

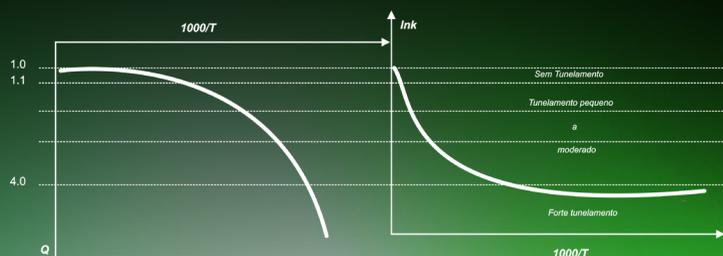
REVISTA **Processos Químicos**

Revista Científica da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Ano 7
n° 14
Jul/Dez
2013

www.rpqsenai.org.br

Cinética das Reações Químicas



Electrical Conductivity in Doped Zirconia Systems



ISSN 1981-8521

REVISTA **Processos**
Químicos

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange



Goiânia, v.7, n.14, ano 7, jul/dez 2013.

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

Aroldo dos Reis Nogueira

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.7,

n.14 (jul/dez, 2013). Goiânia: SENAI/

DR. Gerência de Educação Profissional /
Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto
Mange, 2013.

v.: il.

Semestral

Núcleo de Material Didático da Gerência
de Educação Profissional do SENAI/DR/GO

Capa e Diagramação: Juliano Rodrigues

Revisão: Fernanda Marques (português),
Camila Carrião (inglês)

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@sistemafieg.org.br

ARTIGOS CONVIDADOS

- 09 *Termodinâmica de Não-Equilíbrio em Cinética de Reações Químicas*
Valter H. C. Silva, Heibbe C. B. Oliveira & Kleber C. Mundim
- 21 *Electrical Conductivity in Doped Zirconia Systems: Beyond Arrhenius Theory*
Kleber C. Mundim & Maria S. P. Mundim

ARTIGOS GERAIS

- 27 *Effect of pH on Protein Characterization in Brazilian Cerrado Plant Extracts*
Samantha S. Caramori, Juliê R. G. Teixeira, Ana C. R. Q. Freitas, Karla A. Batista, Luiza L. A. Purcena & Kátia F. Fernande
- 35 *Análise Cristalográfica da Etoxi-Chalcona Fluorada*
 $C_{17}H_{15}O_2F$
Cássio C. Almeida, Ademir J. Camargo, Gilberto B. Aquino & Hamilton B. Napolitano,
- 47 *Avaliação da Adsorção de Cobre(II) em Esferas de Quitosana e Quitosana Reticulada*
Anderson J. L. Catão & Roberta Signini
- 57 *Teor de Sódio em Refrigerantes com e sem Adição de Açúcar*
Camila S. Lui, Marina F. B. Souza, Nástia R. A. Coelho, Carla C. B. Machado & Evilázaro M. O. Castro

RESUMOS ESTENDIDOS

- 67 *Estudo da Distribuição da Temperatura em Requeijão Cremoso sob Aquecimento Constante e Variado*
Jéssika K. F. M. Lima, Rebeca A. B. Castro, Thatiane S. Gomes, Jéssica S. Jesus & Orlene S. Costa

73

*Avaliação Sanitária do Setor de Quarentena do Centro de
Triagem de Animais Silvestres de Goiânia (Goiás)*

Ronny Moraes, Cleber Costa, Eliana Bravo, Antônio Santana,
Sebastião Félix, Georgia Sant'Ana, Luiz Baptista & Carlos
Sant'Ana

81

OPINIÃO

*Bioprodutos a partir de Resíduos da Produção de Cápsulas
Derivadas de Gelatina Bovina*

Hamilton Napolitano, Fernando Afonso, Valter Carvalho & Ivan
Teixeira

Apresentação

Desde a sua fundação, o Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) vem cumprindo sua missão de promover a educação profissional e tecnológica, a inovação e a transferência de tecnologias industriais, contribuindo para elevar a competitividade da indústria brasileira. No campo da inovação, o Programa SENAI de Inovação busca integrar a rede de serviços tecnológicos dos centros da entidade às demandas da indústria. Essa ação conjunta permite uma nova abordagem da produção e difusão do conhecimento para a competitividade nacional. Frente a esses desafios de competitividade, o governo brasileiro lançou o Programa Brasil Maior (PBM), estabelecendo a nova política industrial, tecnológica, de serviços e de comércio exterior, cujo foco é a inovação tecnológica e o adensamento produtivo, visando intensificar a progressão tecnológica da indústria de transformação e impulsionar a qualificação profissional, particularmente das engenharias.

Nesse contexto, a Revista Processos Químicos (RPQ) completa sete anos, apresentando-se como qualificado instrumento de transferência de tecnologia para os diversos setores produtivos alinhados à química tecnológica. Como Artigo Convidado, o texto termodinâmica de Não-Equilíbrio em Cinética das reações Químicas que descreve um novo paradigma para os processos cinéticos das reações químicas, indicando novos caminhos para inovação tecnológica industrial. Os seguintes temas são ainda abordados no volume: (1) condutividade elétrica em sistemas de zircônia; (2) adsorção de cobre em esferas de quitosana; (3) efeito do pH na caracterização de proteínas de plantas do Cerrado e (4) teor de sódio em refrigerantes. Todos os temas abordados indicam que a trajetória da RPQ está alinhada com a Inovação tecnológica Industrial. Boa leitura para todos.

Aroldo dos Reis Nogueira

Diretor da FATEC RM

Termodinâmica de Não-Equilíbrio em Cinética de Reações Químicas

Valter H. C. Silva, Heibbe C. B. Oliveira & Kleber C. Mundim

No final da década de 60, Richard Wolfgang já alertava sobre a necessidade de inserir uma distribuição de não equilíbrio na descrição teórica da constante cinética em substituição à distribuição de Maxwell Boltzmann. Somente, 20 anos depois, surge uma proposta consistente, capaz de atender às necessidades previstas por Wolfgang: a distribuição de Tsallis. Esta distribuição é baseada na termodinâmica não extensiva de Tsallis, obtendo como caso particular a termodinâmica convencional Gibbs-Boltzmann. Neste artigo, serão apresentados detalhes, acerca desse modelo e a evolução da descrição da constante cinética à luz da distribuição de Tsallis

Palavras-Chave: *teoria do estado de transição; distribuição de Tsallis; comportamento não-Arrimius.*

At the 60s, Richard Wolfgang already alerted about the need to insert a non-equilibrium distribution in the theoretical description of the rate constant replacing the Maxwell-Boltzmann distribution. Only 20 years later comes a proposal consistently able to address the requirements expected by Wolfgang: Tsallis distribution. This distribution is based on non-extensive thermodynamics of Tsallis, obtaining as a particular case the conventional Boltzmann-Gibbs thermodynamics. In this paper will be presented details about this model and the description of the evolution of the rate constant with the Tsallis distribution.

Keywords: *transition state theory; Tsallis distribution; non-Arrimius behaviour.*

Introdução

A distribuição de Tsallis é um corolário da termodinâmica não extensiva de Tsallis, no qual ele postula uma generalização para a entropia, S_q :

$$S_q \equiv k_B \frac{1}{q-1} \left[1 - \sum_{i=1}^W P_i^q \right], \quad (1)$$

em que P_i é a probabilidade que o sistema sobre consideração esteja em sua j -ésima configuração, também conhecida como distribuição de Tsallis ou distribuição de lei potência:

$$P(E_j) = (1 - dE_j\beta)^{\frac{1}{d}}, \quad (2)$$

em que d é o parâmetro que mede o grau de não extensividade do sistema. Note na Equação 2 uma mudança na notação convencional, necessária para evitar ambiguidades com descrições alternativas do símbolo em análises e álgebra matemática moderna¹⁻⁴: levando a definir $d=1-q$. A Equação 2 é similar à distribuição de Boltzmann, quando o parâmetro d tende a zero, de acordo com o limite da exponencial de Euler.

Um modelo para distribuição estatística é essencial para o estudo de propriedades microscópicas, uma vez que dependem de um número muito grande de partículas. Antes da proposta da distribuição de Tsallis, vários outros modelos foram propostos para a descrição dos mais variados problemas físicos (gases ideais, retículos cristalinos, fluidos e reações químicas)⁵⁻⁷: como as

distribuições de lei de Potência⁷⁻¹⁰, Binomial¹¹⁻¹³, Poisson^{13,14}, Gaussian¹⁵⁻¹⁷, Boltzmann¹⁸⁻²², Fermi-Dirac²³⁻²⁵ e Bolsen-Einstein²⁶⁻²⁸. Considerando-se sistemas de partículas regidos pelas leis da mecânica clássica, a distribuição de Boltzmann é a que tem o maior número de aplicações. A distribuição de Boltzmann, como se segue:

$$P(E_j) = e^{-E_j\beta} \quad (3)$$

No entanto, nas últimas décadas, uma série de fenômenos tem mostrado desvios significativos da distribuição de Boltzmann, em diferentes áreas, como economia, astronomia, física, biologia e química.¹⁷⁻³⁴ Em química, um dos comportamentos mais díspares da distribuição de Boltzmann está relacionado com a descrição do efeito da temperatura sobre a constante cinética de reações químicas.

Distribuição de Tsallis em Processos Cinéticos

No gráfico de Arrhemius, a constante cinética pode apresentar curvatura para cima (sub-Arrhemius) ou para baixo (super-Arrhemius), estando em conflito com o modelo de Arrhemius (Boltzman). Utilizando-se da distribuição de Tsallis, várias foram as propostas tentando descrever a cinética de sistemas físicos e químicos. Lenzi e Anteneodo mostram que a distribuição de Tsallis é uma solução estacionária para a equação não linear unidimensional de difusão de Fokker-Planck, apresentando soluções numéricas que mostram características anômalas da difusão de partículas em um sistema reacional, dependendo da escolha do parâmetro d ³⁵. Zhao e Bao, resolvendo a equação linear de Kramer, obtiveram como solução estacionária a distribuição de probabilidade que conduz a uma expressão para a constante cinética da Teoria do Estado de Transição⁸.

Quapp utiliza a distribuição de Tsallis para calcular as funções de partição de translação, vibração e rotação, reescrevendo a Teoria do Estado de Transição proposta por Eyring², fornecendo um modelo com aplicação direta em problemas de cinética química. Entretanto, o modelo de Quapp depende dos dados experimentais para a predição do parâmetro d .

Em um trabalho recente, Aquilanti e colaboradores¹⁶ propõem uma aproximação alternativa, denominada como deformação de Arrhenius (d -Arrhenius), inspirada na distribuição de Tsallis. O objetivo do modelo era fornecer *insights* sobre os possíveis desvios observados no *plot de Arrhenius* e uma ferramenta para extrapolar observações, além do alcance experimentalmente acessível. Os exemplos ilustrados por este artigo incluem a respiração das folhas da *Camellia Japonica* estocadas à pressão atmosférica a várias temperaturas; dependência da temperatura da mobilidade da bactéria *M. mobile* e a da cinética de reação do átomo de flúor com a molécula de hidrogênio.

Um dos trabalhos mais recentes para descrição da cinética química através da distribuição de Tsallis é devido à Du¹, que generaliza a Teoria do Estado de Transição com a distribuição da lei de potência (Tsallis), como solução da Equação de Focker-Planck, obtendo soluções que são consistentes com aquelas propostas por Zhao e Bao. Entretanto, apesar de uma proposta elegante e robusta, do ponto de vista prático, ela se torna inviável, uma vez que é necessário o conhecimento da função analítica para a barreira de reação.

Adicionalmente, Du é o primeiro a tentar fornecer um significado para o parâmetro d dentro do contexto de reação química, correlacionando-o com o gradiente de temperatura do sistema e o potencial de interação do sistema. Esta definição está diretamente relacionada à proposta de Almeida para descrição da termoestatística de Tsallis para sistemas Finitos^{6,2,17}.

Nas próximas seções, serão apresentados maiores detalhes acerca dos modelos citados acima, como: o modelo de termoestatística de Tsallis para sistemas finitos; Teoria do Estado de Transição e a deformação de Arrhenius inspirada na distribuição de Tsallis.

Termoestatística de Tsallis para Sistemas Finitos

Considerando a derivação de uma distribuição canônica que generalize a distribuição de Boltzmann, Almeida propõe uma perturbação na temperatura durante a derivação da probabilidade de se encontrar uma partícula em um microestado particular com energia específica, seguindo as etapas convencionais apresentadas nos textos referência de mecânica estatística^{5,6}.

Uma compreensão melhor entre as similaridades e diferenças das distribuições de Boltzmann e Tsallis será mostrada detalhadamente a seguir. Deve-se observar que os argumentos são exatos e não necessitam de aproximações.

Considera-se que existe um conjunto constituído por um sistema Y , o qual atua como um reservatório térmico e está em equilíbrio térmico com o sistema X . Além disso, considera-se que o reservatório térmico é muito maior do que X . A soma das energias dos dois sistemas pode ser considerada constante,

$$E_0 = E + E_j \quad (4)$$

em que, E_0 é a energia total, E é a energia do sistema Y , e E_j é a energia do microestado.

Assim, a probabilidade de encontrar o sistema X em um estado microscópico j seria diretamente proporcional ao número de estados acessíveis de Y , Ω_Y :

$$P(E_j) = C\Omega_Y(E) = C\Omega_Y(E_0 - E_j). \quad (5)$$

Tomando o logaritmo da Equação 5 e expandindo o resultado em torno de E_j , uma vez que E é muito menor comparado a E_j , obtêm-se:

Chega-se a,

$$\begin{aligned} \ln P(E_j) &= \ln C + \ln \Omega_Y(E_0 - E_j) = \\ &= \ln C + \left[\ln \Omega_Y(E_0) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0} (-E_j) + \right. \\ &\left. \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^2} \right)_{E=E_0} (-E_j)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^3} \right)_{E=E_0} (-E_j)^3 + \dots \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{P(E_j)}{C \Omega_Y(E_0)} &= \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} (\beta) \right. \\ &\left. E_j + \frac{1}{3!} \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2}{\partial E^2} (\beta) E_j^2 - \dots \right\} (-\beta E_j). \end{aligned} \quad (8)$$

A Equação 6 pode ser convenientemente escrita na forma,

$$\begin{aligned} \ln \frac{P(E_j)}{C \Omega_Y(E_0)} &= \left\{ - \left(\frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0} E_j + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^2} \right)_{E=E_0} E_j^2 \right. \\ &\left. E_j + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^2} \right)_{E=E_0} E_j^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^3} \right)_{E=E_0} E_j^3 + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (6a)$$

Reescrevendo a Equação 8, é possível mostrar que

$$\begin{aligned} \ln \frac{P(E_j)}{C \Omega_X(E)} &= \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} (\beta) \right. \\ &\left. E_j + \frac{1}{3!} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\beta^2}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) E_j^2 - \dots \right. \end{aligned} \quad (9)$$

Reescrevendo a Equação 6a, como,

$$\begin{aligned} \ln \frac{P(E_j)}{C \Omega_Y(E_0)} &= \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{\left(\frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0}} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^2} \right)_{E=E_0} E_j + \right. \\ &\left. + \dots \right\} \left[- \left(\frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0} E_j \right], \end{aligned} \quad (6b)$$

Partindo-se da hipótese que $\left(\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right)$ é praticamente constante (será provado numericamente na seção posterior), chega-se a:

e usando a definição,

$$\beta \equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0}. \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{P(E_j)}{C \Omega_X(E)} &= \left\{ 1 - \frac{1}{2} \beta \left(\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) E_j + \right. \\ &\left. + \frac{1}{3!} \frac{2\beta}{\beta} \left(\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) \frac{\partial \beta}{\partial E} E_j^2 - \dots \right\} (-\beta E_j). \end{aligned} \quad (10)$$

Esta série converge para a forma logartímica e obtêm-se finalmente:

$$\ln \frac{P(E_j)}{C\Omega_A(E_o)} = \ln \left[1 + \left(\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) \beta E_j \right]^{\frac{1}{\left(\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right)}}. \quad (11)$$

Para simplificar a notação, é definido,

$$d = -\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \quad \text{ou} \quad d = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{\beta} \right). \quad (12)$$

A Equação 12 pode ser reescrita como:

$$\ln \frac{P(E_j)}{C\Omega_A(E_o)} = \ln(1 - d\beta E_j)^{\frac{1}{d}}. \quad (13)$$

Tomando $C' = C\Omega_A(E_o)$ e escrevendo a Equação 13 como função da probabilidade, chega-se a:

$$P(E_j) = C'(1 - d\beta E_j)^{\frac{1}{d}} \quad (14)$$

Para assegurar a condição de normalização pode-se utilizar a relação, $\left(\sum_j P(E_j) = 1 \right)$, levando finalmente à distribuição de probabilidade de Tsallis:

$$P(E_j) = \frac{(1 - d\beta E_j)^{\frac{1}{d}}}{\sum_j (1 - d\beta E_j)^{\frac{1}{d}}}. \quad (15)$$

Esta derivação fornece diretamente uma equação para o parâmetro não extensividade d . Para avaliar o comportamento dessa distribuição, dentro das hipóteses propostas, serão apresentadas algumas simulações numéricas.

SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

A fim de verificar o comportamento da distribuição de probabilidade proposta pela Equação 15, consideraram-se as hipóteses iniciais feitas acima: um sistema isolado, com um número total de partículas (N_T) e energia total (E_o) constante. Inicialmente, fez-se uma divisão em dois subsistemas (X e Y). Em seguida, calculou-se a probabilidade de uma partícula com uma energia específica, E_j , ocupar o subsistema X .

Para calcular a probabilidade, deve-se considerar o número de combinações dos possíveis microestados para uma partícula ter energia específica, E_j , ao ocupar o subsistema X . O número de microestados para uma energia específica é calculado por,

$$\Omega_t = \Omega_x(E_j)\Omega_y(E) \quad (16)$$

em que ϕ . $\Omega_x(E_j, N_x) = \frac{(E_j + N_x - 1)!}{E_j!(N_x - 1)!} \cdot \phi$, assumindo que é o número de partículas ocupando o subsistema.

O número total de possíveis microestados é obtido, somando-se a Equação 16 sobre todos os possíveis valores de energia E_j , mantendo-se a condição $E_o = E + E_j$:

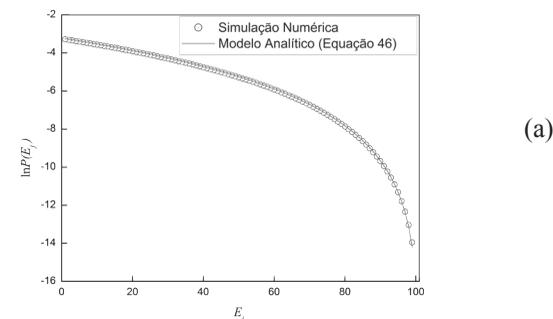
$$\Omega_T = \sum_{E_j} \Omega_x(E_j)\Omega_y(E_o - E_j). \quad (17)$$

Assim, a probabilidade $P(E_j)$ será calculada por:

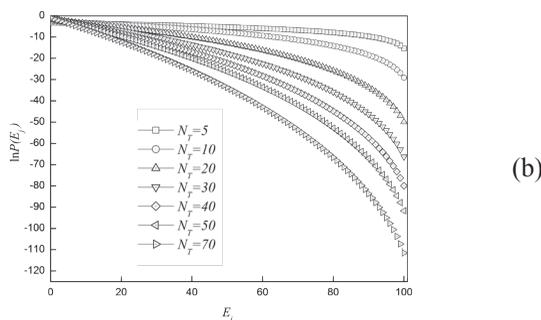
$$P(E_j) = \frac{\Omega_t}{\Omega_T}. \quad (18)$$

Para iniciar a simulação, será definido que N_T poderá variar de 5 a 70, $N_x=1$ e $E_o=100$. É mostrado na Figura 1 (a) que o comportamento da distribuição de probabilidade, calculado pela Equação 18, é equivalente à distribuição analítica proposta na Equação 15. Pode ser observado na Figura 1 (b) que o aumento do número de partículas no sistema modifica o comportamento da

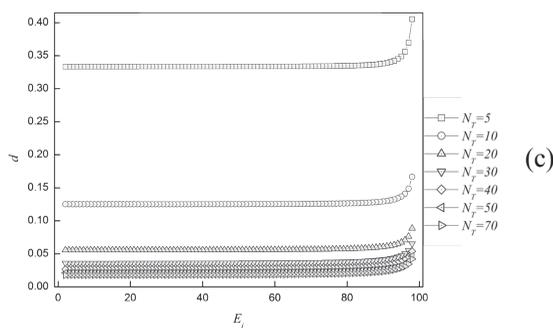
distribuição de probabilidade, diminuindo a curvatura e aproximando-se do comportamento exibido pela distribuição de Boltzmann.



