associa o amargo do lúpulo com o adocicado do malte¹.

Dortmunder: Originária da cidade alemã Dortmund, na qual a água é de alta dureza permanente, sendo similar ao tipo pilsen, ou seja, clara, médio teor alcoólico e médio teor de extrato¹.

Poter: Originária da Inglaterra é elaborada com maltes escuros e sua fermentação pode ser alta ou baixa, inclusive com fermentação posterior, na própria garrafa. É forte quanto ao extrato primitivo, tem alto teor alcoólico e cor escura¹.

Weissbier: Oriunda da Alemanha possui cor clara, médio teor alcoólico e de extrato, sendo elaborada com malte de trigo e de cevada, através de alta fermentação¹.

Munchem: Originária da cidade de Munique, Alemanha, é uma cerveja obtida a partir do malte tipo Munique. O extrato primitivo, que varia de 12 a 14%, é fermentado com levedo de baixa fermentação resulta em um produto de cor escura, médio teor alcoólico e de extrato¹.

Ale: De origem alemã, apresenta cor clara, geralmente avermelhada possuindo extrato primitivo acima de 12,5%, alta fermentação e teor alcoólico que varia de médio a alto¹.

A Tabela 1 apresenta a classificação mais utilizada para a produção de cervejas.

A cerveja também pode ser classificada com relação ao extrato original ou primitivo². Assim, cerveja leve é a

que apresenta extrato primitivo igual ou superior a 7,0% e inferior a 11,0% em peso. Cerveja comum apresenta extrato original ou primitivo igual ou superior a 11,0% e inferior a 12,5% em peso. Cerveja extra tem extrato original igual ou superior a 12,5% e inferior a 14,0%, em peso. Cerveja forte o extrato original é igual ou superior a 14,0%, em peso².

Tabela 1. Classificação de alguns tipos de cervejas.

Cerveja	Origem	Coloração	Teor Alcoólico	Fermentação
Pilsen	Alemanha	Clara	Médio	Baixa
Dortmunder	Alemanha	Clara	Médio	Baixa
Stout	Inglaterra	Escura	Alto	Geralmente Baixa
Porter	Inglaterra	Escura	Alto	Alta ou Baixa
Weissbier	Alemanha	Clara	Médio	Alta
München	Alemanha	Escura	Médio	Baixa
Bock	Alemanha	Escura	Alto	Baixa
Malzbier	Alemanha	Escura	Alto	Baixa
Ale	Inglaterra	Clara e Avermelhada	Médio ou Alto	Alta
Ice	Canadá	Clara	Alto	Baixa

Extrato original é a quantidade de extrato antes de iniciar o processo de fermentação. Extrato originado no começo do cozimento e sua unidade são dados em platô (°P)². Extrato aparente é o extrato medido durante o processo de fermentação. O nome aparente é dado devido ao erro analítico originado pelo álcool que possui uma densidade diferente da água. Extrato real é o extrato medido durante o processo de fermentação, considerando a correção da densidade do álcool².

Outra forma de classificar a cerveja é pela cor. A cerveja clara deve ter cor correspondente a menos de 15 unidades EBC (*European Brewery Convention*)². Já a cerveja escura a cor deve corresponder a 15 ou mais unidades de EBC².

O teor alcoólico pode também ser usado na classificação da cerveja. Desta forma, cerveja sem álcool é aquela que seu conteúdo em álcool é menor que 0,5% em volume, não sendo obrigatória a declaração no rótulo do conteúdo alcoólico. As cervejas com álcool apresentam o conteúdo alcoólico igual ou superior a 0,5% em volume e é obrigatório constar no rótulo da cerveja este conteúdo².

Cerveja de baixo teor alcoólico é aquela que tem a que tiver 0,5% de álcool, porém não pode ultrapassar 2,0%.

A cerveja puro malte é aquela que possui 100% de malte de cevada, em peso, sobre o extrato primitivo, como fonte de açúcares².

A cerveja que possuir proporção de malte de cevada maior ou igual a 50%, em peso, sobre o extrato primitivo, como fonte de açúcares. Cerveja com o nome do vegetal predominante é aquela que possuir proporção de malte de cevada maior do que 20%, e menor do que 50%, em peso, sobre o extrato primitivo, como fonte de açúcares².

Em relação a fermentação tem-se que a cerveja de baixa fermentação e aquela obtida pela ação do levedo que se deposita no fundo da cuba, durante ou após a fermentação tumultuosa (*Saccharomyces uvarum*)². A de alta fermentação e aquela obtida pela ação do levedo que emerge a superfície na fermentação tumultuosa (*Saccharomyces cerevisiae*). O quadro acima traz um resumo da classificação da cerveja de acordo com aspectos².

Louis Pasteur descobriu que líquidos ácidos quando submetidos a baixas temperaturas tornam-se isentos de microrganismos. A pasteurização provoca uma estabilidade biológica praticamente ilimitada; alterações no aroma e paladar da cerveja, a estabilidade físico-química piora tanto mais quanto maior for o teor de oxigênio dissolvido na cerveja². Ao término do enchimento, é pratica comum às cervejarias submeter á cerveja ao processo de pasteurização, principalmente quando as embalagens vidro (garrafa) e lata são utilizadas. A pasteurização nada mais é que um processo térmico, no qual a cerveja é submetida a um aquecimento a 60 °C e posterior resfriamento, visando conferir maior estabilidade ao produto. Devido a esse processo é possível às cervejarias assegurar uma data de validade ao produto de seis meses após o envasamento². A diferença básica do processamento da cerveja para o chopp é que a cerveja passa por uma etapa de pasteurização, enquanto o chopp é embarrilado sem passar por esse processo².

Características das matérias-primas

ÁGUA

A água é um dos principais fatores a ser levado em consideração na fabricação de cervejas. Basicamente ela

define o local onde a cervejaria deve ser instalada. Para cada 1L de cerveja produzida é gasto em média 10L de água, considerando todas as etapas do processo³.

Água utilizada para fabricar cerveja obrigatoriamente tem que ser potável, podendo sofrer correções químicas de acordo com a sua composição. A sua importância é tanta que ela é um dos fatores decisivos na escolha do local para a instalação de uma cervejaria. As águas com elevados teores de sulfato de cálcio, está associada às cervejas amargas e teores maiores de carbonato de cálcio torna-se a água apropriada para fabricação de cervejas mais escuras e adocicadas. Por exemplo, a cerveja *pilsen* necessita de água mole pobre em cálcio e magnésio para sua produção³.



Figura 1. Água a principal matéria prima da cerveja.