(a)



(b)



(c)

Figura 1. (a) Simulação da distribuição de probabilidade calculada numericamente (Eq.18) e analiticamente (Eq.15) considerando $NT = 5$. (b) Deformação da distribuição de probabilidade e (c) dependência do parâmetro d com o número total de partículas.

Adicionalmente, pode-se observar que para todas as simulações, os sistemas apresentaram comportamento Super-Arrhenius (concavidade para baixo), mostrando que sistemas finitos devem ser uma opção para descrever processos com este comportamento, desde que a propriedade calculada independa do tamanho do sistema. A Figura 1(c) mostra o comportamento do parâmetro d , segundo a definição da Equação 12, segundo as condições utilizadas para a simulação das distribuições na Figura 13(a). Com o aumento do número de partículas, o parâmetro d tende a zero, aproximando-se do comportamento exibido pela distribuição de Boltzmann.

Estas simulações mostram que o grau de deformação da distribuição está diretamente relacionado com o número de partículas do sistema, podendo ser considerado proporcional ao número de estados energéticos acessíveis no sistema, ou seja, quanto maior o número de estados acessíveis no sistema, a distribuição de probabilidade ficará mais próxima do modelo convencional (Boltzmann).

Também na Figura 1(c), observa-se que, para certo número total de partículas o parâmetro d tem-se um valor constante para quase todas as energias possíveis, passando por uma divergência em valores de energia muito próximo da energia total, E_0 .

Teoria do Estado de Transição com a Distribuição de Tsallis

Nesta seção, será apresentado o formalismo de Quapp, que generaliza o modelo de Eyring, utilizando a distribuição de Tsallis. Quapp²³ reformula o fator pré-exponencial do modelo de Eyring, baseando-se na distribuição de não equilíbrio de Tsallis. Essa proposta possui a vantagem de ser aplicada para qualquer processo reacional, uma vez que se assemelha aos procedimentos utilizados na TST convencional.

Quapp recalcula a função de partição através das contribuições dos vários tipos de energia advindos de uma molécula: translacional, rotacional, vibracional e eletrônica; similar à forma proposta por Eyring. Entretanto, ele utiliza a distribuição de probabilidade de Tsallis para o cálculo da função de partição total para

uma entidade molecular, Eyring assumia a possibilidade de escrevê-la como produto das funções de partição de cada contribuição energética. Essa aproximação é utilizada pelo fato desse termo ser escrito segundo o formalismo exponencial de Boltzmann. Ao utilizar a distribuição de Tsallis, essa propriedade não é mantida. Desta forma, Quapp considera a aproximação que a função de partição possa ser escrita como o produto das funções de partição devido à cada contribuição energética, conforme:

$$Q_j^q = Q_{trans}^q Q_{rot}^q Q_{vib}^q Q_{elet}^q, \quad (19)$$

Nesta demonstração, o termo q será mantido na tentativa de ser fiel aos detalhes matemáticos apresentados por Quapp, entretanto, ao final da dedução, todas as equações serão escritas em função de d .

Quapp mostrou que o cálculo da função de partição translacional, usando a generalização de Tsallis para três dimensões, é dado por:

$$Q_{trans}^{q(3)} = \frac{1}{h^3} \int_0^{L_1} \int_0^{L_2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 - \frac{(1-q)\beta}{2m} \sum_{i=1}^3 p_i^2 \right]^{\frac{1}{1-q}} dp_1 \dots dx_3 =$$

$$= \frac{V}{\Lambda^3} \cdot \left(\begin{array}{l} \left(\frac{1}{q-1} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)}, 1 < q < 1 + \frac{2}{3} \\ \left(\frac{1}{1-q} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} + \frac{5}{2}\right)}, 0 < q < 1 \end{array} \right) =$$

$$= \frac{V}{\Lambda^3} \cdot A(3, q) = Q_{trans} \cdot A_{trans}(3, q)$$

em que X_i e P_i são as coordenadas e os momentos para cada dimensão e $A_{trans}(3, q)$ é o parâmetro que generaliza a função de partição translacional do modelo de Eyring.

O cálculo da função de partição rotacional, usando a generalização de Tsallis para as três contribuições de momento de inércia, é dado por:

$$Q_{rot}^{q(3)} = \int_0^{\infty} (2j+1) [1 - (1-q)h\beta B_1 B_2 B_3 j(j+1)]^{\frac{1}{1-q}} dj =$$

$$= \sqrt{\pi} \left(\frac{1}{h\beta B_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{h\beta B_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{h\beta B_3} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2-q} \right)^{\frac{3}{2}} =$$

$$= \sqrt{\pi} \left(\frac{1}{h\beta B_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{h\beta B_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{h\beta B_3} \right)^{\frac{1}{2}} A_{rot}(3, q) = Q_{rot} \cdot A_{rot}(3, q) \quad (21)$$

em que $A_{rot}(3, q)$ é o parâmetro que generaliza a função de partição rotacional do modelo de Eyring. Para o caso de uma molécula linear, o fator 3 é substituído por 2. Pode-se, então, escrever a forma generalizada, como:

$$Q_{rot}^{q(n_{rot})} = \sqrt{\pi} \left(\frac{1}{h\beta B_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{h\beta B_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{h\beta B_3} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2-q} \right)^{\frac{n_{rot}}{2}} = Q_{rot} \cdot A_{rot}(n_{rot}, q) \quad (22)$$

O cálculo da função de partição vibracional, levando-se em consideração todas as frequências (ν) de uma molécula e usando a generalização de Tsallis, é dado por:

$$Q_{vib}^{q(n_{vib})} = Q_{vib}^{q(1)}(\nu_1) Q_{vib}^{q(2)}(\nu_2) \dots Q_{vib}^{q(n)}(\nu_n) =$$

$$= \frac{1}{h^{n_{vib}}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} (1 - (1-q)\beta H(x, p))^{\frac{1}{1-q}} dx \dots dp_{n_{vib}} =$$

$$= \frac{1}{(h\beta)^{n_{vib}}} \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{\nu_j} \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{j+1-jq} = \frac{1}{(h\beta)^{n_{vib}}} \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{\nu_j} A_{vib}(n_{vib}, q) = Q_{vib} \cdot A_{vib}(n_{vib}, q) \quad (23)$$

em que $H(x, p) = \sum_{j=1}^n \left[\frac{1}{2m_j} p_j^2 + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 x_j^2 \right]$, $\omega_j = 2\pi\nu_j$ e m_j é a massa reduzida, é o parâmetro que generaliza a função de partição vibracional do modelo de Eyring.

De forma similar ao modelo de Eyring, não é feita modificação alguma na função de partição eletrônica.

De posse de todas as funções de partição, devido a todas as contribuições energéticas, pode-se escrever a função de partição generalizada:

$$Q_j^q = Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} Q_{elet} A_{trans}(3, q) A_{rot}(n_{rot}, q) A_{vib}(n_{vib}, q). \quad (24)$$

Para se obter uma forma mais completa da Equação 24, deve-se levar em consideração que a entidade molecular pode ser formada de N átomos, podendo-se calcular o grau de liberdade total para o sistema, n_{total} . Se a molécula é linear, tem-se $n_{trans} = 3$, $n_{rot} = 2$ e $n_{vib} = 3N - 5$. Se a molécula é não linear, tem-se $n_{trans} = 3$, $n_{rot} = 3$ e $n_{vib} = 3N - 6$, sendo o número de graus de liberdade total para ambos os casos, $n_{total} = n_{trans} + n_{rot} + n_{vib}$. Deve-se levar em consideração a perda de um grau de liberdade para a estrutura de transição, por estar definido em um ponto de sela. Finalizando, a função de partição total será:

$$Q_j^q = Q_j A(3N, q) = \left(\frac{1}{q-1} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)}, 1 < q < 1 + \frac{2}{3} \quad (25)$$

$$= Q_j \cdot \left(\frac{1}{2-q} \right)^{\frac{n_{vib}}{2}} \cdot \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{J+1-jq} \left(\frac{1}{1-q} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + \frac{5}{2}\right)}, 0 < q < 1$$

Readequando essa formulação em função de d , tem-se:

$$Q_j^d = Q_j A(3N, d) = \left(\frac{1}{1+d} \right)^{\frac{n_{rot}}{2}} \cdot \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{1+jd} \left(\begin{array}{l} \left(-\frac{1}{d} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(-\frac{1}{d} - \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{d}\right)}, -\frac{2}{3} < d < 0 \\ \left(\frac{1}{d} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{d} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{d} + \frac{5}{2}\right)}, 0 < d < 1 \end{array} \right) \quad (26)$$

Deve-se levar em consideração que o limite inferior

para d será: $d > -\frac{1}{n_{vib}}$ para a parte vibracional, $d > -\frac{2}{3}$

para a parte translacional, e $d > -1$ para a parte rotacional.

Com as funções de partição generalizadas, pode-se escrever a equação generalizada da Teoria do Estado de Transição proposta por Quapp, da seguinte forma:

$$k_{TS}^{Quapp}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{[ABC]^\ddagger} A(3N_{[ABC]^\ddagger} - 1, d)}{Q^A A(3N_A, d) Q^{BC} A(3N_{BC} - 1, d)} e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}. \quad (27)$$

Deformação da Lei de Arrhenius

A deformação da lei de Arrhenius (d -Arrhenius) é um modelo fenomenológico proposto por Aquilanti e colaboradores³⁵⁻³⁶, considerando a deformação da exponencial segundo Euler:

$$\exp(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n} \right)^n. \quad (28)$$

Identificando o parâmetro de deformação d como uma generalização contínua de $1/n$, pode-se definir a d -exponencial como:

$$\exp_d(x) \equiv (1 + dx)^{\frac{1}{d}} \quad (29)$$

No limite que o parâmetro d tende para zero, a Equação 29 converge para a exponencial convencional. Com vistas ao comportamento da Equação 29, Aquilanti³⁶ define a constante cinética deformada como:

$$k_d(T) \equiv A \exp_d \left[-\frac{E_0}{RT} \right] = A \left[1 - d \frac{E_0}{RT} \right]^{\frac{1}{d}} \quad (30)$$

e no limite que $d \rightarrow 0$ e $E_0 \rightarrow E_a$ a lei de Arrhenius é recuperada, e A , E_0 e d são parâmetros fenomenológicos. R é constante dos gases ideais.

Tomando o logaritmo da constante cinética (Equação 30) tem-se a seguinte expressão para o *plot de Arrhenius*.

$$\ln k_d(T) = \ln A + \frac{1}{d} \ln \left[1 - d \frac{E_0}{RT} \right] \quad (31)$$

Na Figura 2 é apresentado o comportamento da Equação 31 no *plot de Arrhenius*, em que pode ser observado, para valores de A e E_0 , $d > 0$ e $d < 0$, que o modelo de d -Arrhenius apresenta curvaturas Super- e Sub-Arrhenius, respectivamente.

A Equação 30 possui algumas peculiaridades matemáticas, como poder ser escrita na forma de potência³⁷;

$$k_d(T) = A \left[1 - \frac{E_0}{RT} + \frac{1-d}{2} \left(\frac{E_0}{RT} \right)^2 + \frac{1}{n!} \left(\frac{E_0}{RT} \right)^n \prod_{i=1}^{n-1} (1-id) + \dots \right] \quad (32)$$

ou

$$k_d(T) = A'(T) \exp \left(-\frac{E_0}{RT} \right) \quad (33)$$

em que, o fator pré-exponencial, $A'(T)$ possui dependência com a temperatura,

$$A'(T) = A \left[1 - \frac{d}{2} \left(\frac{E_0}{RT} \right)^2 + \frac{d^2}{2} \left(\frac{E_0}{RT} \right)^3 + \dots \right] \quad (34)$$

A altas temperaturas, a Equação 33 torna-se constante, convergindo para a lei de Arrhenius.

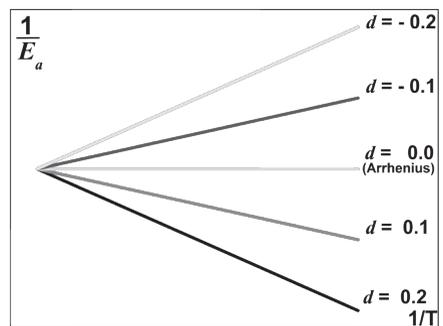
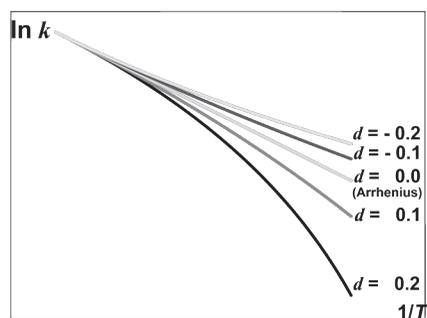


Figura 2. (a) *Plot de Arrhenius* para modelo de d -Arrhenius (Eq. 31), em que se pode perceber que o parâmetro d governa o comportamento Sub-Arrhenius () e Super-Arrhenius (). (b) O mesmo comportamento pode ser observado para o inverso da energia de ativação (Eq. 34).

Adicionalmente, pode-se calcular a energia de ativação, considerando a Equação 30. A energia de ativação pode ser obtida diretamente a partir da definição da IUPAC.

$$E_a(T) = -\frac{d \ln k_d(T)}{d\left(\frac{1}{RT}\right)} = \frac{E_0}{\left(1 - d \frac{E_0}{RT}\right)}, \quad (35)$$

Pode-se observar o comportamento da Equação 35 no Figura 2(b), em que se percebe que para os casos Sub-Arrhenius (Super-Arrhenius), há diminuição (aumento) da energia de ativação para baixas temperaturas.

Considerando que o termo $d \frac{E_0}{RT} \ll 1$, a Equação 35 pode ser expandida como:

$$E_a(T) = E_0 + d \frac{E_0^2}{RT} + \dots \quad (36)$$

Outra forma bastante conveniente de escrever a Equação 35, é escrevendo o inverso da energia de Ativação, levando a linearização do inverso da energia de ativação com o inverso da temperatura, como pode ser visto na Figura 2(b).

$$\frac{1}{E_a} = \frac{1}{E_0} - d \frac{1}{RT}. \quad (37)$$

É importante pontuar que a d - ϕ exponencial possui uma grande flexibilidade, sendo uma ótima opção para procedimentos de ajustes. Neste sentido, há várias aplicações da função d -exponencial em uma variedade de problemas de estrutura eletrônica³⁵⁻⁶¹.

Referências

- Menzinger, M.; Wolfgang, R. *Angewandte Chemie International Edition in English* 1969, 8, 438-444.
- Tsallis, C. *Journal of Statistical Physics* **1988**, 52, 479-487.
- Tsallis, C. *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics: Approaching a Complex World*; Springer: New York, **2009**.
- Koekoek, R.; Lesky, P. A.; Swarttouw, R. F. *Hypergeometric Orthogonal Polynomials and Their q-Analogues*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2010**.
- Salinas, R. A. S. *Introduction to Statistical Physics*; Springer - Verlag: New York, **2001**.
- Reif, F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* Waveland Pr Inc Nong Grove, **1965**.
- McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*; University Science Books: New York, **2000**.
- Mundim, K. C.; Tsallis, C. *International Journal of Quantum Chemistry* **1996**, 58, 373-381.
- Zhao, J.-L.; Bao, J.-D. *Commun. Theor. Phys. (Beijing, China)* **2005**, 44, 752-756.
- Fukuda, I.; Nakamura, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 4162-4170.
- de Mattos Neto, P. S. G.; Cavalcanti, G. D. C.; Madeiro, F.; Ferreira, T. A. E. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2013**, 392, 177-183.
- Alexandrovsky, V. V.; Basilevsky, M. V.; Leontyev, I. V.; Mazo, M. A.; Sulimov, V. B. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 15830-15840.
- Tarnowsky, T. J.; Westfall, G. D. *Physics Letters B* **2013**, 724, 51-55.
- Causà, M.; Savin, A. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115, 13139-13148.
- Wu, K.; Liu, Z.; Zhu, H.; Lian, T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 6362-6372.
- Sokolovski, D. *Physical Review Letters* **2013**, 110, 115302.
- Illien, P.; Bénichou, O.; Mejía-Monasterio, C.; Oshanin, G.; Voituriez, R. *Physical Review Letters* **2013**, 111, 038102.
- Kerisit, S.; Liu, C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 6421-6432.
- Petit, A. S.; McCoy, A. B. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 7009-7018.
- Benetis, N. P.; Dmitriev, Y. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 4233-4250.
- Kim, S. K.; Khodorov, S.; Chen, C.-T.; Kim, S.; Lubomirsky, I. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 8716-8721.
- Hofstetter, T. E.; Armentrout, P. B. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, 117, 1110-1123.
- Chen, Y.; Chinthaka, S. D. M.; Rodgers, M. T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**.
- Monge-Palacios, M.; Espinosa-Garcia, J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 5042-5051.
- Bartmess, J. E. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 6420-6424.
- Oettinger, D.; Mendoza, M.; Herrmann, H. J. *Physical Review E* **2013**, 88, 013302.
- Shiratori, K.; Nobusada, K. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, 10681-10688.

28. Kocharovsky, V. V.; Kocharovsky, V. V. *Physical Review A* **2010**, 81, 033615.
29. de Oliveira, H. C. B.; Rangel, F. C.; Esteves, C. S.; Vieira, F. M. C.; Mundim, K. C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 14691-14698.
30. Esteves, C. S.; de Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L.; Gargano, R.; Mundim, K. C. *Chemical Physics Letters* **2006**, 427, 10-13.
31. de Oliveira, H. C. B.; Esteves, C. S.; Gargano, R.; do Nascimento, M. A. C.; Malbouisson, L. A. C.; Mundim, K. C. *International Journal of Quantum Chemistry* **2008**, 108, 2540-2549.
32. de Oliveira, H. C. B.; Rangel, F. C.; Esteves, C. S.; Vieira, F. M. C.; Mundim, K. C. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 14691-14698.
33. Machado, D. F. S.; Silva, V. H. C.; Esteves, C. S.; Gargano, R.; Macedo, L. G. M.; Mundim, K. C.; de Oliveira, H. C. B. *Journal of Molecular Modeling* **2012**, 18, 4343-4348.
34. Rangel, F. C.; de Oliveira, H. C. B.; Montel, A. L. B.; Mundim, K. C. *Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications* **2010**, 389, 5208-5215.
35. Salviano, L. R.; Esteves, C. S.; de Oliveira, H. C. B.; Mundim, K. C.; Ribeiro, L.; Gargano, R. *Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications* **2010**, 389, 3604-3612.
36. Mundim, K. C. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2005**, 350, 338-348.
37. Lenzi, E. K.; Anteneodo, C.; Borland, L. *Physical Review E* **2001**, 63, 051109-1 - 051109-5.
38. Aquilanti, V.; Mundim, K. C.; Elango, M.; Kleijn, S.; Kasai, T. *Chemical Physics Letters* **2010**, 498, 209-213.
39. Almeida, M. P. *Physica A* **2001**, 300, 424 - 432.
40. Abe, S.; Okamoto, Y. *Lecture Notes in Physics - Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications*; Springer: Tokyo, **2001**; Vol. 560.
41. Plastino, A. R.; Plastino, A. *Physics Letters A* **1994**, 193, 140 - 143.
42. Lynden-Bell, D. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **1999**, 263, 293-304.
43. Glass, E. N. *Physical Review D* **2010**, 82, 044039-1 - 044039-3.
44. Hänggi, P.; Ingold, G.-L.; Talkner, P. *New Journal of Physics* **2008**, 10, 115008.
45. Swain, T. J. *Therm Anal Calorim* **2012**, 110, 929-935.
46. Moret, M. A.; Pascutti, P. G.; Mundim, K. C.; Bisch, P. M.; Nogueira, E. *Physical Review E* **2001**, 63.
47. de Andrade, M. D.; Mundim, K. C.; Malbouisson, L. A. C. *International Journal of Quantum Chemistry* **2005**, 103, 493-499.
48. De Andrade, M. D.; Nascimento, M.; Mundim, K.; Malbouisson, L. *International Journal of Quantum Chemistry* **2006**, 106, 2700-2705.
49. Nelder, J. A.; Mead, R. *Computer Journal* **1965**, 7, 308-313.
50. Levenberg, K. *Quart. Applied Math.* **1944**, 2, 164-168.
51. Marquardt, D. W. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* **1963**, 11, 431-441.
52. Huynh, L. K.; Zhang, H. R.; Zhang, S.; Eddings, E.; Sarofim, A.; Law, M. E.; Westmoreland, P. R.; Truong, a. T. N. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 3177-3185.
53. Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A.; Chen, S.-L. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 2040-2044.
54. Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. *Physical Review* **1955**, 98, 1549-1549.
55. Silva, V. H. C.; Aquilanti, V.; de Oliveira, H. C. B.; Mundim, K. C. *Chemical Physics Letters* **2013**, Aceito para publicação.
56. Silva, V. H. C.; Aquilanti, V.; Oliveira, H. C. B.; Mundim, K. C. "Non-Arrhenius Behavior Study by Transition State Theory Using the Tsallis Distribution: A Possible Insight of the Nonextensivity Parameter"; 17^o Simpósio Brasileiro De Química Teórica (SBQT), **2013**, Angra dos Reis, Rio de Janeiro.
57. Jeong, K. M.; Kaufman, F. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86, 1808-1815.
58. Ko, T.; Marshall, P.; Fontijn, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 1401-1404.
59. Sims, I. R.; Smith, I. W. M. *Chemical Physics Letters* **1988**, 149, 565-571.
60. Sun, Q.; Yang, D. L.; Wang, N. S.; Bowman, J. M.; Lin, M. C. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, 93, 4730-4739.
61. Atakan, B.; Jacobs, A.; Wahl, M.; Weller, R.; Wolfrum, J. *Chemical Physics Letters* **1989**, 154, 449-453.

Valter H. C. Silva*, Heibbe C. B. de Oliveira, Kleber Carlos Mundim

Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Estadual de Goiás, CP 459, 75001-970 Anápolis, GO, Brasil.

Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 4478, 70904-970 Brasília, Brasil

*E-mail: fatioleg@gmail.com

Electrical Conductivity in Doped Zirconia Systems: Beyond Arrhenius Theory

Kleber C. Mundim & Maria S. P. Mundim

Este artigo aborda o tema condutividade elétrica em sistemas de zircônio dopado, que é um importante problema não resolvido na física da matéria condensada. Embora os fenômenos de transporte em zircônio dopado sejam geralmente tratados pela teoria de van't Hoff- Arrhenius, no qual se prevê que o logaritmo da taxa de transporte é uma função linear do inverso da temperatura e que a energia de ativação é constante, muitos experimentos indicam uma não dependência de Arrhenius da temperatura. Nesses materiais, o logaritmo da condutividade elétrica quando graficada em função do inverso da temperatura absoluta, apresenta um desvio negativo da linearidade. Observando, a partir desse problema, o principal objetivo deste artigo é propor uma alternativa de aproximação para descrever a dependência da temperatura com a energia de ativação de difusão, assim como a condutividade não- Arrhenius para os sistemas $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$. Além disso, o presente estudo fornece novos insights sobre os desvios da linearidade em muitos fenômenos não- Arrhenius, tais como processos não exponenciais.

Palavras-chave: *d-Arrhenius; eletrólitos sólidos de zirconio dopado; condutividade iônica.*

This paper deals with the subject of electrical conductivity in doped zirconia systems, which is an important unsolved problem in condensed matter physics. Although transport phenomena in doped zirconia are usually dealt with in van't Hoff-Arrhenius theory, which predicts that the logarithm of the rate transport is a linear function of the inverse of the temperature and the activation energy is constant, many experimental researchers have recently reported non-Arrhenius temperature dependency. In these materials the logarithm of the electrical conductivity, plotted against the reciprocal of the absolute temperature, exhibits a negative deviation from linearity. In the light of existing problems in this subject, the main objective, in this article, is to propose an alternative approach to describe temperature-dependence for diffusion activation energy, as well as non-Arrhenius conductivity in $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ systems. Furthermore, the present study provides new insights into the deviations from linearity in many non-Arrhenius phenomena, such as non-exponential processes.

Keywords: *d-Arrhenius; doped zirconia solid electrolytes; ionic conductivity.*

Introduction

Linearity in empirical Arrhenius plots ($\log\sigma \times 1/T$) can be enforced because the number and accuracy of experimental data points are usually not too high. Also, in most situations involving physical and chemical ion transport processes, the accessible range of the $1/T$ variable is small. Currently, the improvement in experimental techniques to study reaction mechanisms and ionic transport has allowed measurements to be made with high accuracy and in a wide range of temperatures. In these cases, the obtained results clearly indicate a nonlinear variation between the activation energy and temperature. On the other hand, the diffusion barrier or activation energy is usually assumed constant, and there are no well-defined models that enable a correct characterization of these phenomena. In particular, for the transport mechanism in doped zirconia, there is increasing evidence from a variety of recent studies on the temperature dependence of diffusivity processes that points to the need to account for deviations from the Arrhenius mechanism.¹⁻¹⁵ Our focus on these questions is to propose a new approach, based on a generalization of Tolman's activation energy definition¹⁶ and van't Hoff-Arrhenius theory^{17,18,19}, which provides a possible insight into the observed deviations from linearity and a tool for extrapolating observations beyond the experimentally accessible range in the case of ion diffusion.

Electrical conductivity in $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ systems is part of this set, and we show how its features can be described from a new perspective. These materials are recognized as part of a very important class of solid state electrolytes, $ZrO_2 - Ln_2O_3$ (Ln meaning lanthanides); Y_2O_3 -doped zirconia has many applications, such as widespread use as an electrode in oxygen sensors. The conductivity temperature-dependence of solid solutions of Y_2O_3 in ZrO_2 with cubic structure was studied by Arachi et al.¹ and it was determined that the Arrhenius plots of a series of mixtures with different compositions ($(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, $x = 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15$) do not behave linearly. The curvatures are attributed to the dissociation of the pair dopant – vacant site and the activation energy of the process of the conduction of oxide ions is partitioned into two contributions, the associated binding energy, related to the dopant and vacant site, and the migration energy through the material.²

Methodology

In Tolman's definition the activation energy or diffusion barrier is a phenomenological quantity defined in terms of the slope of an Arrhenius plot; it is usually assumed to be independent of temperature, requires only local equilibrium and in general it is given by

$$E_o = - \frac{\partial \ln \sigma(T)}{\partial \left(\frac{1}{RT}\right)}, \quad (01)$$

where E_o is constant, σ is the reaction rate and R is the ideal gas constant.

To generalize Tolman's definition, in the case of electrical conductivity, we assume that the diffusion barrier or activation energy is a function of the temperature given by the following differential equation,

$$E_a = - \frac{\partial \ln \sigma(T)}{\partial \left(\frac{1}{RT}\right)} = \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \left(\frac{1}{RT}\right)} \equiv -E_o f^{-d}, \quad (02)$$

where $\sigma(T) = \sigma_o f(T)$ is the conductivity, σ_o is the pre-exponential factor, $f(T)$ is a temperature dependence function and d is a phenomenological real number. One possible solution for this differential equation is the function $f(T) = \left(1 - d \frac{E_o}{RT}\right)^{\frac{1}{d}}$, name d here the d -exponential function. It is interesting to note that this result could be understood as a deformation of Euler's exponential function, that is, $\exp\left(-\frac{E_o}{RT}\right) = \lim_{d \rightarrow 0} \left(1 - d \frac{E_o}{RT}\right)^{\frac{1}{d}}$. Integrating Eq.(2) we get the following equation for deformed conductivity,

$$\sigma_d(T) = \sigma_o f(T) = \sigma_o \left(1 - d \frac{E_o}{RT}\right)^{\frac{1}{d}}. \quad (03)$$

Following the generalized Tolman definition presented in Eq. (2) and considering the function $f(T)$ the activation energy (E_a) is given by

$$E_a \equiv -\frac{\partial \ln \sigma_d(T)}{\partial \left(\frac{1}{RT}\right)} = E_o \left(1 - d \frac{E_o}{RT}\right)^{-1}, \quad (04)$$

where $E_a = E_o$ and $\sigma_d = \sigma_o$ at limit $d \rightarrow 0$. Thus a positive convexity means that E_a decreases with increasing temperature. This general result is explained by Tolman's interpretation of the activation energy.¹⁶ It is important to point out that when the temperature (T) goes to infinity, the usual Arrhenius law expression is recovered, i.e. $\sigma(T) = \lim_{d \rightarrow 0} \sigma_o \left(1 - d \frac{E_o}{RT}\right)^{-1} = \sigma_o e^{\frac{E_o}{RT}}$. In this approach the parameter d has a central role. It is believed that processes with negative values of d have a mechanism that involves tunneling and are labeled sub-Arrhenius, while those with positive values have diffusion as a predominant part of the mechanism and are denominated super-Arrhenius. These features were verified by different chemical and biophysical processes.¹⁹⁻²¹

One of the most remarkable aspects of this proposal is that it is related to a non-Boltzmann distribution law of the non-extensive thermodynamics proposed by Tsallis^{22,23}, where the parameter d is equivalent to $1-q$ of this reference. The great advantage in adopting this path, therefore, is that only three parameters are needed to fit the experimental data, while other approaches usually use more, which can be rather troublesome.

Results and Discussion

In this study, we will present the application of the proposed approach to study the oxide ion conductivity of Y_2O_3 -doped zirconia. Before beginning the discussion of the results, it is important to mention that the experimental data were extracted from Arachi's paper.¹ The chosen systems had cubic structure and due to the difficulties to extract the data points in the range of 700 to 1000 K, we decided to use only the plots of the solutions with concentration higher than 10 mol%, as it is difficult to discriminate the points at lower concentration. It is important to note that all plots converge to a similar situation at high

temperatures and this is a very relevant feature: it means that at higher temperatures, the dopant-vacant site interaction is reduced. The results are plotted in Fig. (1).

The experimental ($\log \sigma_{exp}$) data were fitted to a deformed conductivity function ($\log \sigma_d$) using the following procedure:

I First, we select the experimental data for the electrical conductivity for one specific composition of the mixture $((ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x)$, where $x = 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15$;

II Next, we use the Generalized Simulated Annealing (GSA) procedure²⁴ to find the parameters σ_o , E_o and d that fit the experimental data using the following chi-square definition:

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^N [\log \sigma_{exp}(T_k) - \log \sigma_d(T_k)]^2, \quad (05)$$

where N is the number of points in the experimental data and T_k is the absolute temperature.

III The GSA procedure runs until the chi-square is reached within the desired precision, and in this paper the precision established is $\chi^2 < 10^{-4}$.

Tabela 1. σ_o , d , E_o are the phenomenological parameters and E_a is the activation energy at $T=300K$.

x	d	σ_o (S.cm ⁻¹ .K) × (10 ⁶)	E_o (J/mol)	E_a (J/mol)
0.10	0.0447	0.1496	62.310	62.380
0.11	0.0379	0.2707	69.597	69.670
0.12	0.0342	0.3870	75.320	75.394
0.13	0.0298	0.3239	80.280	80.357
0.14	0.0259	0.3417	84.127	84.201
0.15	0.0211	0.6616	94.139	94.215

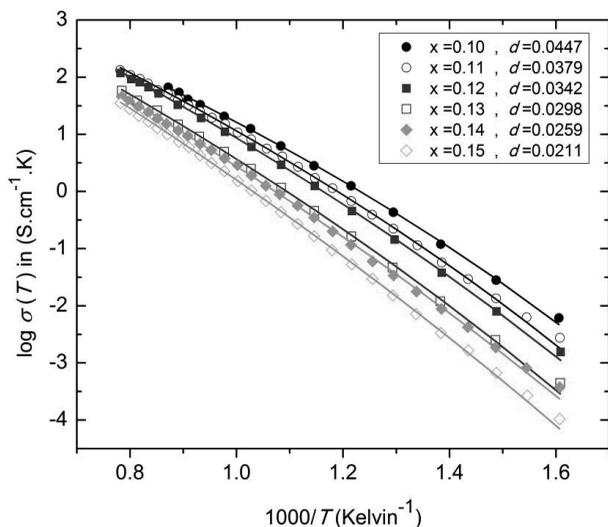


Figure 1. Electrical conductivity plots using the proposed approach and for different concentrations (x) of $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, where $x = 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15$. The points represent the experimental data and the solid lines are our model fitted to the measured conductivity.

It comes as no surprise to see that these are super-Arrhenius processes ($d > 0$), since the measurement of electrical conductivity requires the flow of electric charges, which is a transport phenomenon. Another important feature is related to the activation energy, where E_b is the associated binding energy and E_m the migration energy. In the d -Arrhenius approach, there is no need for this partitioned description. Since natural events hardly ever exhibit purely linear behaviors, it can be stated that E_b and E_m are correlated and the activation energies follow relations such as those seen in Eq. (5).

A striking feature observed is the dependence that the deformation parameter d has on the concentration of the dopant (Fig. 2). The data suggests that parameter d is a linear function of the Y_2O_3 concentration.

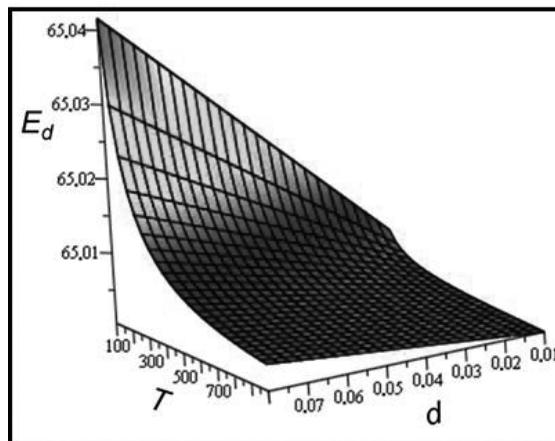
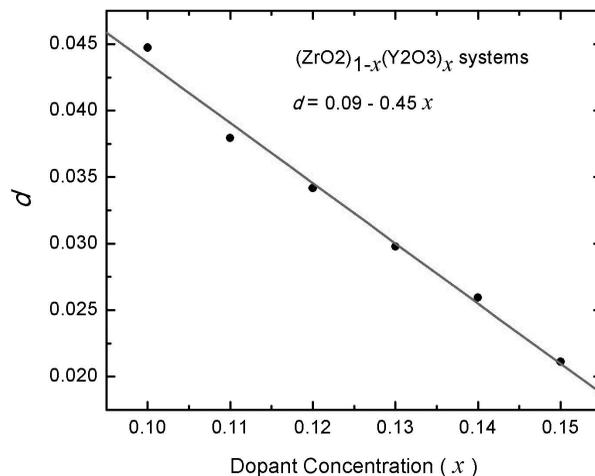


Figure 2. (a) Linear dependence of $d=0.09-0.45x$ parameter on the concentration (x) of $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$. The black dots were obtained through fitting the $\log\sigma \times 1/T$ over the experimental data showed in the Fig.1. (b) Typical plots using the proposed approach were based on generalized Tolman's activation energy (E_a) showing deviations from the linearity described by the d parameter. We can observe, in Fig.2 (b), that at limit $d \rightarrow 0$, the activation energy should be a constant and temperature independent.

There has been some discussion upon the meaning of d , since, under a simple examination, it appears to be another parameter used to improve the fit. The plot in Fig. 2 (a) shows a correlation between those quantities

and suggests d must have some physical interpretation, perhaps associated with the disposition of the dopant ions in the crystal structure. In this application d is a linear function of the dopant concentration (x). The results plotted in Fig. 2(b) show that the activation energy is not constant in this conductivity process.

Conclusions and Remarks

Very recent reviews in the scientific literature, including the references therein, examine how electrical conductivity in doped zirconia works, especially when experiments can be carried out over a wide range of temperatures, preferably including low ones. In particular, the ionic conductivity or transport phenomena for most rate processes depend on absolute temperature T according to the Arrhenius or exponential law. When extended to low temperatures, deviations from Arrhenius law are observed even with no apparent changes in the transport mechanism or in the physical nature of the moieties (e.g. their phase). The phenomenological description individuates, convex or concave $\log(\sigma) \times 1/T$ plots, as sub-Arrhenius or super-Arrhenius regimes; they correspond, respectively, to higher or lower conductivity as temperature decreases, and therefore to a decrease or increase in the apparent activation energy. Recent systematic investigations^{19,25} have led to a simple formalism in terms of a single deformation parameter, d , which is inspired by Tsallis nonextensive statistical mechanics and exploits Euler's limit of the exponential function. Formally, the parameter accounts for positive or negative linear dependence of the inverse of activation energy against $1/T$ and reasonably covers both regimes uniformly. However, they are in general very different in nature. Evidence is being accumulated that in the vast majority of cases sub-Arrhenius behavior arises because of quantum mechanical tunneling, while super-Arrhenius often manifests because of collective phenomena and covers on ample set of phenomena (such as transport, diffusion, those responsible for catalysis, both enzymatic and heterogeneous). In order to distinguish the concave or convex regime the proposed methodology in this work seems to be a useful tool. In particular, as showed before, the electrical conductivity in doped zirconia belongs to the convex Arrhenius and exhibits a negative

deviation from linearity, see for example Fig.(1). For the convex Arrhenius case there will be deviations from the simple Arrhenius equation in the sense that the apparent activation energy will decrease with decreasing temperature. The obtained results show how d -Arrhenius theory can be successfully applied to describe the temperature-dependence of electrical conductivity and to demonstrate that d is not just another parameter and can, indeed, have a physical interpretation. It was shown that the deformed exponential fits the experimental points very well and that important information can be inferred from the fitted curves: the activation energy can be described more uniformly, and the parameter $d=0.09-0.45x$ can have a physical meaning, which is proportional to the dopant concentration (x), as seen in Fig.2 (a). It is important to highlight that at the limit $d \rightarrow 0$, the d -Arrhenius approach recovers the usual van't Hoff-Arrhenius law, which provides somewhat higher flexibility and enables extrapolation to more extended ranges of temperature. This is particularly evident in Fig.2 (b), where the activation energy decreases with the temperature, while an asymptotically correct behavior is described by the new approach. It is noteworthy that the success of this fitting procedure is, in part, due to the d -exponential function's flexibility given by the $f(T)$ function.

Acknowledgements

The author thanks the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for the support provided for this work.

References

1. Arachi, Y.; Sakai, H.; Yamamoto, O.; Takeda, Y.; Imanishai, N. *Solid State Ionics* **1999**, 121, 133.
2. Kilner, J. A.; Brook, R. J. *Solid State Ionics* **1982**, 6, 237.
3. Chavan, S. V.; Singh, R. N. *J Mater Sci* **2013**, 48, 6597.
4. de Carvalho, E.; Preis, W.; Sitte, W.; Irvine, J. T. S. *Solid State Ionics* **2010**, 181, 1344.
5. Preis, W.; Waldhausl, J.; Egger, A.; Sitte, W.; de Carvalho, E.; Irvine, J. T. S. *Solid State Ionics* **2011**, 192, 148.
6. Singh, V.; Babu, S.; Karakoti, A. S.; Agarwal, A.; Seal, S. J. *Nanosci Nanotechno* **2010**, 10, 6495.