Em geral a água para cervejaria deve ser insípida e inodora para não interferir no gosto e aroma da cerveja, a Tabela 2 apresenta as características físico-químicas necessárias. Também deve possuir pH entre 6,5 e 8,0, na faixa na qual as enzimas do malte atuam para transformação do amido em açúcares fermentáveis³. Em termos gerais, a água para produção de cervejas deve possuir as características³ listadas na Tabela 2.

Muito do sucesso de certas cervejas deve-se às características da água com que são produzidas. Por exemplo, a cerveja produzida em *Pilsen* na Tchecoslováquia ficou famosa porque a água utilizada em sua produção apresentava uma característica peculiar com baixíssima salinidade o que conferia a bebida um paladar especial que conquistou fronteiras

chegando a originar um tipo de cerveja conhecido no mundo inteiro como, “cerveja tipo *Pilsen*”. Outro exemplo pitoresco da importância da água é o da Cervejaria *Coors*, nos EUA. Durante anos a imagem da companhia foi construída apregoando-se que sua cerveja era feita com as águas cristalinas das montanhas do Colorado⁴. A estratégia deu certo e a cerveja tornou-se um sucesso de vendas. A fábrica foi então sendo ampliada sucessivamente e hoje é a maior fábrica individual do mundo. Certamente a *Coors* gostaria de construir novas fábricas em outros locais dos EUA e racionalizar sua logística, mas agora está impedida, visto que as águas cristalinas das montanhas do Colorado só existem no Colorado⁴.

Tabela 2. Características da água ideal para fabricação de uma boa cerveja.

Parâmetro	Unidade	Especificação
Sabor	-	Insípida
Odor	-	Inodora
pH	pH	6,5-8,0
Turbidez	NTU	menor que 0,4
Matéria Orgânica	mg O ₂ /L	0,0-0,8
Sólidos Totais Dissolvidos	mg/L	50-150
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	18-79
Sulfatos	mg SO ₄ /L	1-30
Cloretos	mg Cl/L	1-20
Nitratos	mg NO ₃ /L	Ausente
Cálcio	mg Ca ₂ +/L	5-22
Magnésio	mg Mg ₂ +/L	1-6
CO ₂ livre	mg CO ₂ /L	0,5-5

Atualmente, a tecnologia de tratamento de águas evoluiu de tal forma que, em tese, é possível adequar a composição de qualquer água às características desejadas. Isso porque o custo de alterar a composição salina da água normalmente é muito alto, motivo pelo quais as cervejarias ainda hoje consideram a qualidade da água disponível como fator determinante da localização de suas fábricas. No Brasil, a maioria das regiões dispõe de águas suaves e adequadas à produção das cervejas *laager*, denominação genérica do tipo de cerveja clara e suave que é produzida no país⁴.

MALTE

O malte utilizado em cervejaria é obtido a partir de cevadas de variedades selecionadas especificamente para esta finalidade. A cevada é uma planta da família das gramíneas, parente próxima do trigo, e sua cultura é efetuada em climas temperados. No Brasil é produzida em algumas partes do Rio Grande do Sul durante o inverno, na América do Sul a Argentina é a grande produtora. Após a colheita da safra no campo, os grãos (sementes) de cevada são armazenados em silos, sob condições controladas de temperatura e umidade, aguardando o envio para a Maltaria, que é a indústria que irá fazer a transformação da cevada em malte. Este processo consiste, basicamente, em colocar o grão de cevada em condições favoráveis à germinação, deixar que isto aconteça, e interrompê-la tão logo o grão tenha iniciado o processo de criação de uma nova planta. Nesta fase o amido do grão apresenta-se em cadeias menores que na cevada, o que o torna menos duro e mais solúvel. No interior do grão formam-se enzimas que são fundamentais para o processo de fabricação de cerveja. A germinação é então interrompida por secagem a temperaturas controladas, de modo a reduzir o teor de umidade sem destruir as enzimas formadas.



Figura 2. Planta do cereal malte e o malte já beneficiado pronto para produção de cerveja.

Malte, portanto, é o grão de cevada que foi submetido a um processo de germinação controlada para desenvolver enzimas e modificar o amido, tornando-o mais macio e solúvel (Figura 2). Utiliza-se neste processo, estritamente, as forças da natureza, que proveu as sementes da capacidade de germinar para desenvolver uma nova planta. Tudo o que o homem faz neste processo é controlar as condições de temperatura, umidade e aeração do grão².

LÚPULO

O lúpulo (*Humulus lupulus L.*) é uma trepadeira perene, cujas flores fêmeas apresentam grande quantidade de resinas amargas e óleos essenciais, os quais conferem à cerveja o sabor amargo e o aroma que caracterizam a bebida. Pode-se dizer que é o tempero da cerveja e é um dos principais elementos que os mestres cervejeiros dispõem para diferenciar suas cervejas das demais (Figura 3). A quantidade e o tipo (variedade) de lúpulo utilizado é um segredo guardado a sete chaves pelos cervejeiros².



Figura 3. Planta de onde é retirado o composto lúpulo.

Trata-se de uma cultura dos climas frios do hemisfério norte, sendo os países do norte europeu e os Estados Unidos os grandes produtores. No Brasil não existem condições climáticas adequadas à produção de lúpulo, e todo o suprimento nacional é importados da Europa e Estados Unidos².

A forma mais comum de utilização do lúpulo é em *pellets*, que nada mais são que pequenas pelotas obtidas a partir da prensagem das flores. Consegue-se assim reduzir substancialmente os volumes de lúpulo a transportar, mantendo-se as características originais e puras das flores. Mas nada impede que a flor seja adicionada à cerveja na sua forma original, conforme colhida na lavoura².

FERMENTO

É o nome genérico de microorganismos, também conhecidos por leveduras, e que são utilizados na indústria cervejeira graças à sua capacidade de transformar açúcar em álcool. Especificamente, a levedura utilizada em cervejaria é a espécie *Saccharomyces Cerevisiae* e cada cervejaria possui sua própria cepa (o leigo pode entender cepa como raça). Embora todas as cepas façam basicamente o mesmo trabalho de transformar açúcar em álcool e gás carbônico, o sabor do produto obtido difere de uma cepa para outra, em função de pequenas diferenças de metabolismo e conseqüente formação de substâncias capazes de conferir aroma e sabor ao produto, mesmo estando presentes em quantidades muito pequenas, a Figura 4 apresenta uma foto de levedura. O fermento é, portanto elemento essencial para a produção de cerveja².