7. Li, W. Y.; Gong, M. Y.; Liu, X. B. *J Power Sources* **2013**, 241, 494.
8. Raj, E. S.; Atkinson, A.; Kilner, J. A. *Solid State Ionics* **2009**, 180, 952.
9. Hui, S. Q.; Roller, J.; Yick, S.; Zhang, X.; Deces-Petit, C.; Xie, Y. S.; Maric, R.; Ghosh, D. *J Power Sources* **2007**, 172, 493.
10. Joo, J. H.; Choi, G. M. *Solid State Ionics* **2008**, 179, 1209.
11. Fontecave, T.; Sanchez, C.; Azais, T.; Boissiere, C. *Chemistry of Materials* **2012**, 24, 4326.
12. Kazlauskas, S.; Kezionis, A.; Salkus, T.; Orliukas, A. F. *Solid State Ionics* **2013**, 231, 37.
13. Raghvendra; Singh, P.; Singh, R. K. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 549, 238.
14. Tokiy, N. V.; Perekrestov, B. I.; Savina, D. L.; Danilenko, I. A. *Phys. Solid State* **2011**, 53, 1827.
15. Abbas, H. A.; Argirusis, C.; Kilo, M.; Wiemhofer, H. D.; Hammad, F. F.; Hanafi, Z. M. *Solid State Ionics* **2011**, 184, 6.
16. Tolman, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **1920**, 42, 2506.
17. van't Hoff, J. H. *Etudes de Dynamique Chimique*; Frederik Muller 4& Co.: Amsterdam, **1884**.
18. Arrhenius, S. *Philosophical Magazine and Journal of Science* **1896**, 41, 40.
19. Aquilanti, V.; Mundim, K. C.; Elango, M.; Kleijn, S.; Kasai, T. *Chemical Physics Letters* **2010**, 498, 209.
20. Truhlar, D. G. *Journal of Chemical Education* **1978**, 55, 309.
21. Truhlar, D. G.; Kohen, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2001**, 98, 848.
22. Tsallis, C. *J Stat Phys* **1988**, 52, 479.
23. Quapp, W.; Zech, A. *Journal of Computational Chemistry* **2010**, 31, 573.
24. Mundim, K. C.; Tsallis, C. *International Journal of Quantum Chemistry* **1996**, 58, 373.
25. Aquilanti, V.; Mundim, K. C.; Cavalli, S.; De Fazio, D.; Aguilar, A.; Lucas, J. M. *Chemical Physics* **2012**, 398, 186-191.

Kleber C. Mundim^{a*} & Maria P. Mundim^b

^a Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 4478, 70904-970 Brasília, Brazil

^b Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília, Brazil

E-mail: kcmindim@unb.br

Effect of pH on Protein Characterization in Brazilian Cerrado Plant Extracts

Samantha S. Caramori, Juliê R. G. Teixeira, Ana C. R. Q. Freitas, Karla A. Batista, Luiza L. A. Purcena & Kátia F. Ferlande

In this paper the effect of extractant on the biochemical composition of Brazilian Cerrado biome plant species (*Sapindus saponaria* L., *Guazuma ulmifolia* Lamb., *Eugenia dysenterica* Mart. and *Stryphnodendron adstringens* Mart.) was presented. About 50% of *S. saponaria*, *G. ulmifolia*, *E. dysenterica* and *S. adstringens* were mainly consisted of lipids. There was a great variety of protein content among the tested species and presence of peroxidase activity (903.54 EU/g). About the antinutritional factors, considerable quantity of lectins (10,752 UH/g) and trypsin inhibitor was also detected (139 IU/g). These plants were considered as source of biomolecules that can largely be explored for biotechnological applications.

Keywords: *plant proteins; Brazilian Savannas; enzymes.*

Neste trabalho, foi apresentado o efeito da solução extratora sobre a composição bioquímica de espécies de plantas do cerrado brasileiro (*Sapindus saponaria* L., *Guazuma ulmifolia* Lamb., *Eugenia dysenterica* Mart. e *Stryphnodendron adstringens* Mart.). Cerca de 50% de *S. saponaria*, *G. ulmifolia*, *E. dysenterica* e *S. adstringens* consistem de lipídeos. Observou-se uma grande variação na concentração de proteínas nas espécies testadas e a presença de peroxidases (903,54 UE/g). Fatores antinutricionais, como lectinas (10.752 UH/g) e inibidores de tripsina (139 UI/g) foram também detectados. Estas espécies vegetais foram consideradas como uma fonte de biomoléculas que pode ser largamente explorada para fins biotecnológicos.

Palavras-chave: *proteínas de plantas; savana brasileira; enzimas.*

Introduction

Cerrado is the second largest biome in Brazil, representing 23% of the Brazilian territory. Because of the different phytophysiognomies found in this biome, Cerrado is considered a mosaic of vegetation, including grasslands (native pasture, herbaceous) and forests (named Cerradão)¹. This large biodiversity reflects the potential of Cerrado species for feeding, medical and biotechnological approaches. On the other hand, about 40 % of Cerrado original area has been converted to anthropic activities in the last 40 years, but 2% of this surface are protected by law¹⁻³.

There are few studies about the Cerrado flora, especially those applied to biotechnological potential of the species. Torralbo et al.⁴ isolated and characterized pectins from *Solanum lycocarpum* St. Hill. and compared to the citrus commercial form. The *S. lycocarpum* presented 100% of emulsifying capacity, high esterification degree and could be used to prepare sauces and jams.

Some recent efforts considering the medicinal use of the Cerrado plants have been published based on the ethnopharmacological studies: cytotoxicity against cell cancer⁵, gastroprotective action⁶, anti-inflammatory activity⁷ and antidiabetic activity⁸. Many fruits are used by the local population to prepare desserts, juices, ice cream and can also be consumed *in natura*². They are sold in some traditional fairs and regional groceries, according the local occurrence of the fruits².

The industrial applications of enzymes from Cerrado are not yet explored. Some authors reported enzyme applications from soil microorganisms^{9,10}. According to Kirk et al.¹¹, the attractive enzymatic properties and the development of biotechnology have already introduced these molecules into several industrial processes and products. Enzymes mediate a variety of

biotechnological procedures and can be industrially used in food processing¹²⁻¹⁵, bio-detergent formulation^{14,16-18}, production of syrup¹⁹⁻²¹ and can be recovered from the bulk using simple techniques.

Carneiro et al.^{22,23} prepared a darkness-inhibitory procedure to *Syagrus oleracea* Becc., a palm usually consumed in Cerrado, by inhibition of the polyphenol oxidase activity detected in the stems. One year later Caramori et al.²⁴ conducted a preliminary study using eight Cerrado plant seeds that presented proteases, trypsin inhibitor, peroxidases and lectin activities.

Considering the high potential of enzymes in their innumerable applications, it is important to find different fonts for these molecules. In this paper it is presented a set of protocols established to extract different enzyme activities, using variations on the pH. Most of the activities detected here are a target to the large-scale biotechnology.

Materials and Methods

Casein, bovine serum albumin, pyrogallol, hydrogen peroxide, trypsin, and buffers were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). All chemicals were used from analytical grade.

The plant samples used for the analysis were obtained from Cerrado, collected in the municipalities of Goiânia, Rio Quente and Pirenópolis, Goiás, Brazil (Table 1). It was considered the mature fruits (for the fruit analysis) collected from five different trees located at least 10 m far from each other. The parts used in the analysis were those used for feeding and popular medicinal purposes.

S. saponaria, *G. ulmifolia* and *E. dysenterica* mature fruits were collected and taken to the Laboratory of Protein Chemistry at the Universidade Federal de Goiás. The rind, pulp and seeds were milled in separately and

Table 1. List of plant material, their scientific and popular names, part used and their local origin.

Scientific Name	Popular Name	Part Used	Origin
<i>Sapindus saponaria</i>	Saboneteira	Seed	Rio Quente/Goiânia
<i>Guazuma ulmifolia</i>	Mutamba	Rind/pulp	Goiânia
<i>Eugenia dysenterica</i>	Cagaita	Rind/pulp	Goiânia
<i>Striphnodendrum adstringens</i>	Barbatimão	Caulis rind	Pirenópolis/Goiânia

stored in a refrigerator (-10 °C) for further analyses. *G. ulmifolia* seeds were not used here because they were already analyzed²⁴. *S. adstringens* stalk rind were collected, broken and milled. The resultant flour was stored in a refrigerator for later analysis.

The determination of humidity, ashes (minerals), lipids and total protein concentration were carried out by elemental analysis, according to Instituto Adolfo Lutz²⁵.

The soluble proteins and phenols concentration of *S. saponaria*, *G. ulmifolia* and *S. adstringens* were measured. Samples of the tree species were stirred for 1 h, at 4 °C, in the ratio of 1.0 g to 10 mL with 0.1 mol L⁻¹ glycine (pH 2.6 and 9.0) and 0.1 mol L⁻¹ sodium phosphate (pH 7.0) buffers. Following, the samples were centrifuged (Himac CR 21E - Hitachi) in 12,000 x g for 15 min. The precipitated was discharged and the supernatant was used as crude extract. *E. dysenterica* samples were macerated with the extraction buffer in the ratio of 1.0 g to 2.0 mL and submitted to vacuum filtration. The remained solid part in the Watman filter paper (# 1) was rejected and the filtered liquid was used as a crude extract.

The soluble protein concentration was determined according to methodology described by Bradford²⁶, using bovine serum albumin as standard. This parameter was used to calculate the specific enzyme activities.

The presence of proteolytic activity and trypsin inhibitor was determined according to Kunitz modified by Arnon²⁷. Casein 1% (w/v) was used as substrate and trichloroacetic acid (TCA) 5.0 % (w/v) was the stopper. Peroxidase activity was determined according to Halpin and Lee²⁸, using pyrogallol and hydrogen peroxide as substrates.

The presence of lectins in the extracts was determined by hemagglutinant activity against rabbit red blood cells

according to Moreira and Perrone²⁹ with modifications. Briefly, the extracts (0.2 mL) were diluted in 2-fold dilution series against a 0.15 mol L⁻¹ NaCl solution containing 0.1 mol L⁻¹ CaCl₂ and 0.1 mol L⁻¹ MnCl₂. Two hundred microliter of 2% (v/v) rabbit erythrocytes was added to an equal volume of the sample and the mixture incubated at 37 °C for 30 min followed by 30 min of resting at room temperature (25 °C). The tubes were centrifuged (Excelsa 2 – Fanen Ltda.) at 90.0 x g for 1 min and the last tube that showed visible agglutination was considered the point of equivalence to determination of minimal hemagglutinant activity. The lectin concentration was measured using hemagglutinating units (HU g⁻¹ of flour).

The phenolic compounds were determined according to Price and Butler³⁰, with modifications. The crude extract (0.1 mL) was placed in contact with 0.1 mol L⁻¹ ferric chloride (0.3 mL) and 0.008 mol L⁻¹ potassium ferricyanide (0.3 mL) until the appearance of a green coloration. After 15 min of reaction the samples were spectrophotometrically quantified in the wavelength of 720 nm. Catechol (10 µg mL⁻¹) was used as standard (r² = 0.9997).

All experiments were conducted in triplicates and mean values were reported. Statistica software (Statistica 6.0, StatSoft Inc., Okla., U.S.A.) was used to perform analysis of variance (ANOVA) followed by the Tukey test to determine the significant differences among the means. The level of significance used was 95% (P<0.05).

Results and Discussion

The results obtained from the elemental analysis of the samples are presented in Table 2. *E. dysenterica*, a juicy fruit, presented humidity of 90% above. Lipids and protein were similar to those found by Cardoso et al.³¹, in a nutritional study of *E. dysenterica* fruits.

Table 2. Elemental analysis – humidity, ashes, lipids, proteins and carbohydrates of the plants.

Plant	Humidity (%)	Ashes (%)	Lipids (%)	Proteins (%)	Carbohydrates* (%)
<i>S. saponaria</i>	1.15 ± 0.05	5.07 ± 0.03	46.99 ± 0.25	38.4 ± 1.27	8.39 ± 1.3
<i>G. ulmifolia</i>	10.44 ± 0.07	3.11 ± 0.05	55.27 ± 0.37	15.58 ± 1.81	15.6 ± 1.88
<i>E. dysenterica</i>	90.62 ± 0.12	1.00 ± 0.07	0.54 ± 0.03	0.87 ± 0.01	6.97 ± 0.19
<i>S. adstringens</i>	10.36 ± 0.07	2.03 ± 0.03	54.08 ± 0.49	21.52 ± 0.18	12.01 ± 0.63

Table 2 also shows the lipid content of *S. saponaria*, *G. ulmifolia* and *S. adstringens*, close to 50%. This finding indicates these materials as possible sources to be explored. Previous delipidation, on the other hand, can be considered, once the protein content of these plants is the focus of the scientific investigation. *S. saponaria* and *S. adstringens* showed the major protein content, presenting 38% and 21%, respectively. The protein content found in these samples was similar than all Leguminosae seeds analysed by Caramori et al.²⁴. The authors found mean values around 22%.

Figure 1 shows the results of the soluble protein concentration. This analysis indicates variations in the results among different species and in different pH extractants. *E. dysenterica* pulp presented low protein content for all values of pH used, following by *G. ulmifolia*, without expressive variations. *S. saponaria* and *S. adstringens* presented higher soluble protein concentration, as well as demonstrated for the results in Table 2. On the other hand, it is interesting to notify the pH selectivity for *S. adstringens*. Both 2.6 and 9.0 showed similar protein content, but pH 7.0 was not appropriated as extractant for this purpose. Different extractants have been used to isolate same protein family, just varying the plant material font³²⁻³⁴. Depending on the cell compartment, the protein extracted in different strategies may be employed, as presented here.

The proteolytic activity showed great variation among the species, also showing the influence of the way the extraction was carried out, except for *G. ulmifolia*, where the activities were not statistically different at 5% (Figure 2). *S. saponaria* and *S. adstringens* presented the best activities when the crude extract was prepared at pH 7.0. In addition, the specific activity in Figure 3 (calculated by the ratio between enzymatic activity and the soluble protein concentration), for *E. dysenterica* and *G. ulmifolia*, presented the highest values because of the low extracted protein from these plants. This finding is an excellent factor to be considered for purification purposes.

In *S. saponaria* seeds, the proteolytic activity was low in comparison to the other species for all the tested values of pH. The presence of trypsin inhibitor (63.84 IU g⁻¹ of sample) at the acid pH can explain the low proteolytic activity found here. Despite enzymes and their respective

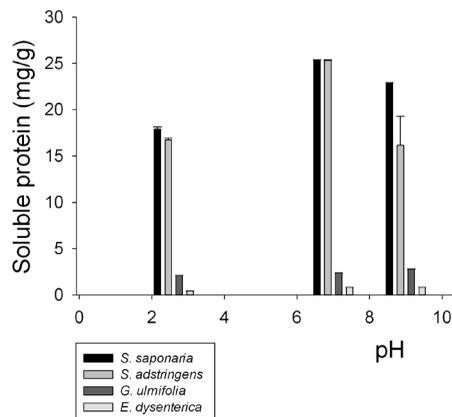


Figure 1. Soluble protein content (mg g⁻¹ of sample) in the tested plants.

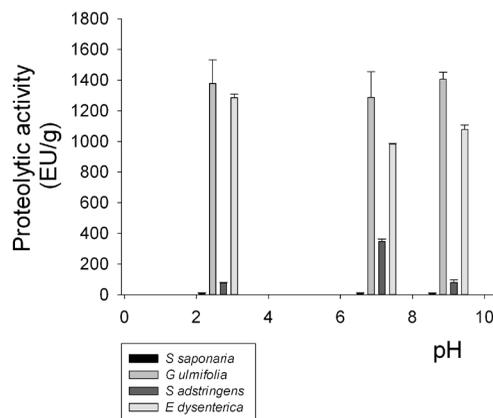


Figure 2. Proteolytic activity using casein (EU g⁻¹ of sample).

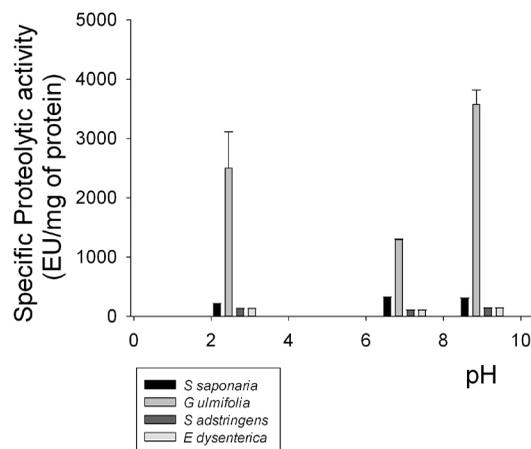


Figure 3. Proteolytic activity using casein (EU g⁻¹ of sample).

inhibitors being generally located in different plant cell compartments, they can find each other when the crude extract is prepared. Similar results were observed for *G. ulmifolia*, that presented low proteolytic activity at pH 7.0, but showed 139.10 IU g⁻¹ of trypsin inhibitor in the same condition. On the other hand, the activity found at pH 9.0 is an important finding in order to establish future purification strategies.

Peroxidase activity was only detected in *S. saponaria* and *E. dysenterica*, with major activity found in *S. saponaria* samples. This sample presented a type of peroxidase that can be better obtained in the neutral pH (Figure 4).

Only *S. adstringens* showed hemagglutinating activity (10,752.00 HU g⁻¹ of sample). Although phenolic compounds can cause erythrocytes clotting, this activity persists after boiling, due to thermal resistance of phenolics. In this case, heating the samples up to 60 °C caused hemagglutination disappearance, confirming the hemagglutination occurrence by the presence of lectins.

The presence of lectins in *S. adstringens* was better detected in the samples extracted at the pH 7.0. The dependence of the pH extractant is an important factor in the lectin studies, because it informs about the protein solubility, consequently showing preliminary aspects of

the protein structure. The activity found in this sample was approximately three hundred-fold higher than the value found by Charungchittrak et al.³⁵ in seeds of *Archidendron giringa* Nielsen, and higher (6.25 fold) than *Parkia platycephala* Benth.³⁶ both Mimosoideae lectins.

The highest concentration of phenols was found in *S. adstringens*, with more expressive results in the alkaline pH (Figure 5). These values were comparable to some recognized fonts of phenols, such as *Anacardium occidentale* pseudofruits (28 mg g⁻¹), analyzed by Rufino et al.³⁷ and were higher than *Myrcaria dubia* rind (6.02 mg g⁻¹), reported by Villanueva-Tiburcio et al.³⁸. Phenolic compounds have many benefits, they are known as natural antioxidants³⁹ that prevent several chronic diseases⁴⁰, but a great number of them are considered dangerous substances⁴¹. This result must be taken into account when the popular medicinal knowledge recommends the ingestion of alcoholic and aqueous extracts of the *S. adstringens* rind⁴².

Conclusions

This study discloses the potentiality of selected Cerrado plants and opens perspectives for more studies in

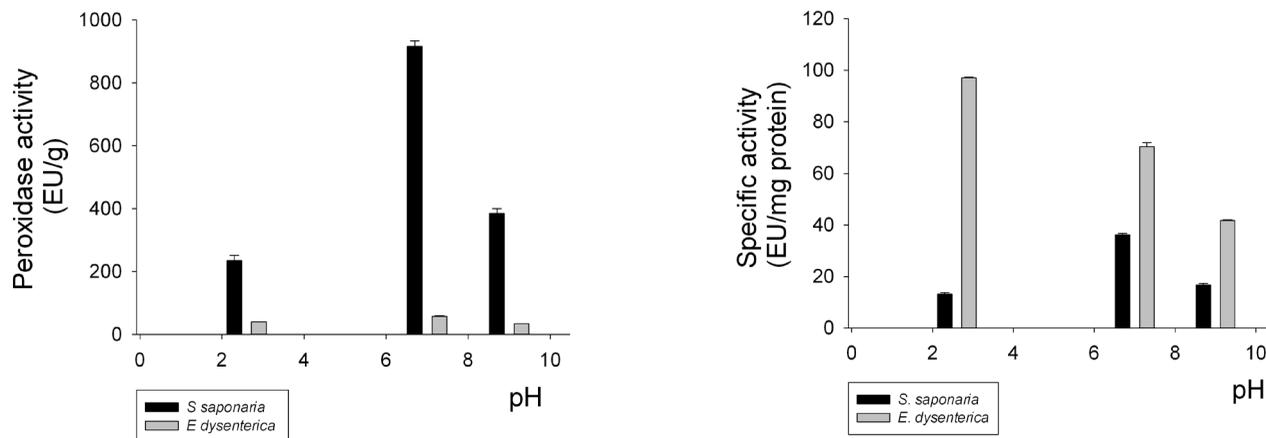


Figure 4. Peroxidase activity (EU g⁻¹ of sample) and specific peroxidase activity (EU mg⁻¹ of sample) in the tested plants.