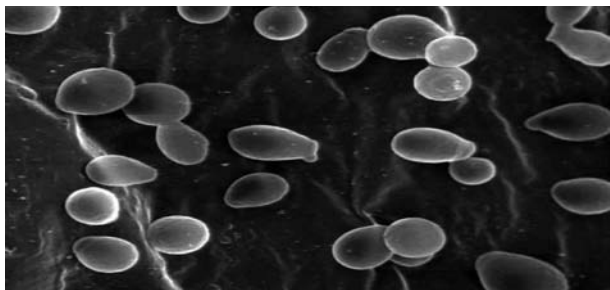


Figura 4. Foto de levedura usadas na fermentação de cerveja.

Processo de transformação de açúcares em etanol e CO_2 , gerando como subprodutos ácidos orgânicos, cetonas, ésteres e outros compostos através da ação de leveduras².



Esquema 1. Processo de transformação de açúcares em etanol e CO_2 .

Como o processo produz calor, os tanques de fermentação possuem dispositivos de refrigeração para que a temperatura (entre 10°C e 16°C em cervejas *Pilsen*) seja constante. Sendo a maior fonte de consumo de energia elétrica nas cervejarias².

A fermentação alcoólica promovida pela *Saccharomyces Cerevisiae*, produz como produtos finais o etanol e dióxido de carbono, como em produção de cerveja, vinho e outras bebidas alcoólicas e do pão⁵.

Adjuntos de fabricação Antioxidantes

Tem como função evitar a ação do oxigênio, que é o principal fator de deterioração das gorduras dos alimentos. Quando sofrem transformações, essas gorduras acabam por alterar o sabor e odor dos alimentos, os tornados impróprios para o consumo⁶.

Estabilizantes e Antiespumantes

Os estabilizantes mantêm as características físicas das emulsões e suspensões, isto é, misturas como a bebida alcoólica. São adicionados às cervejas com a finalidade de aumentar sua viscosidade. Já os antiespumantes atuam regulando a formação de espumas, principalmente durante a fervura⁶.

Acidulantes

Atuam como adjunto de aroma e sabor, são largamente encontrados na natureza, sendo disponíveis comercialmente na forma de soluções aquosas que são incolores, inodoras, viscosas e não voláteis. São geralmente produzidos pela fermentação de sacarose altamente refinada⁶. Por ser um componente largamente distribuído na natureza, e um dos primeiros agentes acidificantes a ser utilizado no processamento de alimentos, o ácido láctico também é utilizado na indústria cervejeira. Este componente também auxilia no ajuste do pH, obtendo rendimento máximo no extrato e diminuindo o tempo de maceração e favorecendo a precipitação das proteínas, melhorando a cor e auxiliando a filtração do mosto⁶. O uso do ácido láctico é reconhecido como seguro e recomendado para alimentos e bebidas por instituições internacionais de grande prestígio como a FDA norte americana e o FAO/WHO da Organização das Nações Unidas⁵.

Leveduras

As leveduras mais utilizadas em cervejaria são de duas espécies do gênero *Saccharomyces*: *Saccharomyces cerevisiae* (alta fermentação) e *Saccharomyces uvarum* (baixa fermentação)². Uma levedura de baixa fermentação é considerada de boa qualidade para a produção de cerveja, se permanecer em suspensão durante a fase ativa

da fermentação e então flocular e sedimentar, favorecendo a separação rápida da cerveja clarificada do sedimento².

Processamento da Cerveja

Os processos de fermentação utilizados podem ser: tradicional ou contínuo e pode-se ser dividido em quatro etapas, mosturação (preparo do mosto), fervura, fermentação e maturação².

PROCESSOS CLÁSSICOS (DESCONTÍNUO)

O processo tradicional intermitente é o mais utilizado pelas indústrias e se emprega para fabricar cervejas pouco fermentadas. As dornas de fermentação são fechadas para evitar a perda de CO₂ e deve haver perfeito controle da temperatura através de serpentinas ou camisas de refrigeração².

Moagem do malte

Constitui um preparo para a mosturação e também tem influência significativa no rendimento da brassagem, isto é, a solubilização máxima do conteúdo do grão do malte. No Brasil, as indústrias cervejeiras preferem não utilizar malte de uma só procedência, mas sim uma mistura de diversos maltes com o objetivo de obter um mosto mais padronizado. Existem duas tecnologias básicas de moagem: a seca e a úmida². A moagem do malte não deve ser muito fina a ponto de tornar lenta a filtração do mosto ou, ao contrário muito grossa, o que dificulta a hidrólise do amido².

Mosturação

O processo de preparação do mosto subdivide-se em: desintegração dos cereais ou matérias-primas; maceração e extração dos conteúdos dos grãos; separação dos materiais sólidos da fase líquida (filtração); aquecimento do mosto com o lúpulo (cocção), resfriamento do mosto e eliminação dos materiais que conferem turgidez ao produto². A mosturação compreende a mistura do malte moído com a água, e a adição de seu complemento, caso necessário, e do caramelo, se a cerveja a ser processada for escura. O objetivo é promover a gomificação e posterior hidrólise do amido a açúcares. O pH e a temperatura interagem para controlar a degradação do amido e das proteínas. Pelo processo de mosturação, consegue-se obter a extração de 65% dos sólidos totais do malte

que em dissolução ou suspensão em água constituirão o mosto para a fermentação da cerveja. Quando o arroz ou o milho são utilizados como complemento são gomificados à parte em “cozinheiros”, com adição de cerca de um terço do peso total de malte, a fim de diminuir a viscosidade da pasta e a seguir acrescentados ao mosto. Neste caso, são extraídos de 80 a 90% dos sólidos totais do complemento, que passarão a constituir o mosto². A mosturação pode ser levada a efeito pelo processo de infusão (brassagem) ou por decocção².

Brassagem

É o método tradicional e também o mais simples. Tem por objetivo a solubilizar a maior quantidade possível de matérias hidrossolúveis do malte e dos adjuntos de fabricação empregados, o que se denomina extrato⁶. Em um tanque são misturados malte moído e água aquecida de 38 a 50°C, de modo a formar uma pasta homogênea; a temperatura é elevada gradualmente, cerca de 1°C por minuto, mas mantida abaixo da ebulição (de 65 a 70°C)⁶. Vários fatores influenciam a qualidade e o rendimento da brassagem e, dentre eles, se destacam a qualidade do malte e dos adjuntos utilizados; a composição química da água utilizada; a relação água/quantidade de matéria sólida; o diagrama de tempos/temperaturas nas caldeiras de mostura e de adjuntos⁶. O método de brassagem deve ser adaptado ao tipo de mosto e conseqüentemente de cerveja que se deseja fabricar, às matérias-primas utilizadas e ao tipo de equipamentos da sala de brassagem⁶.

Decocção

É o processo mais utilizado para a fermentação baixa de mosto que não deve sofrer alterações muito drásticas ou de teor elevado de proteínas. Por este método a mistura é realizada a baixa temperatura, cerca de 40°C, e em seguida o mosto é aquecido por etapas até que alcance a temperatura final ao redor de 75°C¹.

Filtração do mosto

Tem como objetivo a separação do bagaço de malte do mosto líquido, levando-se em conta os aspectos qualitativos (mosto límpido, com baixa turgidez) e econômicos, ou seja, obtenção do máximo de extrato e rapidez de operação¹. O bagaço de malte, separado nesta operação, pode ser utilizado para a fabricação

de ração animal ou, quando acrescido de outros componentes, como leveduras, depósitos protéicos e resíduos de cereais, utiliza-se na melhoria de alimentos para consumo humano por seu valor nutritivo e teor em fibras¹. Atualmente se utilizam filtros de terra diatomácea, separadores centrífugos ou clarificadores e filtros prensa. No entanto, ainda segue-se utilizando o algodão¹.

Fervura do mosto

A fervura do mosto a 100°C com o lúpulo estabiliza sua composição, inativando as amilases e proteases, por causar coagulação das proteínas, que se precipitam em flocos. O processo leva em torno de 2 horas. Outros efeitos da fervura no mosto são a aromatização, a concentração e a esterilização, além da caramelização de alguns açúcares. Também ocorrem diversas reações químicas entre os componentes do mosto, como a coagulação do tanino do lúpulo por reação com a proteína. Muitas vezes, o lúpulo é acrescentado quando a fervura está no meio ou mesmo no final, outras vezes pode ser adicionado em parcelas durante o processamento. A razão é que os óleos essenciais responsáveis pelo desenvolvimento do aroma são voláteis, podendo perder-se na fervura. Se o açúcar (xarope) é usado como complemento do malte, sua adição é feita no final da fervura¹.

Características do mosto

Dos carboidratos do mosto, a grande maioria consiste em açúcares provenientes da hidrólise do amido e apenas de 3% de outros carboidratos, como xilose, arabinose, ribose, galactose, melibiose, etc. Destes, alguns são total ou parcialmente fermentescíveis, outros não. Segundo pesquisas recentes, dos carboidratos formados pela hidrólise do amido, apenas glicose, maltose e maltotriose são fermentados².

Os compostos nitrogenados têm particular importância na estabilização da cerveja e no estabelecimento de infecções. Do total de compostos nitrogenados do mosto, 50% consistem em peptídeo (de dois a trinta aminoácidos) e proteínas de natureza complexa. Os complexos protéicos mais pesados, em geral, são responsáveis pelo sabor da cerveja, e os mais leves (de cinco a dez aminoácidos) podem ser metabolizados pela levedura ou por bactérias. Os complexos formados pelas proteínas do mosto e taninos do lúpulo podem precipitar-

se durante a fervura, o que é desejável. Em alguns casos, porém, podem permanecer solúveis até que as condições de resfriamento provoquem sua precipitação².

Quando o mosto empregado contém excesso de proteína (malte com alto teor de nitrogênio), pode ser corrigido pelo uso de proteínas suplementares ou pelo uso de complementos do malte. Este complemento (cevada sem multar, açúcar, xaropes de carboidratos, soja, fécula de mandioca ou batata) dilui a proteína do mosto proporcionando cervejas de cor mais clara, com teor mais baixo de proteínas, que saciam menos e conservam melhor².

Do total de lipídios do malte, de 1% a 2% passam para a cerveja acabada, influenciando em sua qualidade. Como a composição do mosto varia, dentro de certos limites, como o tipo e a espécie do malte utilizado e com os complementos empregados, e como esta variação pode afetar a qualidade do produto final, é necessário um perfeito controle de cada um dos ingredientes utilizados².

Depois da fervura como o lúpulo, o mosto é novamente filtrado, pelo fundo falso do recipiente, através dos resíduos do lúpulo, que retêm boa parte dos precipitados formados por proteínas e taninos resultantes do complexo constituído durante a fervura².

Tratamento e Resfriamento do Mosto

Tem por objetivo separar o material sólido em suspensão no mosto; resfriar até a temperatura correta (10°C) para o início da fermentação e aerar o mosto de maneira estéril e com um conteúdo correto de oxigênio. Esta fase da fabricação de cerveja é muito importante e delicada por suas consequências em todas as demais fases subsequentes do processo. São particularmente importantes os aspectos microbiológicos envolvidos nesta operação².

Preparo do Inóculo

A técnica de preparo do inóculo varia de caso para caso, compreendendo duas fases: a de laboratório e a industrial⁷.

Na fase de laboratório, partindo-se de uma cultura pura, inocula-se um volume relativamente pequeno de meio nutriente, que é, em seguida, incubado em condições favoráveis ao desenvolvimento do microorganismo. A suspensão obtida é transferida para um volume maior de meio que é, por sua vez, adequadamente incubado e, a

seguir, transferido para um frasco contendo um volume maior de meio; e assim por diante, até se conseguir alguns litros de suspensão microbiana⁷. A suspensão obtida em laboratório é então utilizada, já na fase industrial, para inocular um volume apropriado de meio, que é mantido em condições favoráveis ao crescimento de células, repetindo-se agora em maior escala, as transferências para volumes crescentes de meio nutriente, até se conseguir o volume de inóculo desejado⁷.

Em fermentações alcoólicas, o inóculo é preparado no próprio fermentador a partir de microorganismo já produzido industrialmente (fermento prensado), ao invés de cultura pura; coloca-se, no fermentador, um volume relativamente pequeno de meio, ao qual se adiciona uma suspensão de fermento prensado; quando a fermentação do material se encontra em fase bastante intensa, adiciona-se mais meio e, assim por diante, até completar a dorna⁷.

Fermentação

É nesta etapa que acontece a biotransformação do mosto doce à bebida que conhecemos como cerveja. Sendo uma fase em que se depende da atuação de organismos vivos, a fermentação corresponde, em termos de controle, a um ponto crucial do processamento de cerveja⁷. Na elaboração de uma boa cerveja, vários aspectos podem ser citados na fermentação, tais como a seleção de uma cepa de microorganismo, se a cerveja será de baixa ou de alta fermentação, concentração celular a ser utilizada para a fermentação, dados de crescimento e morte celular do microorganismo, tempo e como determinar o término da fermentação⁷.