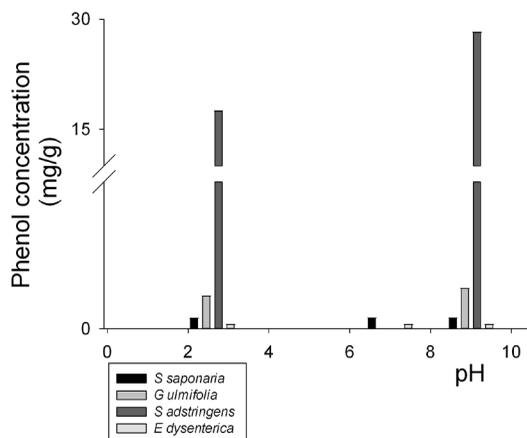


Figure 5. Determination of total phenol content (mg g⁻¹ of sample) in tested plants.

this area. The results indicate plants that can be considered as different rich sources of biomolecules. This study also serves as an alert to actual damages related to antropoc action and alerts for the biotechnological potentialities that can be irreversibly destroyed. Finally, it warns about the necessity of deeper knowledge about the biochemical composition of plants used in popular medicine.

Acknowledgements

The authors are thankful to PRP/UEG for providing a Scientific Initiation Program fellowship support (UEG) to Ana Carolyna Rodrigues Queiroz de Freitas.

References

- Guarin Neto, G.; Morais, R. G.; *Acta Bot. Bras.* **2003**, *17*, 561.
- Gusmão, E.; Vieira, F. A.; Fonseca Júnior, E. M.; Lavras, **2006**, *12*, 84.
- Ferreira, L. G., org.; *A encruzilhada socioambiental. Goiânia: Editora da UFG*, **2008**.
- Torralbo, D. F.; Batista, K. A.; Di-Medeiros, M. C. B.; Fernandes, K. F.; *Food Hydrocolloids*, **2012**, *27*, 378.
- Mesquita, M. L.; Paula, J. E.; Pessoa, C.; Moraes, M. O.; Costa-Lotufo, L. V.; Grougnet, R.; Micheld, S.; Tillequin, F.; Espindola, L. S.; *J. Ethnopharmacol.*, **2009**, *123*, 439.
- Mazzolin, L. P.; Nasser, A. L. M.; Moraes, T. M.; Santos, R. C.; Nishijima, C. M.; Santos, F. V.; Varanda, E. A.; Bauab, T. M.; Rocha, L. R. M.; Di Stasi, L. C.; Vilegas, W.; Hiruma-Lima, C. A.; *J. Ethnopharmacol.*, **2010**, *127*, 508.
- Napolitano, D. R.; Mineo, J. R.; Souza, M. A.; Paula, J. E.; Espindola, L. S.; Espindola, F. S.; *J. Ethnopharmacol.*, **2005**, *99*, 37.
- Oliveira, H. C.; Santos, M. P.; Grigulo, R.; Lima, L. L.; Martins, D. T. O.; Lima, J. C. S.; Stoppiglia, L. F.; Lopes, C. F.; Kawashita, N. H.; *J. Ethnopharmacol.*, **2008**, *115*, 515.
- Nascimento, R. P.; Coelho, R. R. R.; Marques, S.; Alves, L. F. M.; Bon, E. P. S.; Amaral-Collaco, M. T.; *Enzyme Microb. Technol.*, **2002**, *31*, 549.
- Alves-Prado, H. F.; Pavezzi, F. C.; Leite, R. S. R.; Oliveira, V. M.; Sette, L. D.; Silva, R.; *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2010**, *161*, 333.
- Kirk, O.; Borchert, T. V.; Fuglsang, C. C.; *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2002**, *13*, 345.
- Saxena, R. K.; Gupta, R.; Saxena, S.; Gulati, R.; *Appl. Mycol. Biotechnol.*, **2001**, *1*, 353.
- van der Maarel, M. J. E. C.; van der Veen, B.; Uitdehaag, J. C. M.; Leemhuis, H.; Dijkhuizen, L.; *J. Biotechnol.* **2002**, *94*, 137.
- Hasan, F.; Shah, A. A.; Hameed, A.; *Enzyme Microb. Technol.*, **2006**, *39*, 235.
- Ghorai, S.; Banik, S. P.; Verma, D.; Chowdhury, S.; Mukherjee, S.; Khowala, S.; *Food Res. Int.*, **2009**, *42*, 577.
- Hemachander, C.; Puvanakrishnan, R.; *Process Biochem.*, **2000**, *35*, 809.
- Rao, C.S.; Sathish, T.; Ravichandra, P.; Prakasham, R.S.; *Process Biochem.*, **2009**, *44*, 262.
- Savitha, S.; Sadhasivam, S.; Swaminathan, K.; Lin, F. H. J. *Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2011**, *42*, 298.
- Da Silva, E. A. B.; De Souza, A. A. U.; De Souza, S. G. U.; Rodrigues, A. E.; *Chem. Eng. J.*, **2006**, *118*, 167.
- Schryver, P.; Seseña, S.; Decaigny, B.; Van de Wiele, T.; Verstraete, W.; Boon, N.; *J. Cereal Sci.*, **2008**, *47*, 18.
- Johnson, R.; Padmaja, G.; Moorthy, S. N.; *Innovat. Food Sci. Emerg. Technol.*, **2009**, *10*, 616.
- Carneiro, C. E. A.; Rolim, H. V. M.; Fernandes, K. F.; *Acta Scientiarum, Biol. Sci.*, **2003a**, *25*, 189.
- Carneiro, C. E. A.; Rolim, H. V. M.; Fernandes, K. F. *Acta*

- Scientiarum, *Agronomy*, **2003b**, 25, 253.
24. Caramori, S. S.; Lima, C. S.; Fernandes, K. F.; *Braz. Arch. Biol. Technol.*, **2004**, 47, 253.
25. São Paulo; Instituto Adolfo Lutz; Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3^o ed., São Paulo: Melhoramentos, **1985**.
26. Bradford, M.; *Anal. Biochem.*, **1976**, 72, 248.
27. Arnon, R.; *Meth. Enzymol.*, **1970**, 19, 226.
28. Halpin, B.; Lee, C.Y.; *J. Food Sci.*, **1987**, 52, 1002.
29. Moreira, R. A.; Perrone, J. C. *Plant Physiol*, **1977**, 59, 783.
30. Price, M. L.; Butler, L. G.; *J. Agric. Food Chem.*, **1977**, 25, 1268.
31. Cardoso, L. M.; Martino, H. S. D.; Moreira, A. V. B.; Ribeiro, S. M. R.; Pinheiro-Sant'Ana, H. M.; *Food Res. Int.*, **2011**, 44, 2151.
32. McCurrach, P. M.; Kilpatrick, D. C.; *Anal. Biochem.*, **1986**, 154, 492.
33. Ina, C.; Sano, K.; Yamamoto-Takahashi, M.; Matsushita-Oikawa, H.; Takekawa, H.; Takehara, Y.; Ueda, H.; Ogawa, H.; *Biochim. Biophys. Acta*, **2005**, 1726, 21.
34. Santana, M. A.; Santos, A. M. C.; Oliveira, M.E.; Oliveira, J. S.; Baba, E. H.; Santoro, M. M.; Andrade, M. H. G. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2008**, 43, 352.
35. Charungchitrak, S.; Petsom, A.; Sangvanich, P.; Karnchanatat, A.; *Food Chem.*, **2011**, 126, 1025.
36. Grangeiro, T. B.; De Oliveira, J. T. A.; Moreira, R. A.; Cavada, B. S.; *Acta Bot. Bras.*, **1990**, 4, 69.
37. Rufino, M. S. M.; Pérez-Jiménez, J.; Taberner, M.; Alves, R. E.; De Brito, E. S.; Saura-Calixto, F.; *Int. J. Food Sci. Technol.*, **2010**, 45, 2227.
38. Villanueva-Tiburcio, J. E.; Condezo-Hoyos, L. A.; Asquiere, E. R.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, **2010**, 30, 151.
39. Jiménez-Escrig, A.; Rincón, M.; Pulido, R.; Saura-Calixto, F.; *J. Agric. Food Chem.*, **2001**, 49, 5489.
40. Arts, I. C.; Hollman, P. C.; *Am. J. Clin. Nutr.*, **2005**, 81, 317.
41. Puig, D.; Barceló, D.; *Trends Anal. Chem.*, **1996**, 15, 362.
42. Almeida, S. P.; Proença, C. E. B.; Sano, S. M.; Ribeiro, J. F.; Cerrado: espécies vegetais úteis, Planaltina: EMBRAPA-CPAC, **1998**, 183.

Samantha S. Caramori^{1*},
Juliê R. G. Teixeira¹,
Ana C. R. Q. Freitas¹,
Karla A. Batista², Luiza
L. A. Purcena^{1,2}, Kátia F.
Fernande²

¹Universidade Estadual de Goiás, Rodovia BR 153 n. 3105, Faz. Barreiro do Meio, 75132-903, Anápolis-GO, Brazil

²Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Universidade Federal de Goiás, Caixa Postal 131, 74001-970, Goiânia-GO, Brazil
E-mail:samantha.salomao@ueg.br

Análise Cristalográfica da Etoxi-Chalcona Fluorada $C_{17}H_{15}O_2F$

Cássio C. Almeida, Ademir J. Camargo, Gilberto B. Aquino & Hamilton B. Napolitano.

Chalconas é uma importante classe de flavonoides e apresenta interessantes atividades biológicas e, em particular, as chalconas fluoradas por possuir ação anticarcinogênica. A substituição de uma ligação C–H ou C–OH por C–F é frequente em compostos biologicamente ativos, pois estas substituições resultam em alterações nas propriedades físico-químicas da molécula sem, no entanto, produzir maior mudança estérica. Este projeto elucidou a molécula $C_{17}H_{15}O_2F$ a partir da mistura de 4-fluor-acetofenona com 4-fluorbenzaldeído e NaOH. Foi utilizada na análise da molécula a cristalografia, como método científico a fim de se conhecer a estrutura molecular e cristalina, através da difração de raios-X, e para entender o problema conformacional utilizou-se a Density Functional Theory (DFT). Desta maneira este estudo apresenta uma nova chalcona fluorada com $Z' > 1$ (conformações α e β). A estrutura da chalcona $C_{17}H_{15}O_2F$ é similar com estruturas de chalconas que apresentam atividade biológica anticarcinogênica.

Palavras Chave: *chalconas; difração de raios-X; DFT.*

Chalcones are an important class of flavonoids and possess interesting biological activities, in particular fluorinated chalcones to possess anticarcinogenic action. The replacement of a C–H bond or C–C–OH of F is common in biologically active compounds as such substitutions result in a change in the physicochemical properties of the molecule without, however, produce more steric changes. This design attempts elucidated the molecular $C_{17}H_{15}O_2F$ from the mixture of 4-fluoro-acetophenone with 4-fluorbenzaldehyde and NaOH. It was used in the analysis of the molecule crystallography as scientific method in order to know the molecular and crystal structure by X-ray diffraction, and to understand the problem we used the conformation Density Functional Theory (DFT). Thus this study presents a new fluorinated chalcone with $Z' > 1$ (α and β conformations). The structure is similar to chalcone $C_{17}H_{15}O_2F$ chalcones structures that exhibit biological activity anticarcinogenic.

Keywords: *chalcones, X-ray diffraction; DFT.*

Introdução

O grande desafio de pesquisadores e das grandes indústrias farmacêuticas vem sendo a busca de medicamentos que possam curar as mais variadas doenças e que possuam o mínimo de efeitos colaterais. Atualmente, a descoberta de novas moléculas bioativas segue um planejamento mais racional, no qual, a interdisciplinaridade permite construir protótipos de fármacos de maneira mais direta, sem que haja a experimentação aleatória. Estudos relacionando síntese, identificação e modificação estrutural de novas moléculas de interesse químico e medicinal, avaliam suas propriedades, estabelecendo uma relação entre estrutura química e atividade biológica para obtenção de compostos de potente aplicabilidade terapêutica.

Dentro deste contexto, as chalconas são compostos que se destacam visto sua diversidade estrutural e praticidade sintética, sendo definidas como cetonas α e β , insaturadas, em que a carbonila e o fragmento olefínico estão ligados a grupamentos aromáticos, comumente designados como anel A, proveniente da cetona, e anel B, proveniente do aldeído, conforme Figura 1. Estudos sobre os avanços terapêuticos das chalconas continuam sendo desenvolvidos na busca de moléculas potencialmente ativas.

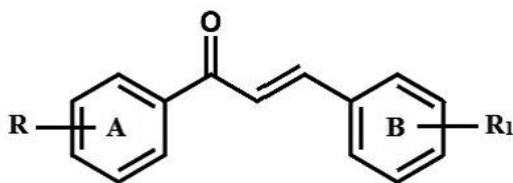


Figura 1. Fórmula estrutural básica das chalconas.

O conhecimento do arranjo dos átomos em uma molécula (estrutura molecular) e da posição relativa de todas as moléculas em um cristal (estrutura cristalina), para substâncias obtidas tanto sinteticamente como isoladas de fontes naturais, é extremamente útil para o entendimento das propriedades químicas, físico-químicas e biológicas dos compostos para os mais variados ramos da ciência.

Os derivados de chalcona têm atraído a atenção cada vez maior devido a um amplo espectro de aplicações farmacológicas. Chalconas é uma importante classe de flavonoides e apresenta

interessantes atividades biológicas, incluindo anticarcinogênica, antioxidante, anti-inflamatória, citotóxica, antimicrobiana, analgésica antipirética, anti-anginosos, anti-hepatotóxica, antimaláricos e antialérgico. Os flavonoides compõem uma ampla classe de substâncias de origem natural, cuja síntese não ocorre na espécie humana. Entretanto, tais compostos possuem uma série de propriedades farmacológicas que os fazem atuar sobre sistemas biológicos. Consequentemente, muitas dessas propriedades atuam de forma benéfica para a saúde humana. Atualmente, já foram identificadas mais de quatro mil substâncias pertencentes ao grupo dos flavonoides. A causa para a existência de uma grande diversidade estrutural dos flavonoides é explicada pelas modificações que tais compostos podem sofrer, como: hidroxilação, metilação, acilação, glicosilação, entre outras. Devido à sua versatilidade sintética e eficazes atividades biológicas, estes compostos têm provocado grande interesse para possíveis usos terapêuticos.

A estrutura molecular (E)-3-(4-etoxifenil)-1-(4-fluorfenil)prop-2-en-1-ona, ($C_{17}H_{15}O_2F$), ilustrada na (Figura 2), foi sintetizada por reação de condensação de Claisen-Schmidt e cristalizada pelo método de evaporação lenta; teve seus dados obtidos pelo difratômetro *Kappa Charge Coupled Device* (CCD), com radiação monocromática Moka, sendo caracterizado por difração de raios-X de monocristal e cálculo *Density Functional Theory* (DFT), ajudando a compreender a determinação da estrutura cristalina, explorando a configuração e conformação supramolecular.

Esta molécula cristaliza-se no grupo espacial centrossimétrico com duas conformações independentes na unidade assimétrica, mostrando algumas características relacionadas com moléculas de sistemas estruturais de $Z' > 1$; como: baixa simetria, multiplicidade conformacional e geométrica, interações fracas, como também as interações estruturais aromáticas.

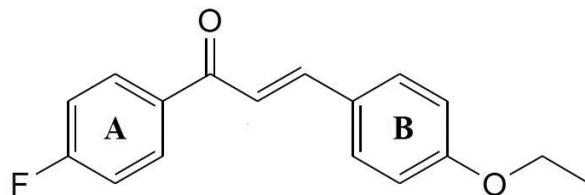


Figura 2. Fórmula estrutural da chalcona $C_{17}H_{15}O_2F$

Estudo da Chalcona



PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A chalcona, $C_{17}H_{15}O_2F$, foi preparada pela condensação aldólica de Claisen-Schmidt pela reação da mistura de 4-Fluor-acetofenona (0,3 mg, 2 mmol) com 4, etoxibenzaldeído (0,39 mg, 2 mmol) e NaOH (50% p/v) em metanol a temperatura 293K durante 24 horas (Figura 3). O sólido amarelo claro (m.p. 404.25-405.65 K) obtido foi filtrado, lavado com água e seco.

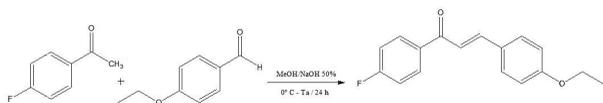


Figura 3. Representação do esquema de síntese da chalcona $C_{17}H_{15}O_2F$ via catálise básica

O processo de formação de cristais foi realizado dentro do Laboratório de Enzimologia da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas (UNUCET) da UEG de Anápolis, cujo método utilizado foi o de evaporação lenta. Os monocristais obtidos, com qualidade adequada para difração de raios-X, foram cultivados em metanol. Os dados de difração de raios-X foram coletados a temperatura ambiente, utilizando um Difratorômetro KAPPA-CCD com $MoK\alpha$ radiação ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

A estrutura foi resolvida por Métodos Diretos e anisotropicamente refinado com matriz completa de mínimos quadrados, minimizando as diferenças entre fatores de estrutura, observados e calculados em F^2 , usando SHELXL97 do pacote de programas WingX. Os átomos de hidrogênio foram colocados em posições calculadas e refinados, eliminando restrições. Os dados cristalográficos foram depositados no CCDC, sob os números 5689 CCDC. Cópias dos dados podem ser obtidas, gratuitamente, por meio do site www.ccdc.cam.ac.uk. A estrutura eletrônica da unidade assimétrica foi investigada pela DFT. Todos os cálculos foram realizados, utilizando o Programa Gaussian

03. Os parâmetros otimizados da chalcona $C_{17}H_{15}O_2F$, (comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos torsão) foram obtidos através do conjunto de base 6-311 + + g (d, p) e três parâmetros híbridos(B3LYP), denotando a combinação do funcional de troca de Becke com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr. A varredura fixa da curva do potencial de energia, em torno do grupo C6-fluorfenil, foi realizada, variando o ângulo de torção C6-C7-C8=C9 com uma escala de 10° , partindo de 0° a 360° .

Na varredura fixa em torno do grupo C6-fluor, as contribuições da energia do *Zero Point Vibrational Energy* (ZPVE) são insignificantes. Posição de hidrogênio, das duas conformações, foi modificada para uma melhor descrição de uma barreira energética. O mínimo local na hypersuperfície da energia potencial foi caracterizado pelos cálculos das frequências de vibração. As cargas parciais atômicas calculadas neste trabalho foram derivadas do Molecular Electrostatic Potencial (MEP), utilizando o formalismo (CHELPG) desenvolvido por Breneman e Wiberg. Neste método, as cargas atômicas são ajustadas para reproduzir o MEP em vários pontos em torno da molécula. Todas as propriedades acima foram calculadas com nível semelhante de cálculo da otimização. As energias de ligação corrigidas para a interação da conformação na unidade assimétrica foram calculadas de acordo com a equação: $\Delta E = [E(C12) + E(C12) ZPVE] - [E(C1) BSSE + E(C1) ZPVE + E(C2) BSSE + E(C2) ZPVE]$, em que ΔE representa a energia de interação, C12 representa a disposição da unidade assimétrica, e C1 e C2 são conformações do composto.

ESTRUTURA CRISTALOGRAFICA DA CHALCONA $C_{17}H_{15}O_2F$

A chalcona $C_{17}H_{15}O_2F$, cristalizada no grupo espacial centrossimétrico $P\bar{1}$ com duas conformações independentes (α e β) na unidade assimétrica. Em geral, as características gerais de $Z' > 1$ são: baixa simetria do cristal e multiplicidade molecular conformacional. A molécula é um chalcona com anéis de 4-fluorfenil 4-etoxifenil ligadas nas extremidades opostas do grupo $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$. A Figura 4 mostra a representação Ortep da unidade assimétrica da estrutura com elipsoides a 50% de probabilidade, e a Figura 5 mostra a unidade molecular da conformação α (Ortep).

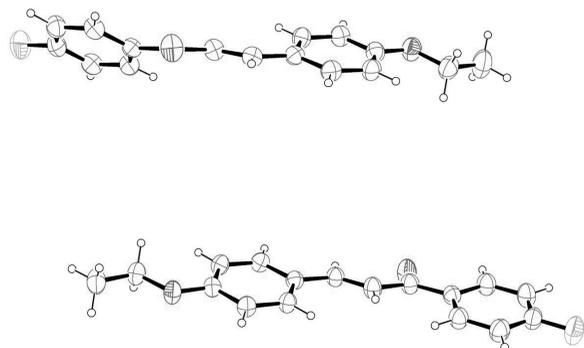


Figura 4. Representação Ortep da unidade assimétrica, com 50% de probabilidade, ilustrando duas moléculas independentes da chalcona $C_{17}H_{15}O_2F$.

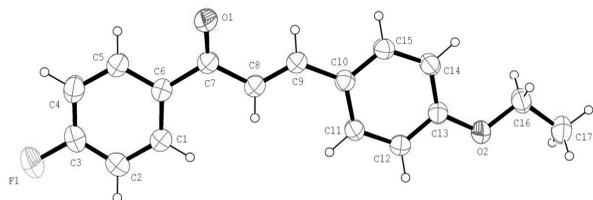


Figura 5. Representação Ortep da conformação α da chalcona $C_{17}H_{15}O_2F$.

As conformações sobrepostas (Figura 6) mostram diferenças significativas no ângulo diedral C6–C7–C8=C9, indicando a orientação do grupo fenil fluorado. A conformação α , C6–C7–C8=C9, é uma molécula planar, com $-177,16^\circ$, e os dois anéis de benzeno formam um ângulo diedral de $6,53^\circ$. A rotação livre em torno de C6–C7, em sistemas conjugados, aceitou a hipótese de que a conformação plana maximizou a estrutura. A conformação β , C6'–C7'–C8'=C9', com $-170,91^\circ$, e os anéis aromáticos são significativamente distorcidos por $48,90^\circ$, em relação um ao outro. Em ambas as moléculas, a ligação C8=C9 tem configuração trans no grupo fenil etoxilado prop-2en-1-ona, sendo essencialmente planar; C14–C13–O2–C16 ($1,21^\circ$ e $4,5^\circ$) para as conformações α e β , respectivamente; e C13–O2–C16–C17 ($-176,61^\circ$ e $175,45^\circ$) para as conformações α e β , respectivamente; com desvios máximos de $0,0256^\circ$.

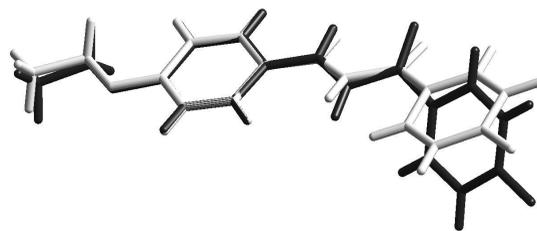


Figura 6. Sobreposição das conformações independentes observadas na unidade assimétrica para a chalcona $C_{17}H_{15}O_2F$. A conformação α está representada em branco, e a conformação β em cinza.

A comparação estrutural, de chalconas similares, feitas através do programa Mogul no *Cambridge Structural Database* (CSD), para o ângulo diedral C7–C8=C9–C10 (Figura 7), mostra um valor preferencial, coincidindo com o da conformação α ($177,90^\circ$).

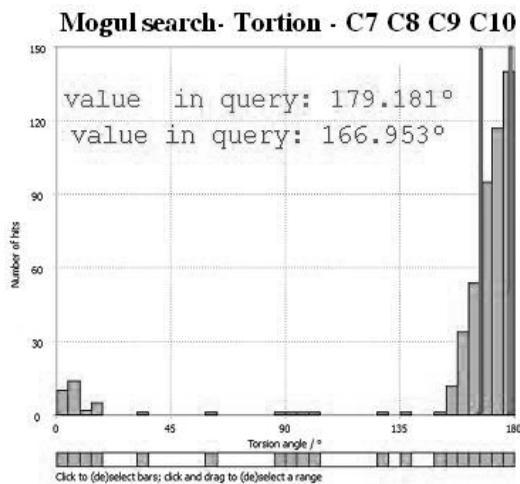


Figura 7. Resultado, em forma de histograma, da busca realizada no CSD pelo programa

As informações adicionais da determinação da estrutura cristalina são dadas na Tabela 1.

Tabela 1. Dados cristalográficos e refinamento de estrutura

Massa Molecular	270,3 u.a
Temperatura	293 K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Parâmetros da cela unitária	a= 5,85340(2) Å
	b= 15,6909(3) Å
	c= 16,4499(3) Å
	α = 66,9110°(2)
	β = 87,6500°(2)
γ = 88,9080°(2).	
Volume	1388,64 Å ³
Z	4
Z'	2
Densidade calculada	1,29 mg/m ³
Coefficiente de absorção	0,093mm ⁻¹
F(000)	568
Reflexões coletadas independentes	29815/5667
Métodos de refinamento	Mínimos Quadrados
Goodness-of-fit on F ²	1,045
Índice final de R [$I > 2\sigma(I)$]	0,0647
Índices (todos os dados)	0,099

Na estrutura cristalina, C₁₇H₁₅O₂F, as duas moléculas independentes têm configuração supramolecular (Figura 8) formada por interações CH...O, CH...F e C-H... π (Tabela 2).

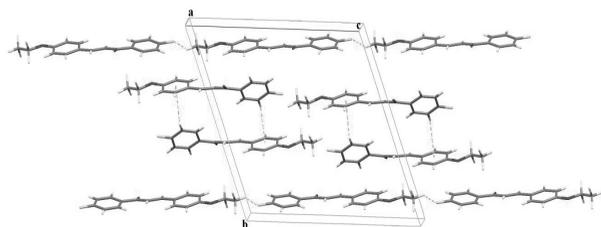


Figura 8. Empacotamento cristalino da chalcona C₁₇H₁₅O₂F.

A conformação α organiza uma cadeia de moléculas ao longo do eixo c por C17-H17A... F1ⁱⁱⁱ [D...a distância = 3,596 e código de simetria: (iii)-x +1, y-, -z + 1]. Estas moléculas formam uma rede com C2-H2...O2, C8-H8...O1. A ação recíproca entre estas interações desempenha um papel importante na determinação da conformação desta molécula. Na conformação β , a distorção de 6,28° no ângulo de torção, C6-C7-C8=C9, resultado de ligações CH... π centrossimétrico que são reproduzidas pela C17'-H17B...F1', formando uma camada de rede ao longo do eixo c. Observa-se que as estruturas com Z'=2 têm um empacotamento flexível, mas boa interação resultante na interceptação das camadas de rede da conformação. A Tabela 2 lista as interações de hidrogênio não clássicas principais da estrutura cristalina, C₁₇H₁₅O₂F. A nucleação e a estabilidade molecular são fatores importantes na formação de uma fase sólida estável com Z' > 1. O cristal composto pelas conformações α e β está em equilíbrio, entre as forças de atração e repulsão, gerando um arranjo estável.

Tabela 2. Interações de hidrogênio não clássicas da chalcona C₁₇H₁₅O₂F.

D-H...A	D...A	H...A	D-H...A
C8-H8...O1i	3,766(2)	2,923(1)	151,40(1)
C16-H16B...O1' iii	3,731(3)	2,838(2)	153,45(2)
C2-H2...O2 iv	3,623(2)	2,796(1)	148,75(1)
C17-H17A...F1iv	3,805(2)	2,974(1)	145,60(2)
C1'-H1'...O1' v	3,764(2)	2,990(1)	141,64(1)
C8'-H8'...O1' v	3,692(2)	2,791(1)	163,47(1)
C11'-H11'...O1' v	3,618(2)	2,858(1)	139,76(1)
C17'-H17E...F1' vi	3,600(3)	2,979(1)	123,58(1)
C2'-H2'...Cg1	3,491(2)	2,861(2)	126,15°(2)
(i)x-1,+y,+z (ii)x,+y,+z-1 (iii)-x+1,-y+1,-z (iv)-x+1,-y,-z+1 (v) x+1,+y,+z (vi)x,+y,+z+1, Cg1: C10'→C15'			

No estado solúvel, as moléculas são independentes e toda conformação está igualmente provável a ocorrência. As razões para Z' alta são originados no fenômeno de cristalização, em que as moléculas podem adotar diferentes conformações no estado solúvel. Assim, é necessário compreender os parâmetros moleculares energéticos e termodinâmicos.

As Figuras, 9, 10 e 11 representam as interações de hidrogênio não clássicas da chalcona $C_{17}H_{15}O_2F$, listadas na Tabela 2.

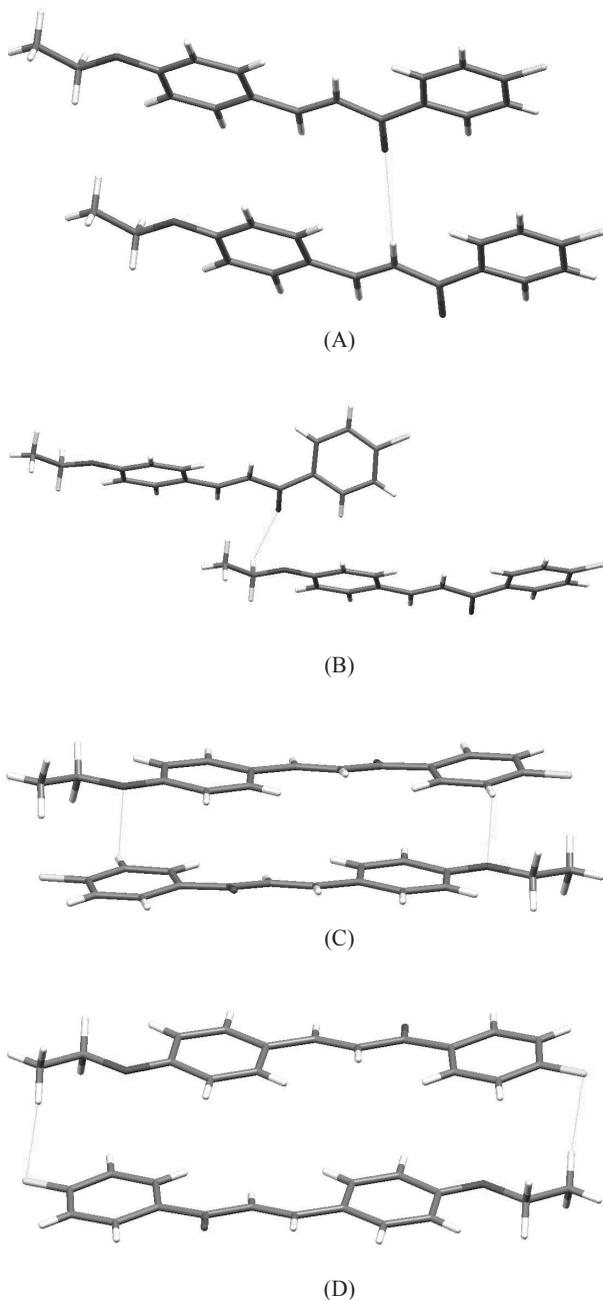


Figura 9. Ilustração das interações de hidrogênio não clássicas da chalcona $C_{17}H_{15}O_2F$. (A) C8-H8...O1; (B) C16-H16B...O1'; (C) C2-H2O2; (D) C17-H17A...F1.

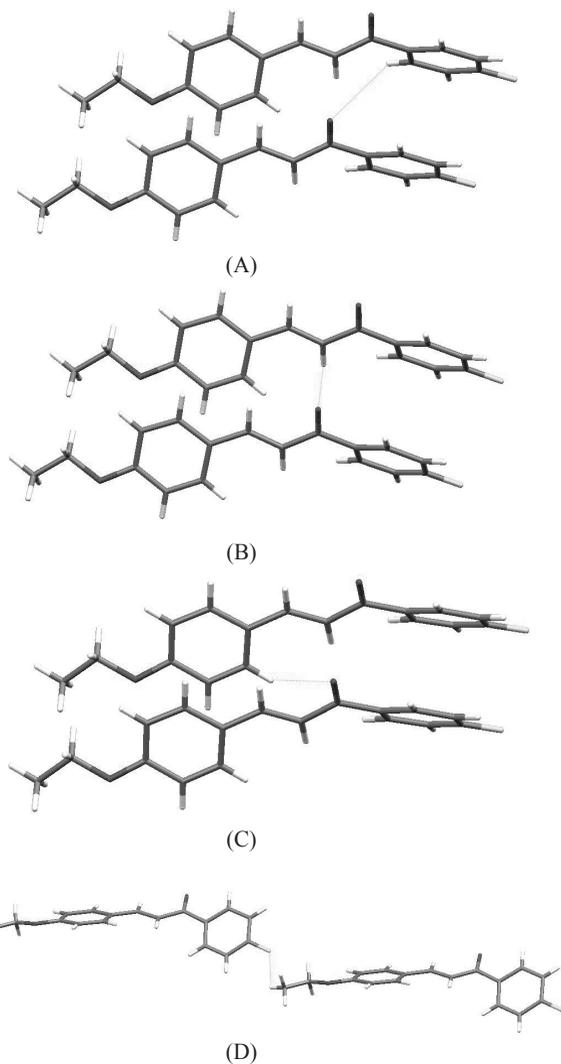


Figura 10. Ilustração das interações de hidrogênio não clássicas da chalcona $C_{17}H_{15}O_2F$. (A) C1'-H1'...O1'; (B) C8'-H8'...O1'; (C) C11'-H11'...O1'; (D) C17'-H17E...F1'

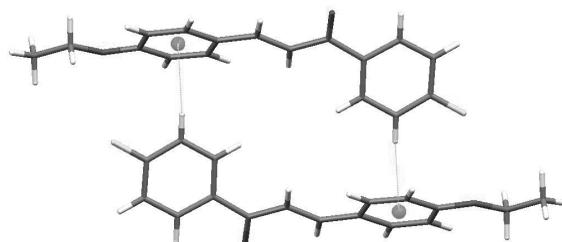


Figura 11. Ilustração da interação de hidrogênio não clássica C2'-H2'...Cg1.

DADOS COMPLEMENTARES DE ESPECTROSCOPIA DA CHALCONA C₁₇H₁₅O₂F

A pureza do composto sintetizado foi determinada através do intervalo de fusão e análise por *Thin Layer Chromatography* (TLC) e *Gas Chromatography* (GC). Para elucidação estrutural da chalcona, foi utilizada a *Nuclear Magnetic Resonance for Hydrogen* (¹H NMR) e *Carbon-13* (¹³C NMR) e espectroscopia de massa e infravermelho. As faixas dos pontos de fusão dos compostos foram determinadas com equipamento *Microchemistry* MQAPF-301, e não estão corrigidos. Os espectros de infravermelho (Figura 12) foram obtidos a partir de pastilhas de KBr em equipamento

FT-IR PERKINELMER modelo Spectrum Frontier. Os espectros de massa (Figura 13) foram obtidos, utilizando a cromatografia gasosa no espectrômetro de massa (GC-MS) CGMS QP-210 Ultra, Shimadzu.

Os espectros de NMR, Figuras (14) e (15), de ¹H e ¹³C foram obtidos no espectrômetro Bruker 500 MHz, do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, usando clorofórmio deuterado como solvente comercialmente disponível a partir de Aldrich. Os desvios químicos são expressos em valores adimensionais (ppm) em relação a um padrão interno de *Tetramethylsilane* (TMS). A visualização dos espectros foi realizada, utilizando o programa ACD LABS 12.0.

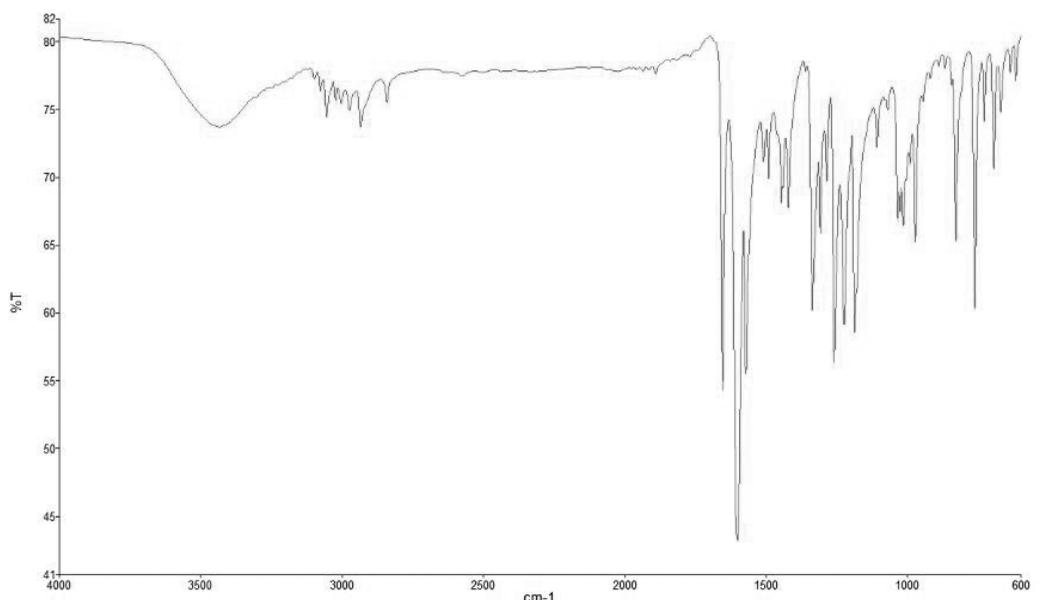


Figura 12. Espectro na região do infravermelho da chalcona C₁₇H₁₅O₂F

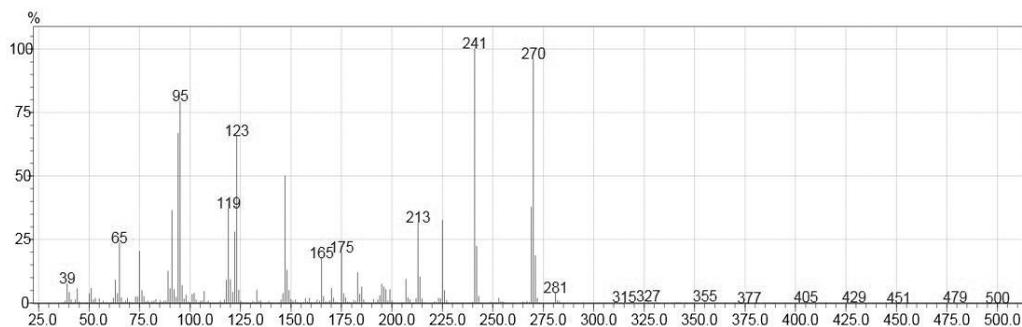


Figura 13. Espectro de massas da chalcona C₁₇H₁₅O₂F

Dados Espectroscópicos: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.47 (t, 3H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $J=7,02$ Hz, 3 H) 4.12 (q, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $J=7,02$ Hz) 6,96 (d, 2H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_3$, $J=8,85$) 7,17-7,22 (m, 2H, PhF) 7,41 (d, 1H, CHCO , $J=15,56$ Hz) 7.62 (d, 2H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_3$, $J=8,24$) 7,82 (d, 1H, CHPh , $J=15,56$ Hz) 8,05-8.10 (d, 2H, PhF) . ^{13}C NMR (125,7 MHz, CDCl_3): δ 46,02

($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$) 71,31($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$) Arom. (104,84; 109,64; 112,42; 145,95; 151,28; 151,75; 159,81) $\text{C}=\text{C}$. (121,12; 144,64) 171.65 ($\text{C}=\text{O}$). IR (KBr) ν 3055, 2935, 1654; 1601; 1447; 1308; 1225; 1157, 830; 762 cm^{-1} , MS (EI) m/z (rel intensity) 270 (M^+ , 100); 241 (90); 225 (31); 213 (29); 175 (16); 147 (36); 123 (47); 95 (49), 75 (11); 65 (13).