A descrição tradicional do processo de fermentação em cervejarias é a conversão processada pela levedura (fermento) de glicose, em etanol e gás carbônico, sob condições anaeróbicas. Está conversão se dá com a liberação de calor². Após esta etapa, o mosto é resfriado e introduzem-se o fermento de modo a obter contagens de células viáveis entre 106 e 108 células/mL. A adição de levedura deve se realizar de maneira que as células se repartam uniformemente no substrato principal. Os carboidratos e o pH exercem sobre a levedura ação antifloculante. Na preparação do substrato ocorre a formação de espuma na superfície, esta é composta por substâncias que conferem turbidez e que contém proteína e resíduos de lúpulo².

A espuma deve ser retirada porque altera a qualidade da cerveja. Ao final de 12-18 horas a levedura se encontra na fase de crescimento exponencial. Simultaneamente começa a fermentação. O substrato é então bombeado para uma cuba de fermentação vazia. Durante o bombeamento, o oxigênio atmosférico entra em contato com o substrato e estimula a multiplicação da levedura e a fermentação. Durante as primeiras 24 horas se forma na superfície do líquido uma camada de espuma branca composta por proteínas, taninos, resíduos de lúpulo e outras substâncias amargas que durante a fermentação flutuam na superfície, além de leveduras mortas. Ao final da fermentação se alisa a camada de espuma para diminuir a produção de CO₂².

Do mosto que chega aos tanques são determinados o extrato aparente e a contagem microbiológica, por plaqueamento. Estas objetivando verificar se a linha de tubulações encontra-se contaminada².

Durante a fermentação ocorre um aumento de temperatura da cuba de fermentação. O calor gerado pode ser eliminado através de serpentinas ou camisas refrigerantes, pois são utilizadas temperaturas muito baixas, o que faz com que a fermentação seja prolongada, permitindo a formação dos compostos responsáveis pelo sabor e pelo aroma, assim como a estabilização da cerveja².

O fermento preparado é adicionado ao mosto e a mistura é enviada para dornas permanecendo por 10 a 12 horas a 18 °C. É feita a transferência para as dornas de fermentação complementar nas quais os açúcares são quase totalmente metabolizados em álcool e gás carbônico. Uma operação que tem se tornado popular recentemente é a filtração do mosto frio, antes da colocação das leveduras. A operação elimina a necessidade desta transferência, provoca uma produção mais clara de leveduras e facilita a clarificação da cerveja após a fermentação, além de provocar uma desejável aeração adicional no mosto. Quando as dornas são fechadas, há possibilidade de captar o gás carbônico formado, que é lavado, armazenado e retorna à cerveja na fase de acabamento. Como as dornas fechadas são mais apropriadas para o uso de leveduras de fundo, estas também são as mais utilizadas. As variedades de leveduras de fundo mais utilizadas são: *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces carlbergensis* e *Saccharomyces monacensis*².

O processo de fermentação pode ser modificado conforme o tipo de cerveja a ser produzido, de fermentação superficial (alta) ou profunda (baixa)². O tipo de alta é usado para cerveja tipo *Ale*, *Stout* e *Porter*, e se caracteriza por permanecer no alto da cerveja após a primeira fermentação. Este tipo é pouco usado no Brasil. Já o fermento de baixa fermentação é usado para preparar cervejas normais tipo *Lager* e outros tipos continentais, e, após a primeira fermentação, deposita-se no fundo dos tanques².

Maturação

Durante este período ocorre uma fermentação complementar lenta na cerveja ‘verde’, ocasionando modificações de aroma e sabor, além de alterações em seu sistema coloidal, proporcionando a clarificação por precipitação de proteínas, leveduras e sólidos solúveis⁶. E nesta fase que podem ser adicionados os antioxidantes para prevenir a ação de oxigênio residual⁶. Durante o período de armazenamento são formados ésteres, dando origem a aroma e sabor que caracterizam a cerveja madura⁶.

Acabamento

Esta fase inclui a clarificação e a carbonatação. A clarificação pode ser feita através de filtros ou por via biológica. O armazenamento a 0°C durante semanas permite a precipitação de proteínas instáveis, leveduras e resinas⁶. A cerveja, após clarificação, é carbonatada sobre pressão usando-se gás carbônico. Posteriormente esta é clarificada em filtros de terra diatomácea e passa por filtros de placa. Após a fabricação, a cerveja descansa em dorna por 24 horas antes de ser embalada. O limite de células residuais de leveduras após a filtração deve ser menor que 10/100mL de cerveja⁶.

Embalagem

A cerveja acondicionada em latas e garrafas é pasteurizada ou ultrafiltrada. A pasteurização é realizada em túneis à temperatura elevada até cerca de 60°C e mantém-se por período necessário para garantir a destruição dos microorganismos deteriorantes, sendo em seguida resfriada⁶. A cerveja em barriletes, denominada chopp, não é pasteurizada e por isso deve ser armazenada a baixa temperatura, em recipiente de aço inoxidável,

alumínio ou madeira, de volume variável e ainda assim tem sua conservação limitada de cerca de um mês⁶.

PROCESSO CONTÍNUO

Os processos unitários contínuos têm sido propostos em substituição aos normais. A fermentação contínua baseia-se na passagem por gravidade, por uma série de cubas. As dificuldades para manter a esterilidade e controlar o sabor, impediram até bem pouco tempo sua utilização mais generalizada⁶. A fermentação pode ser dividida em duas etapas: uma fase aeróbia, em que ocorre a multiplicação das células da levedura, e uma fase anaeróbia, em que ocorre a fermentação alcoólica do mosto. A fermentação se mantém em um estado de regime que proporciona alta concentração de leveduras de modo que a velocidade da fermentação é de três a quatro vezes maior que no processo descontínuo⁶.

LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

A Lei nº 8918/94 (Lei de Bebidas) e o Decreto nº 2314/97 (Regulamento da Lei de Bebidas) regulamentam as especificações das matérias-primas utilizadas na fabricação, incluindo a composição final da cerveja. Nesse decreto constam a definição e a classificação da cerveja quanto a especificações de tipo de fabricação, cor e teor alcoólico, padrões de qualidade, padrões de rotulagem e análises de controle⁴. Pela lei atual, fica proibido o uso de aromatizantes, flavorizantes e corantes artificiais na elaboração da cerveja. Além disso, a cerveja deverá ser estabilizada biologicamente por processo físico apropriado, podendo ser denominado de chope a cerveja não pasteurizada no envase⁴.

É considerada cerveja puro malte aquela que possuir cem por cento de malte de cevada, em peso, sobre o extrato primitivo, como fonte de açúcares. A que possuir proporção de malte de cevada maior ou igual a 50%, em peso, sobre o extrato primitivo, como fonte de açúcares, recebe a classificação de cerveja, e a que possui proporção de malte de cevada maior que 25% e menor que 50%, em peso, sobre o extrato primitivo, deve ser designada “cerveja” com o nome do vegetal predominante⁴.

Conclusão

Uma cerveja é uma das variedades de bebidas alcoólicas produzidas pela fermentação de matéria com

amido, derivada de cereais ou de outras fontes vegetais. As fábricas de cerveja e de algumas outras bebidas alcoólicas são geralmente chamadas de cervejarias. No processamento inclui as etapas do do mosto, fermentação, maturação, filtração e engarrafamento. O objetivo mais importante é a maturação propriamente dita, ou seja, o aprimoramento do aroma e paladar da cerveja. Para se produzir cerveja de qualidade independentemente, de ser clara ou escura necessita-se de uma água de qualidade para que a cerveja não saia especificação desejada, ou de sua qualidade primitiva. É de grande importância seguir rigorosamente todas as etapas do processamento, desde a estocagem do malte, moagem, cozimento, adição de todas as matérias primas, e adjuntos necessários para se produzir cerveja.

Referências

1. Aquarone, E.; Lima, U.A.; Borzani, W.; *Biotecnologia: Alimentos e bebidas produzidos por fermentação*; Ed. Edgard Blucher Ltda: São Paulo, **1983**.
2. Reinold, R. M.; *Manual Prático de Cervejaria*. 1.ed., Aden: São Paulo, **1997**.
3. Karl, e.; Imhoff, K. R.; *Manual de Tratamento de Águas Residuárias*. 26.ed. Edgard Blucher: São Paulo, **2002**.
4. Ferreira, C. E.; *Revista da Indústria*, março, 1998
5. Brasil. Decreto n. 2.314, de 4 de setembro de 1997. Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas, **1997**.
6. Monteiro, A.; *Curso Operador Cervejeiro*. Companhia Brasileira de Bebidas: Goiânia, **2001**.
7. Alermo, A.; Castro, A.; *Engarrafador Moderno*. **1994**, 5(35).

Amaro A. D. Junior*, Antonia G. Vieira & Taciano P. Ferreira.

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, CEP 75113-630, Anápolis, GO.

*e-mail: amarodeabreu@hotmail.com

A Importância das Pesquisas Econômicas para o Desenvolvimento de Goiás

Atualmente, podemos consultar, em tempo real, quais são as novas tendências do mercado, quais são as expectativas de crescimento da economia, quais os impactos de um determinado fenômeno sobre a economia de um país ou estado, qual deve ser o clima nos próximos dias, etc. Por outro lado, o acesso mais facilitado a esse fluxo contínuo de informações parece ter alterado nossos hábitos e preferências. Não é raro, neste sentido, nos vermos consultando constantemente as notícias dos últimos minutos. Além disso (ou talvez por isso), em reuniões de negócios, ou até mesmo em conversas informais, por vezes, nos deparamos com índices, indicadores, porcentagens e estatísticas de forma geral. Valores são discutidos e análises são feitas sobre tudo e todos.

O fato é que, nos vários setores, a informação é de suma importância para o planejamento e a tomada de decisão. Investidores precisam avaliar o crescimento econômico de uma determinada região, analisar suas potencialidades, descobrir nichos de mercado, calcular os riscos do investimento. As pessoas precisam conhecer as melhores oportunidades de trabalho, as melhores condições de infraestrutura, educação etc. Os órgãos governamentais precisam avaliar as necessidades e demandas dos setores produtivos, da população, enfim dos diversos setores da sociedade.

Todos precisam de informação. E onde está a informação? Como ela é obtida? Como podemos contribuir para gerar e ter informação de qualidade?

A pesquisa é um dos instrumentos mais eficazes para a obtenção de dados, pois ela pode ser direcionada para mapear os diversos seguimentos e suas características específicas, considerando a localização espacial e

com a periodicidade de interesse. Especificamente nos setores produtivos, as pesquisas e os registros administrativos são as grandes fontes de informação. Mas nem sempre tais registros existem ou estão disponíveis para consulta pública.

Nesta perspectiva, o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, entre outras instituições, se constitui no pilar gerador de informações deste país. Em outras palavras, o IBGE é uma fábrica de informação. Na instituição são realizadas pesquisas nas diversas áreas: indústria, comércio, serviços, agropecuária, sociais, demográficas etc., enfim, tem-se uma grande gama de levantamentos que servem de subsídio para estudos, planejamentos e tomada de decisões aos vários setores da sociedade brasileira.

No caso do setor produtivo, temos as pesquisas econômicas realizadas pelo IBGE, destacando-se as estruturais: Pesquisa Anual da Indústria - PIA, Pesquisa Anual da Indústria da Construção - PAIC, Pesquisa Anual do Comércio - PAC e Pesquisa Anual de Serviços - PAS, que buscam descrever a estrutura de cada setor, identificando suas características, demandas, necessidades e oportunidades, de forma regionalizada, e, por se tratar de levantamentos anuais, também avaliam e acompanham as transformações das atividades econômicas no tempo.

O que acontece, no entanto, se os informantes não respondem as pesquisas ou se as respondem de forma inconsistente? Não se tem informação de qualidade; planejamentos são elaborados de forma equivocada, políticas públicas essenciais para o desenvolvimento da região são realizadas de forma ineficiente, investimentos

deixam de ser executados e oportunidades são perdidas.

Percebe-se, portanto, que o setor empresarial e a sociedade em si devem mudar a forma como encaram a atividade de responder às pesquisas do IBGE. Ainda hoje, existem informantes que veem esta atividade como meramente burocrática, um estorvo dentro das diversas atribuições da atividade produtiva, não percebendo que essas pesquisas são os instrumentos mais efetivos de reivindicação do setor produtivo para com o governo.

Quando, por exemplo, detecta-se, por meio das pesquisas, altos gastos com manutenção de frota, transporte, logística de forma geral, o setor pesquisado dá o recado aos órgãos governamentais sobre a necessidade da criação ou melhoria de infraestrutura, com o risco de aquele setor perder competitividade, diminuindo investimentos, a arrecadação de tributos e a geração de emprego e renda.