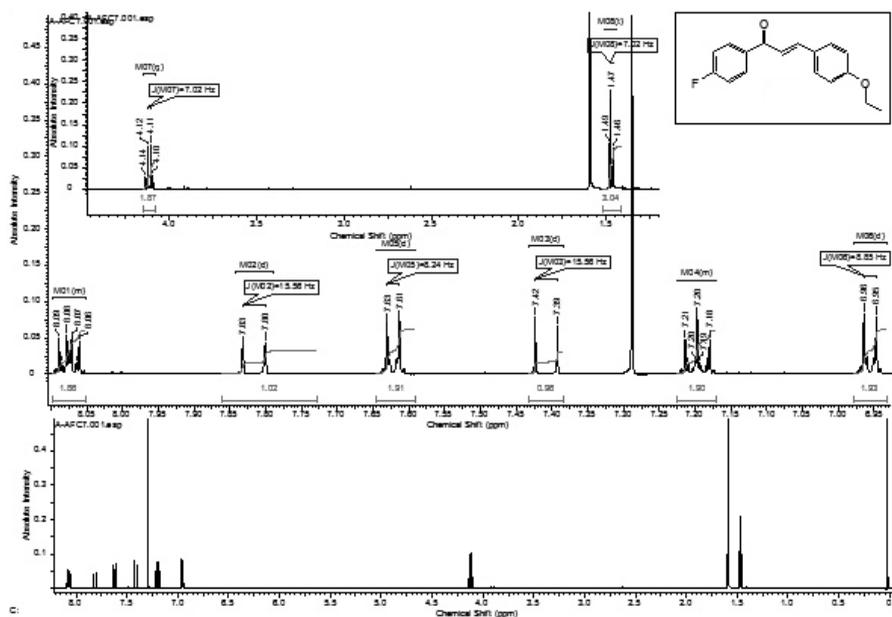


Figura 14. Espectro de ^1H -NMR (500MHz)

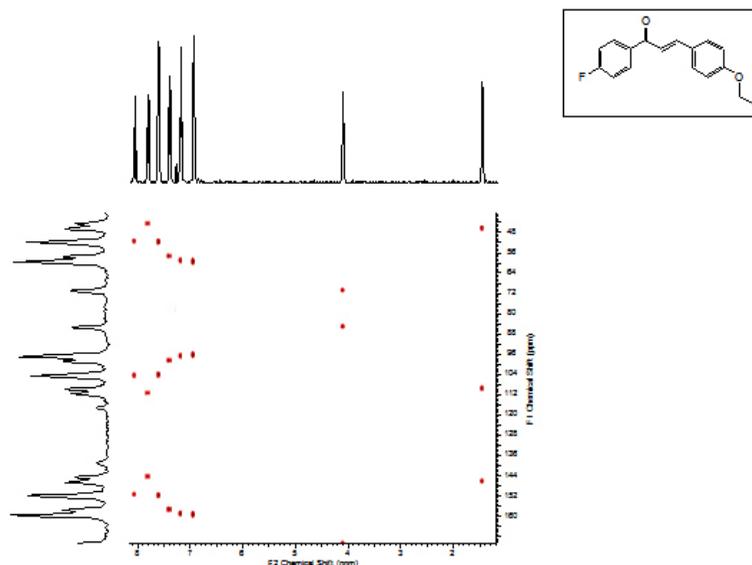


Figura 15. Mapa de contorno de Heteronuclear Single Quantum Correlation (HSQC) (CDI,, 500MHz).

ESTUDOS DAS GEOMETRIAS MOLECULARES E POTENCIAL ENERGÉTICO

Os parâmetros geométricos da DFT (comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos torção) da chalcona $C_{17}H_{15}O_2F$ mostram discrepâncias mais notáveis quando se observam as ligações C=C e CO [1,34838 Å e 1,35704 Å]. O primeiro comprimento é muito maior enquanto que o segundo é levemente menor do que encontrado nas conformações da unidade assimétrica. A orientação de C6–C7–C8=C9 da molécula otimizada é semelhante ao encontrado na conformação α e define o ângulo de 177,49911°. Os comprimentos de ligação calculados possuem uma média absoluta a partir dos dados experimentais de 0,008Å para ambas as conformações. As diferenças podem ocorrer porque os resultados de raios-X pertencem à fase sólida, enquanto os cálculos teóricos pertencem à fase gasosa. No cristal, há existência das interações intermoleculares de moléculas de ligação. A conformação molecular da chalcona, $C_{17}H_{15}O_2F$, pode ser entendida pela flexibilidade do C6–C7–C8=C9 e C7–C8=C9–C10. As conformações da unidade assimétrica são diferenciadas, principalmente, pelo ângulo de torção do primeiro. A fim de revelar todas as possíveis conformações, resultantes da rotação de C6–C7–C8=C9, uma detalhada análise da energia potencial dimensional foi realizada para os ângulos diedros, a curva de energia potencial é mostrada na Figura 16.

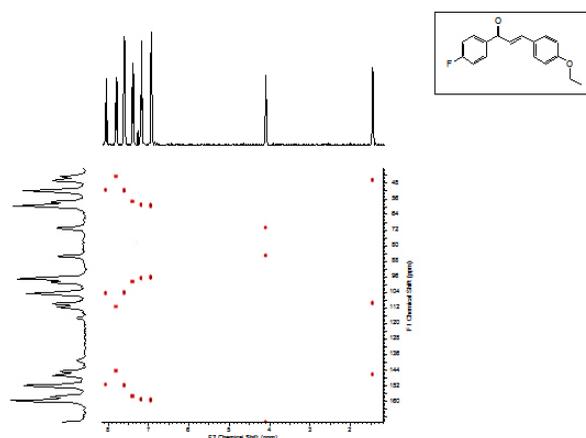


Figura 16. Varredura em torno de C6–Ph1.

Nesta curva, pode-se observar que as conformações são confinadas na área de potencial estável bem como a barreira de potencial de 0,147532 Kcal / mol. Por isso, a conformação molecular possível se restringe dentro destes valores, tais como nas moléculas α e β . A configuração planar da chalcona α , $C_{17}H_{15}O_2F$, é a curva global mínima [C6–C7–C8=C9 = 177,176°] e a conformação β é a mais próxima deste estado. A energia da conformação α é mais baixa que a da conformação β em cerca 0,38057315 Kcal / mol, o que indica que ambas são estáveis e igualmente possíveis no estado solúvel. O aumento da curva de energia está relacionado com a repulsão entre os átomos de hidrogênio. A curva mostra ainda uma conformação meta-estável, quando o ângulo de torção é 47,176°, com a distância entre H5 e H8 de 2,67720 Å. Energicamente, a rotação completa de C6–C7–C8=C9 é um processo envolvendo elevada energia de moléculas com uma barreira energética de 52,0 kcal/mol. A direcionalidade da interação CH... π envolvendo a conformação β da chalcona $C_{17}H_{15}O_2F$ é uma regra para a compreensão da estabilidade do sistema na estrutura cristalina. A varredura da rotação de C6–C7–C8=C9, utilizando a ligação não clássica, é mostrada na Figura 17.

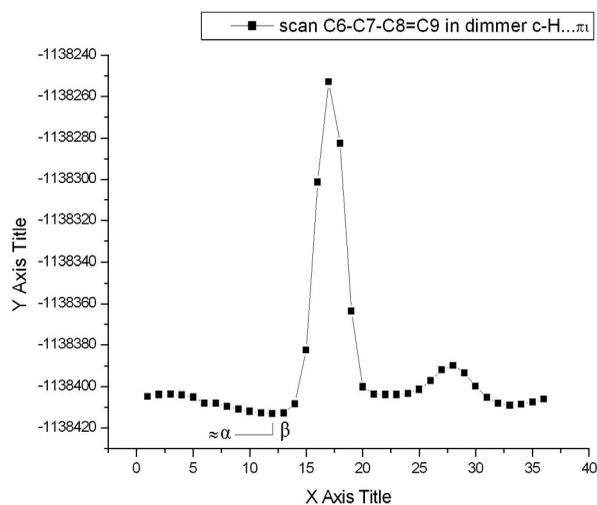


Figura 17. Varredura em torno C6–Ph1 na ligação C–H... π

Tal como esperado, as duas conformações (α e β) são energeticamente próximas, mas a conformação β é a curva global mínima. A ligação $\text{CH}\cdots\pi$ é direcional e a conformação β é a conformação mais estável, que liga o $\text{C2}'\text{-H2}'$ com o centroide da molécula adjacente a $126,15^\circ$. A curva mostra dois estado de alta energia, a instabilidade do primeiro está relacionada com a grande repulsão entre $\text{H2}'$ e $\text{H11}'$, enquanto o segundo é relacionado com a intrarrepulsão entre H2 e H9 . Os arranjos meta-estáveis são observados quando o ângulo é $-29,07639^\circ$. Este estado reduz a repulsão de Van Der Waals mas não otimiza os contatos intermoleculares, tais como a conformação β . As propriedades termodinâmicas são indicativos de estabilidade da ligação $\text{CH}\cdots\pi$. As conformações α e β existem porque não houve frequência negativa.

O MEP está associado com a densidade eletrônica, sendo uma propriedade importante para explicar sítios de reatividade, bem como suas interações. O MEP negativo corresponde às zonas de elevada densidade eletrônica, que é visto na proximidade do flúor, átomos de oxigênio, carbonila e etoxila.

Considerações Finais

A estrutura cristalográfica da chalcona $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{F}$ demonstra a ausência de ligação de hidrogênio clássica, tanto intramolecular quanto intermolecular, ou seja, ambas conformações observadas apresentam apenas ligações de hidrogênio fracas, intermoleculares, que são consistentes com a baixa barreira de potencial calculada de $0,147532$ Kcal/mol.

A conformação β apresenta uma interação fraca a mais que a α , mas possui três interações, envolvendo o oxigênio $\text{O1}'$ como aceitador, diminuindo, assim, o valor energético delas. Cabe destacar que nesta conformação, a interação $\text{C2}'\text{-H2}'\cdots\text{Cg1}$, que forma um dímero, é determinante na formação de uma cadeia infinita destes dímeros.

Outro aspecto relevante associado à interação $\text{C2}'\text{-H2}'\cdots\text{Cg1}$ na conformação β , que levou a torção C6-C7-C8=C9 , é a diferença conformacional indicada na Figura 6. O valor de $6,25^\circ$ observado para a diferença do ângulo de torção, é consistente com esta interação $\text{C-H}\cdots\text{Cg}$ observada. Finalmente, a multiplicidade conformacional da unidade assimétrica é coerente com o baixo valor energético das interações fracas de cada conformação.

Os dados espectroscópicos, são consistentes com a estrutura cristalográfica elucidada. Da mesma forma, os resultados obtidos por DFT indicam a estabilidade para ambas conformações, Figura 16, observadas na unidade assimétrica. Estes dados indicam ainda, que a varredura $\text{C-H}\cdots\pi$ (C6-C7-C8=C9), tem intervalos de valores teóricos coerentes com aqueles experimentais observados. Dessa forma, os cálculos de DFT não apenas explicam a observação de duas conformações para a chalcona $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{F}$, como indicam a consistência dos parâmetros estruturais (distâncias, ângulos de ligação e ângulos diedrais) neles observados.

Este estudo elucidou a estrutura cristalina de uma nova chalcona Fluorada com $Z' > 1$, (conformação α e β), e demonstra que o empacotamento do cristal e a análise das energias são explicações simples para compreender suas estruturas moleculares. Por conseguinte, concluiu-se que a baixa simetria; a interação dimérica não clássica; a pequena diferença de energia entre as conformações dominam a estabilidade do sistema. Na estrutura do cristal, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{F}$, α e β tem conjunto próprio supramolecular; a primeira é planar, dimeriza e está disposta em cadeias infinitas, enquanto a ligação $\text{CH}\cdots\pi$ é importante para estabilizar conformação β dimerizada. Os resultados calculados revelam que a diferença de energia entre duas conformações é de cerca de $0,345$ kcal/mol, indicando que ambas são igualmente possíveis em estado solúvel. O gráfico da varredura mostra que a energia potencial das duas conformações está próxima dos mínimos.

Considerando a identidade estrutural da chalcona $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{F}$ com outras chalconas que apresentam atividade anticarcinogênica, seria de grande valor científico que testes biológicos fossem realizados; claro que os testes anticarcinogênicos não excluem os testes clássicos para outras patologias.

Referências Bibliográficas

- Anderson, K. M.; Goeta, A. E.; Steed, J. W. Supramolecular Synthon Frustration Leads to Crystal Structures With $Z' > 1$. *Crystal Growth & Design*. vol. 8. p. 2517-2524. **2008**.
- Bandgar, B. P.; Gawande, R. G.; Bodade, C. N. Synthesis and biological evaluation of simple methoxylated chalcones as anticancer, anti-inflammatory and antioxidant agents. *Bioorganic & Medical Chemistry*. vol. 18. p. 1364-1370. Fev. de **2010**.

3. Camargo, L. T. F. M.; Camargo, A. J.; Napolitano, H. B. Estudo químico quântico da atividade da indolo (2,1b) quinazolina e seus derivados análogos contra o câncer de mama. *Processos Químicos*. p. 61. **2008**.
4. Cullity, B. D. *Elements of x- ray Diffraction*. 3.ed. Addison-Wesley Publishing Company Inc, **2012**.
5. Dhar, D. N. *The Chemistry of Chalcones and Related Compounds*. New York: Wiley, **1981**.
6. Dimmock, J. R.; Elias, D. W.; Beazely, M. A.; Kandepu, N. M. Bioactivities of chalcones. *Curr. Med. Chem.* vol. 6. p. 1125-1149. **1999**.
7. Farrugia, L. J. Wingx and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Crystallogr.* vol. 45.p. 849-854. **2012**.
8. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; R. Gaussian 03 Revision C 02.Inc. Wallingford CT, **2004**.
9. Giacovazzo, C.; Mónico, H. L.; Artoli, G.; Viterbo, D.; Milanesio, M.; Gilli, G.; Gilli, P.; Zanotti, G.; Ferraris, G.. *Fundamentals of Crystallography*. 3. ed .New York:IUCR-Oxford University Press, **2011**.
10. Glusker, J. P.; Trueblood, K. N. *Crystal Structure Analysis a Primer*. 3. ed. Oxford University Press, **2010**.
11. Jensen, W. P.; Palenik, G. J.; Suh, I. H. The history of molecular structure determination viewed through the nobel prizes. *J. CHEM.* vol. 80. p. 753. **2003**.
12. Kamal, A.; Mallareddy, A.; Suresh, P.; Shaik, T.B.; Nayak, V.L.; Kishor, C.; Shetti, R.V.C.R.N.C.; Rao, N.S.; Tamboli, J.R.; Krishna, S.R.; Addlagatta, A. Synthesis of chalcone-amidobenzothiazole conjugates as antimototic and apoptotic inducing agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. vol. 20.1 de june de **2012**. p. 3480-3492.
13. Liu, X. F.; Zheng, C. J.; Sun, L. P.; Liu, X. K.; Piao, H. R. Synthesis of new chalcone derivatives bearing 2,4-thiazolidinedione and benzoic acid moieties as potencial antibacterial agents. *Eur.J.Med.Chem.* vol. 46. p. 3469-3473. **2011**.
14. Nakamura, C.; Kawasaki, N.; Miyataka, H.; Jayachandran, E.; Kim, I.H.; Kirk, K.L.; Taguchi, T.; Takeuchi, Y.; Hori, H.; Satoh, T. Synthesis and Biological Activities of Fluorinated Chalcone Derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. vol. 10. p. 699-706. **2002**.
15. Nowakowska, Z. A review of anti-infective and anti-inflammatory chalcones. *Eur. J. Med. Chem.* vol. 42. p. 125-127. **2007**.
16. Schwarzer, A.; Weber, E. (E)-1,3-Bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-prop-2-en-1-one. *Acta Cryst.* vol. E66. p. 1931. **2010**.
17. Sheldrick, G. M. *Shelxs-97: Program for the solution of crystal structures*. Germany: University of Gottingen, **1990**.
18. ShmuelI, U. *Theories and Techniques of Crystal Structure Determination*. New York: Oxford University Press- IUCr, **2007**.
19. Steed, J. W. Should solid-state molecular packing have to obey the rules of crystallographic symmetry? *CrystEngComm.* vol. 5. p. 169-179. **2003**.
20. Wu, J.; Li, J.; Cai, Y.; Pan, Y.; Ye, F.; Zhang, Y.; Zhao, Y.; Yang, S.; Li, X.; Liang, G. Evaluation and Discovery of Novel Synthetic Chalcone Derivatives as Anti-Inflammatory Agents. *J.Med.Chem.* vol. 54. p. 8110-8123. **2011**.

Cássio C. Almeida^{1,2,*}, Ademir J. Camargo¹, Gilberto B. Aquino¹ & Hamilton B. Napolitano¹

¹ Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Estadual de Goiás, CP 459, 75001-970 Anápolis, GO, Brasil.

² Instituto Federal Goiano – Campus Urutaí.

E-mail: cassiocirilo@gmail.com

Avaliação da Adsorção de Cobre(II) em Esferas de Quitosana e Quitosana Reticulada

Anderson J. L. Catão & Roberta Signini

A adsorção de íons cobre (II), em esferas de quitosana e esferas de quitosana reticulada, foi investigada. A caracterização da quitosana e da quitosana reticulada com glutaraldeído foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e através da determinação do grau de desacetilação (GD). Os dados experimentais, obtidos por espectrofotometria de absorção atômica, foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi o modelo de Freundlich. A isoterma de Langmuir mostrou uma capacidade máxima de 18,50 mg g⁻¹ para as esferas sem modificação e 14,02 mg g⁻¹ para as esferas modificadas.

Palavras-Chave: *quitosana; adsorção; cobre(II).*

The adsorption of copper (II) by chitosan spheres and modified chitosan spheres was investigated. The spheres were characterized by determination of DA (degree of acetylation) infrared spectroscopy. The adsorption's experiments were analyzed by atomic absorption spectrophotometer, quantifying the initial and equilibrium concentrations of copper(II). The data were fitted by Langmuir and Freundlich's models. The model that best fit the experimental data for both the chitosan spheres and intercrossed chitosan spheres was the Freundlich's model. The Langmuir isotherm showed a maximum capacity of 18.50 mg g⁻¹ for chitosan spheres and 14.02 mg g⁻¹ for the modified spheres.

Keywords: *chitosan; adsorption; copper(II).*

Introdução

Diversas técnicas são usadas para se tratar efluentes contaminados. Muitas delas dependem do contaminante. Quando esse é um composto ou substância não biodegradável, muitos métodos falham parcial ou totalmente, visto que grande parte desses produtos são danosos mesmo em baixas concentrações, como é o caso dos metais tóxicos, cujo poder acumulativo na cadeia alimentar é bem conhecido. Esse último fato torna algumas técnicas, como a precipitação, ineficazes^{1,2}. Nesse contexto, surge o processo de separação por adsorção, que tem a vantagem de ser operante, mesmo em baixas concentrações do soluto (poluente), além de produzir baixa quantidade de resíduos; de ter a possibilidade, relativamente fácil, de recuperação do adsorvente (separação do adsorvato) e de ser menos dispendioso financeiramente, principalmente, quando a adsorção é feita em um biomaterial, tornando o processo ainda mais interessante econômica e ecologicamente³⁻⁵.