Os dados das pesquisas econômicas do IBGE são também o instrumento mais efetivo para se mostrar as potencialidades de cada setor, visando à atração de investimentos, sejam estes nacionais ou estrangeiros. No caso do estado de Goiás, por exemplo, que tem apresentado significativo crescimento nos últimos anos, para realizar os investimentos, as empresas realizam cálculos e análises que se baseiam em várias informações sobre a economia local, sendo que muitas dessas informações são oriundas das pesquisas econômicas realizadas pelo IBGE.

Mas a maior vantagem decorrente da prestação de informações ao IBGE é que os questionamentos do IBGE exigem certa organização dos registros contábeis da empresa, que, se feita de forma adequada, será uma ferramenta indispensável para o gerenciamento da atividade produtiva, auxiliando no planejamento e na tomada de decisão no nível da organização. Se um empresário verifica que seu gasto com custeio está acima da média de outras empresas do ramo, pode indicar ações gerenciais para reverter esse quadro, identificando e intervindo nas características em seu processo de produção que tem levado a um gasto maior, e, claro, diminuído sua receita líquida.

Faça o Brasil a estatística que deve ter e a estatística fará o Brasil como deve ser

Com relação ao medo de divulgação dos dados no nível de empresa, ressalta-se que os indicadores calculados são divulgados de forma agregada, o que impede a identificação das empresas informantes, além do que o Decreto Federal nº 73177 de 20 de novembro de 1973e a Lei nº 5534 de 14 de novembro de 1968, modificada pela Lei nº 5878 de 11 de maio de 1978, garantem o sigilo das informações prestadas ao IBGE, assegurando que os dados coletados pelo órgão se destinem, exclusivamente, a fins estatísticos e não poderão ser objeto de certidão e nem terão eficácia jurídica como meio de prova.

As empresas goianas podem contribuir para um estado mais desenvolvido, com oportunidades, com mais qualidade de vida e mais cidadania. Colaborando com o IBGE e respondendo de forma responsável às perguntas das pesquisas econômicas, estarão dando um grande passo neste sentido. Para finalizar, citamos Teixeira de Freitas, em uma das mais celebres constatações do mundo da informação: “Faça o Brasil a estatística que deve ter e a estatística fará o Brasil como deve ser”.

Ângela M. P. Gandolfi, Cristiano Coelho, Edson R. Vieira & Emerson Wruck

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, UE-GO.

Inovação Tecnológica no Segmento Farmacêutico

A inovação tecnológica é a introdução no mercado de um novo produto ou processo, ou de uma versão melhorada de um produto ou processo existente e, de forma geral, compreende: (1) as atividades internas e externas de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D), (2) a aquisição externa de P&D e outros conhecimentos externos, (3) o projeto industrial e (4) outras preparações técnicas para a produção e a distribuição. Inovação tecnológica, portanto, pode ser vista como sinônimo de geração de riqueza para uma região, especialmente para seus segmentos produtivos, e para a sociedade e suas entidades privadas e públicas. As atividades de P&D englobam a pesquisa em ciências básicas e aplicadas visando obter novas aplicações inovadoras, a instalação de novos processos, sistemas e serviços, e ainda a melhora substancial do que já existe ou está instalado, com base no conhecimento disponibilizado através das pesquisas básica e aplicada.

As principais companhias farmacêuticas do mundo têm investido em novas tecnologias para a descoberta de fármacos, procurando cada vez mais a integração das diversas áreas do conhecimento envolvidas neste processo de caráter intrinsecamente pluridisciplinar. Dentro deste complexo paradigma, destaca-se o notável crescimento do emprego de técnicas computacionais avançadas associadas ao tradicional trabalho experimental de laboratório. A informação tecnológica e as novas fronteiras da inovação na geração de conhecimentos aplicados têm se tornado cada vez mais importantes no P&D de fármacos, permitindo a colaboração de forma rápida e integrada de pesquisadores de diferentes laboratórios. Contudo, na indústria farmacêutica brasileira, há pouca tradição em P&D de novos produtos proprietários, particularmente na

área de novas moléculas bioativas. Estabelece-se, assim, um novo paradigma sob o qual se planeja desenvolver e consolidar o setor farmacêutico no país: o tripé empresa, universidade e governo.

As atividades de P&D englobam a pesquisa em ciências básicas e aplicadas visando obter novas aplicações inovadoras

Pretende-se, com a ação coordenada dessa tríade, reunir as competências em inovação das universidades e institutos de pesquisa; a experiência, o conhecimento do mercado brasileiro, a infra-estrutura e a competência em gestão das principais indústrias farmacêuticas nacionais; e o apoio fundamental do governo com linhas de financiamento adequadas para projetos competitivos e inovadores direcionados ao setor através de uma política clara de incentivos diretos aos investimentos em P&D de fármacos. Não haveria como replicar nas empresas farmacêuticas nacionais, o modelo internacional de concentração de atividades de P&D intramuros. No Brasil, é nas universidades e institutos de pesquisa que se encontram as destacadas competências e lideranças científicas capazes de gerenciar o processo de inovação tecnológica.

Adicionalmente, a abertura econômica, o processo de privatização e de internacionalização de empresas num mundo de intensas e rápidas mudanças passaram a exigir, esforços crescentes de capacitação tecnológica, tanto no que diz respeito à realização de atividades

de pesquisa e desenvolvimento, quanto à absorção de tecnologia. Nesse sentido, uma discussão sobre inovação tecnológica e qualificação profissional foi realizada em Goiás envolvendo o governo, universidades locais e o setor produtivo.

O SENAI, com a missão de promover a inovação e a transferência de tecnologias industriais, contribuindo assim para a competitividade da indústria e o desenvolvimento sustentável do Brasil, tem assumido o pensar soluções para demandas socialmente definidas de qualificação, P&D e

inovação tecnológica. Nesse contexto, os projetos de P&D tornam-se uma importante possibilidade de transferência de tecnologia para os diversos setores produtivos que fazem uso da biotecnologia em seus processos produtivos.

Francisco Costa

Diretor da FATEC SENAI Roberto Mange

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 para possível publicação na revista Processos Químicos, o mesmo deverá satisfazer as 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 colocadas após as referências e devidamente identificadas. Se escaneadas, 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 enviadas 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 no 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 puder 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;

► Enviar uma cópia do artigo, acompanhada de carta de encaminhamento à Editoria da Revista Processos Químicos, para o seguinte endereço eletrônico: revistapq.senai@sistemapq.org.br;

**Serviço Nacional de
Aprendizagem Industrial**



Faculdade de Tecnologia Senai Ítalo Bologna

R. Armogaste J. Silveira, n° 612, Setor Centro-Oeste
CEP 74560-020 - Goiânia-GO
Fone: (62) 3226-4500 - Fax: (62) 3226-4504
e-mail: fatecib.senai@sistemafieg.org.br

Núcleo de Confecção de Trindade

Rua 7, esquina com Rua 8, Quadra 10, n° 939
Setor Guarujá Parque
CEP 75380-000 - Trindade-GO
Fone: (62) 3505-1293

Núcleo de Confecção de Jaraquá

Av. Cristóvão Colombo de Freitas, Quadra 4
Lotes 1 e 2, Setor Aeroporto
CEP 76330-000 - Jaraguá-GO
Fone/Fax: (62) 3326-3737

Faculdade de Tecnologia Senai Roberto Mange

Rua Engenheiro Roberto Mange, n° 239
Bairro Jundiá - CEP 75113-630 - Anápolis-GO
Fone: (62) 3902-6200 - Fax: (62) 3902-6226
e-mail: fatecrm.senai@sistemapieg.org.br

Núcleo de Educação Profissional Senai Luziânia

Rua Bahia, s/n, Parque Viegas - Luziânia-GO
CEP 72800-000 - Fone: (61) 3622-1103

Núcleo Sesi/Senai Formosa

Rua Antonio Dutra, Qd. 94, s/n - Centro - Formosa-GO
CEP 73801-200 - Fone: (61) 3981-1075

Faculdade de Tecnologia Senai de Desenvolvimento Gerencial

Rua 227-A, n° 95, Setor Leste Universitário
CEP 74610-060 - Goiânia-GO
Fone: (62) 3269-1200 - Fax: (62) 3269-1233
e-mail: fatesq.senai@sistemafieg.org.br

Escola Senai Itumbiara

Rua Olívia Garcia Fagundes, nº 32
Bairro Paranaíba - CEP 75503-970 - Itumbiara-GO
Fone/Fax: (64) 3404-2002

Escola Senai Vila Canaã e Unidades Móveis

Rua Prof. Lázaro Costa, n° 348, Vila Canaã
CEP 74415-420 - Goiânia-GO
Fone/Fax: (62) 3235-8100
e-mail: canaa.senai@sistefieq.org.br

Escola Senai Catalão

Av. Dr. Martinhe P. Avelar, n° 1.400
Setor Universitário - CEP 75704-020 - Catalão-GO
Fone/Fax: (64) 3411-1065
e-mail: catalao.senai@sistemafieg.org.br



Unidade Integrada Sesi Senai Rio Verde

Av. Guanabara, nº 217, Setor Pausanes
CEP 75902-740 - Rio Verde-GO
Fone/Fax: (64) 3612-1110
e-mail: senaifb@sistemapieg.org.br

**Unidade Integrada Sesi Senai Aparecida de Goiânia
(Centro de Atividades Prof. Venerando de Freitas Borges)**

Rua dos Pirineus, Quadra 1, Lote 1
Residencial Village Garavelo
CEP 74912-260 - Aparecida de Goiânia-GO
Fone/Fax: (62) 3283-1300
e-mail: aparecida.sesi@sistemafieg.org.br

Unidade Integrada Sesi Senai Niquelândia

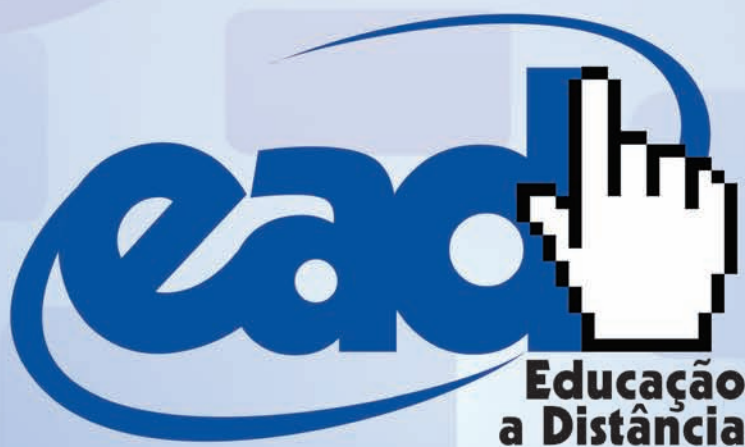
Av. Brasil, Quadras 26 e 27,
Conjunto Habitacional Codemin, Jardim Atlântico, 1ª etapa
CEP 76420-000 - Niquelândia-GO
Fone/Fax: (62) 3354-1802 / (62) 3354-1750
e-mail: misclay.senai@sistemafieg.org.br

Núcleo Integrado Sesi Senai Barro Alto

Rua Américo Borges, Centro - CEP 76390-000
Barro Alto-GO - Fone: (62) 3347-6150
Fax: (62) 3354-1750

Unidade Integrada Sesi Senai Sama

Mina Cana Brava, Caixa Postal 04 - Minaçu-GO
CEP 76450-000 -Fone: (62) 3379-1039
Fax: (62) 3379-7012
e-mail: sama.senai@sistemafieg.org.br



SEU FUTURO PROFISSIONAL NA TELA DO COMPUTADOR

Educação a distância Sesi SENAI. Ensino de qualidade onde você estiver

CURSOS

CURSOS GRATUITOS DE COMPETÊNCIAS TRANSVERSAIS

- Educação Ambiental
- Segurança no Trabalho
- Empreendedorismo
- Tecnologia da Informação e Comunicação
- Legislação Trabalhista

- Você estuda onde e quando quiser
- Sem custo com transporte
- Suporte on line
- Acompanhamento individualizado
- Certificado reconhecido em todo o Brasil

**CURSOS
GRATUITOS!**

CONFIRA A PROGRAMAÇÃO

www.senaigo.com.br

INFORMAÇÕES:

FACULDADE DE TECNOLOGIA SENAI ROBERTO MANGE

Rua Engenheiro Roberto Mange, nº 239, Bairro Jundiáí

Fone: (62)3902-6200 - Fax: (62)3902-6226

e-mail: fatecrm.senai@sistemafieg.org.br

edital **senai sesi** de inovação

Se a inovação está no DNA
da sua empresa, nós ajudamos
suas idéias a nascer.

COMO PARTICIPAR

SENAI - (62) 3219-1429

SESI - (62) 3219-1392

inovacao@sistemapieg.org.br

www.editoraldeenovacao.com.br

Não perca essa oportunidade.



Ministério da
Ciência e Tecnologia

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PAÍS RICO E PAÍS SEM POBREZA



SESI SENAI