Dentre os vários biossorbentes tem se destacado o produto desacetilado do polímero quitina, a quitosana (Figura 1). A quitosana é um biopolímero, de origem animal ou fúngica, com comprovada capacidade em formar complexo de metais de transição^{6,7}. Quimicamente, a quitosana é o poli[β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose⁷. Dentre os íons metálicos, efetivamente captados pela quitosana, estão: cobre(II), níquel(II), chumbo(II), tório(IV), cromo(III), mercúrio(II) e urânio(VI) – na forma do íon uranilo –, sendo este apenas alguns exemplos⁸⁻¹⁴.

Quitosana é um poliaminossacarídeo catiônico

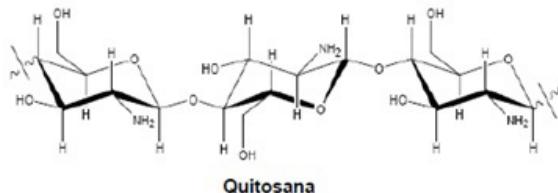


Figura 1. Representação estrutural planar da quitosana

(pKa=6,5), produto da desacetilação da quitina (polímero, encontrada, principalmente, nas cascas e carapaças de crustáceos). Apesar de ser encontrada naturalmente em alguns fungos, a maior parte da quitosana que se utiliza é derivada do tratamento básico da quitina⁶. Em vista do interesse econômico, a quitosana tem a vantagem de ser um derivado do segundo biopolímero mais abundante na natureza, a quitina, que perde apenas para a celulose em termos de quantidade. A biocompatibilidade, biodegradabilidade e o perfil atóxico fazem da quitosana um dos biomateriais mais interessantes para aplicações industriais e tecnológicas¹⁵.

Em vista de interesses práticos, melhoramentos químicos ou enzimáticos podem ser feitos na quitosana para ressaltar uma propriedade ou para integrar uma nova. O polímero quitosana em sua forma simples está restrito a uma faixa de pH de fato neutro e básico, pois nessa faixa a quitosana é insolúvel. A solubilidade da quitosana em meios polares com valores baixos de pH é consequência dos grupos amino protonáveis presentes na cadeia polimérica. Assim sendo, o impedimento, a desativação dos grupos amino funcionais provoca a insolubilização do material em ampla faixas de pH¹⁶. Desta forma, o problema de solubilidade pode ser contornado quando se faz uma reação que provoque a reticulação das cadeias de quitosana⁶. O agente reticulante mais comum é o glutaraldeído (C₅H₈O₂). O 1,5-pentanodial já é extensamente usado na área biológica como fixador de tecidos, na imobilização de proteínas e na estabilização de matrizes colagênicas. Sua aplicação está associada à sua alta reatividade com grupos amino para a formação de bases de Schiff¹⁷. A ligação entre o glutaraldeído é tão forte que resiste a extremos de temperatura e pH. No caso da quitosana, a reação com glutaraldeído provoca a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, permite que o novo material tenha sua solubilidade diminuída, ao dificultar a ação do solvente⁹. Na Figura 2, é representada a reticulação da quitosana com glutaraldeído.

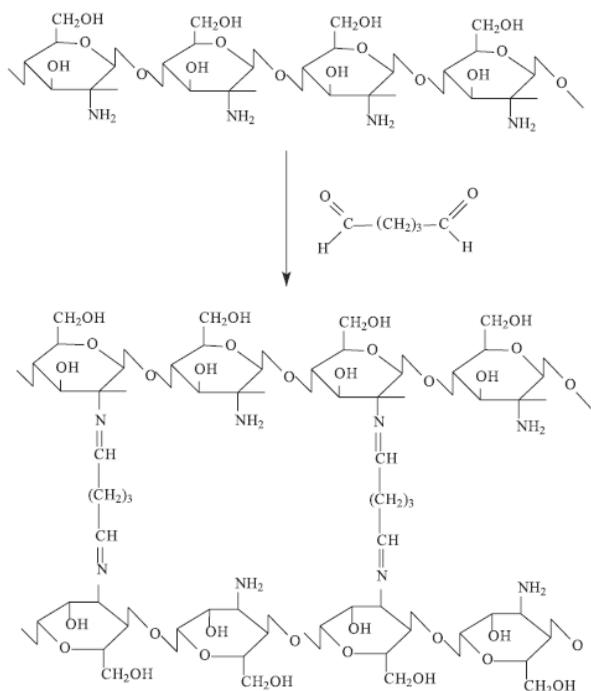


Figura 2. Representação da reticulação das cadeias de quitosana pela reação com o glutaraldeído.

Dentre as várias propriedades da quitosana (atividade antibacteriana, antitumoral, antiviral e hemostática, biodegradabilidade, biocompatibilidade, etc.)¹⁸, a capacidade de adsorver metais de transição já é bem utilizada, principalmente, em processo de remediação¹⁹.

O processo adsorptivo é controlado por muitas variáveis, tais como, temperatura; natureza do soluto (adsorvato); natureza do adsorvente; forma (superfície) do adsorvente; concentração (ou pressão) do soluto (ou gás)^{20,21}. A adsorção de íons metálicos pela quitosana está diretamente ligada à disponibilidade de grupos aminos da cadeia polimérica, uma vez que esses grupamentos são responsáveis pelas interações quitosana-íon metálico. Três fatores são primordiais nos estudos de adsorção, utilizando quitosana como adsorvente: grau de acetilação da quitosana, o pH do meio e a temperatura que ocorre a adsorção⁶.

Metodologia

A quitosana utilizada foi a forma purificada (forma neutra) da quitosana comercial (*Polymar*)^{22, 23}.

As esferas de quitosana foram preparadas a partir do gotejamento manual de uma solução de quitosana em ácido acético 5% (V/V), com o auxílio de uma seringa, a uma solução de hidróxido de sódio 2,5 molL⁻¹, sob agitação branda.

Parte das esferas, ainda úmidas, foram submetidas à reação com glutaraldeído, numa razão de 20 mLg⁻¹ de quitosana. A reticulação procedeu-se por 15 minutos, cessando-se com abundante lavagem com água, sendo a água de lavagem testada com Reagente de Feder²⁴, até total ausência de aldeídos.

A caracterização da quitosana foi feita por meio de dois métodos: Titulação potenciométrica (para a determinação do grau de acetilação) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (para a análise das principais bandas). A análise espectroscópica na região do infravermelho médio foi realizada no espectrofotômetro Frontier (*FT-IR/MID/NEAR/NIR*) da Perkin Elmer.

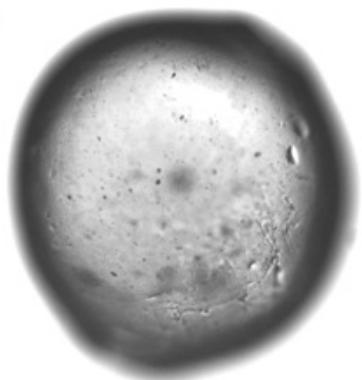
O ensaio de tempo de equilíbrio das esferas de quitosana e esferas de quitosana reticulada foi feito através da suspensão de 50 mg de esferas em uma solução de concentração 100 mg L⁻¹ de íons Cu(II) e do monitoramento da condutividade durante o contato. O monitoramento foi feito, usando o condutivímetro digital *CD-860* da *Instrutherm*.

O estudo de adsorção foi realizado mediante suspensão de 50 mg das esferas em 25 mL de cada uma das soluções de Cu(II) preparadas *a priori*. As concentrações das soluções eram de 20, 35, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg L⁻¹ de Cu(II), e o pH obtido para estas soluções foi entre 5 e 6. Essas soluções foram mantidas em banho-maria termostatizado (25 °C ± 0,5 °C) com agitação pendular até atingir o tempo de equilíbrio. Atingido o equilíbrio, as esferas foram separadas por filtração e o sobrenadante, após diluição adequada, guardado para análise por espectrofotometria de absorção atômica. O espectrofotômetro de absorção atômica utilizado foi o *AAnalyt400* da *Perkin Elmer*.

Resultados e Discussão

Os rendimentos da produção das esferas de quitosana e esferas de quitosana entrecruzada foram de 85% e 90%, respectivamente. O diâmetro médio das esferas produzidas (Figura 3) foi de $(1197,89 \pm 132,59)\mu\text{m}$.

200 μm



Esfera de quitosana

Figura 3. Microscopia ótica de uma esfera de quitosana com aumento de 10x

O grau de acetilação da quitosana foi de $26,2\% \pm 0,97\%$. A reticulação é confirmada pela alteração da cor das esferas, acompanhada pela insolubilização das esferas em meio ácido que é representada por uma curva potenciométrica com apenas um ponto de inflexão, diferentemente da curva de titulação da quitosana que possui dois pontos de inflexão. Quando úmidas, as esferas apresentam uma coloração amarelo fosco e, quando secas, uma coloração avermelhada. Ocorre também alteração na textura das esferas enquanto úmidas. Com a adição do glutaraldeído as esferas, antes macias e parcialmente flexíveis, tornaram-se duras e quebradiças. Tal fato indica uma alteração na estrutura do enovelamento das moléculas, de forma a modificar as propriedades mecânicas^{6,25}.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos dois materiais, quitosana e quitosana reticulada, são muito semelhantes com bandas comuns nas regiões

de $3500\text{-}3300$, 2923 , 1649 , 1596 , 1421 , 1382 , 1323 e 1080 cm^{-1} (Figura 4). As principais diferenças entre os dois espectros (Figura 4) estão na intensidade da banda que ocorre na região de 1596 cm^{-1} , em relação à banda que ocorre na região de 1650 cm^{-1} , a qual aumenta sua intensidade no espectro de quitosana reticulada, sendo relacionada ao grupo imino (azometino) que corresponde, no espectro de infravermelho, à região de $1689\text{-}1471\text{ cm}^{-1}$, podendo estar sobreposto à banda de amida II₂₆, o que explica o aumento na intensidade da banda em 1650 cm^{-1} quando comparada àquele em 1596 cm^{-1} . Outra diferença é o aumento da intensidade da banda na região de 2883 cm^{-1} que corresponde às vibrações axiais do grupamento C-H, possivelmente, da molécula adicionada (glutaraldeído) que se encontra ligando as cadeias poliméricas.

O tempo de equilíbrio encontrado foi de 6 horas para as esferas de quitosana e de 72 horas para as esferas de quitosana reticulada. A Figura 5 representa os gráficos de Condutividade *versus* tempo, explanando o tempo de equilíbrio encontrado.

A análise de espectrofotometria de absorção atômica revelou máximo de remoção de $82,09\%$ para as esferas de quitosana e máximo de $21,72\%$ para as esferas de quitosana reticulada. Goy, Assis e Campana-Filho²⁷ estudaram a adsorção de íons cobre(II) em esferas de quitosana e quitosana reticulada com glutaraldeído, a uma

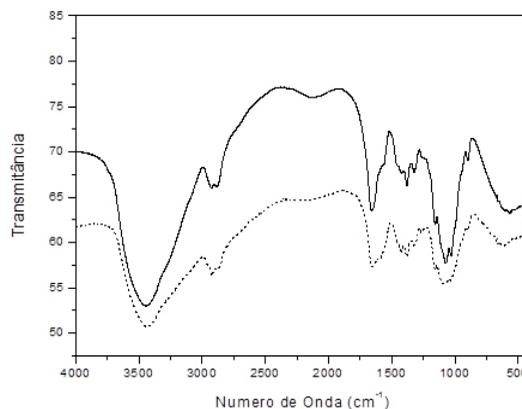


Figura 4. Espectro de absorção na região do infravermelho para a quitosana (.....) e quitosana reticulada (____).

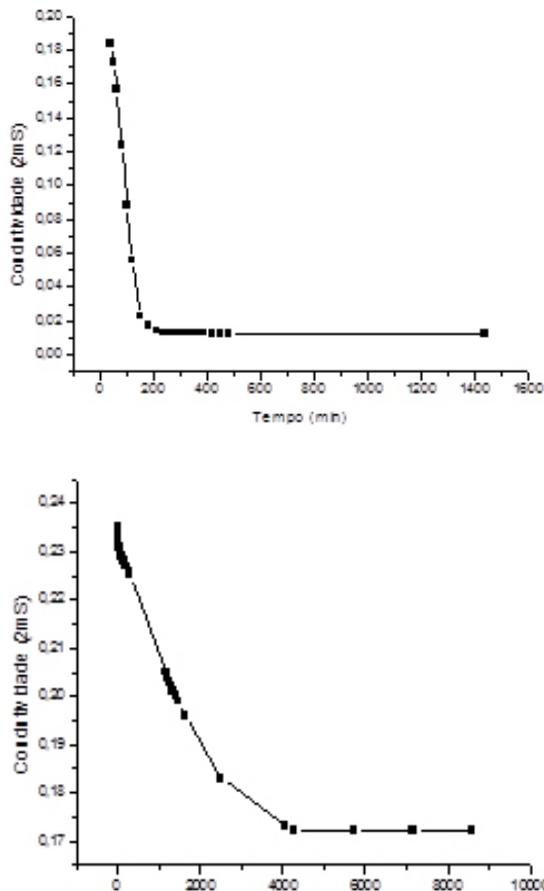


Figura 5. Gráficos de Condutividade x Tempo para determinação do tempo de equilíbrio: (a) esferas de quitosana e (b) esferas de quitosana reticulada.

temperatura média de 25 °C, obtidas de modo semelhante às deste trabalho. As esferas de quitosana com diâmetro médio de 800µm removeram cerca de 43% de íons Cu(II) de uma solução de contendo aproximadamente 10 mg de Cu(II), enquanto que para as esferas de quitosana reticulada, a remoção de Cu(II) foi de 23%. A diferença de resultados obtidos neste trabalho e no trabalho de Goy, Assis e Campana-Filho²⁷ pode estar relacionada ao grau de acetilação, massa molecular da quitosana e heterogeneidade da cadeia polimérica. Tais fatores contribuem para as características da quitosana que estão inseparavelmente ligadas ao processo de adsorção.

Apesar das diferenças observadas neste trabalho e no

trabalho de Goy, Assis e Campana-Filho²⁷, percebe-se uma semelhança em relação à adsorção dos íons Cu(II) em esferas de quitosana e esferas de quitosana reticulada: em ambos os estudos, o material reticulado tem a capacidade de adsorção reduzida em relação ao material sem reticulação. Tal fato pode estar relacionado com a razão molar entre grupos aldeído, do agente reticulante, e grupos amino, da quitosana, utilizada para realizar a reação de reticulação.

Koyama e Taniguchi²⁸ investigaram diferentes proporções de grupos amino e grupos aldeído (–NH₂–CHO) na realização da reação de reticulação da quitosana. Verificaram que essa proporção está diretamente relacionada com a capacidade de adsorção da quitosana reticulada. Demonstraram que a razão amino/aldeído de 1/0,7 foi a que mais elevou a capacidade de adsorção da quitosana por íons cobre(II), adsorvendo 96% deste íons em solução. Esse fato pode estar relacionado ao aumento da hidrofiliabilidade do material e quebra parcial da estrutura cristalina da quitosana, ocasionada pela reação com glutaraldeído, o que permite uma maior acessibilidade aos grupos quelantes da quitosana. Constataram também que algumas proporções podem provocar a redução da capacidade de adsorção, sendo esta atribuída ao aumento da hidrofobicidade do novo material e à formação de bases de *Schiff* (inviabilizando grupos amino, responsáveis pela adsorção).

Neste estudo, foram empregadas as isotermas de Langmuir e Freundlich para se tratar os dados experimentais. A isoterma de Langmuir prevê que a adsorção (recobrimento) ocorra em apenas uma camada molecular (monocamada), sendo que os sítios de adsorção são considerados uniformes e as moléculas adsorvidas não interagem com os sítios ou moléculas vizinhas^{20, 21}. Assim sendo, a construção da Isoterma de Langmuir (equação 1) se faz, a partir de um gráfico C_{eq}/q versus C_{eq} (Figura 6). A linearização dos dados,

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{K_L \times q_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (1)$$

regressão linear, origina uma equação da reta, na qual é possível determinar as constantes de Langmuir (K_L e q_{max}), sendo: C_{qe} é a concentração no equilíbrio ($mg L^{-1}$); q é a quantidade do metal adsorvido ($mg g^{-1}$); q_{max} é a quantidade máxima de metal adsorvido ($mg g^{-1}$); K_L é a constante de Langmuir ($L mg^{-1}$).

A isoterma de Freundlich ocorre geralmente em multicamadas diferentemente da monocamada exigida pela isoterma de Langmuir, sendo a primeira uma derivação da segunda, na qual se modifica a hipótese de que todos os sítios são equivalentes. A construção

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (2)$$

da Isoterma de Freundlich (equação 2) se faz a partir da linearização de um gráfico $\log q$ versus $\log C_{eq}$ (Figura 7) sendo: C_{qe} é a concentração no equilíbrio ($mg L^{-1}$); q é a quantidade do metal adsorvido ($mg g^{-1}$); $1/n$ é uma constante adimensional relacionada com a intensidade da

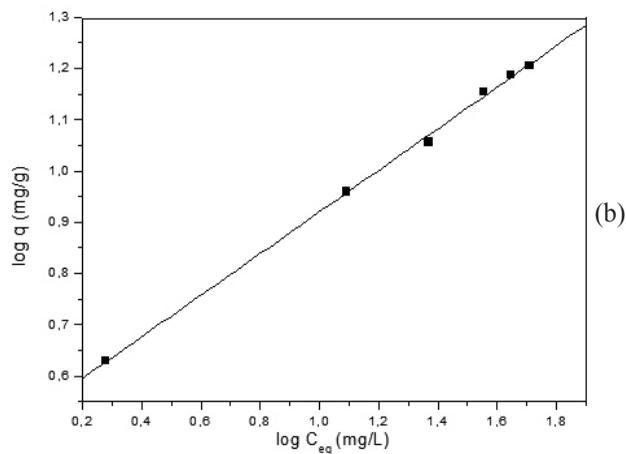
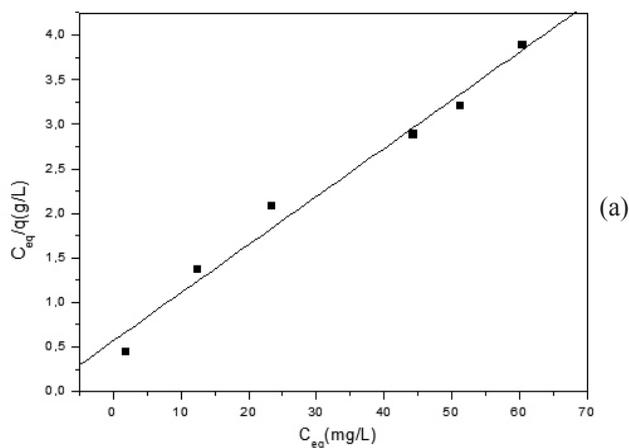


Figura 6. Linearização da isoterma de Adsorção de Langmuir para (a) as esferas de quitosana (a) esferas de quitosana reticulada.

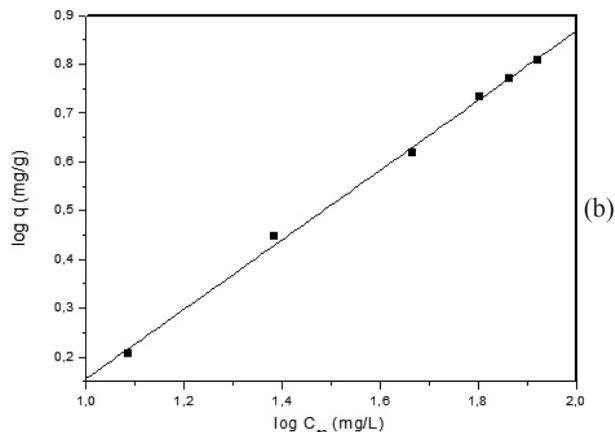
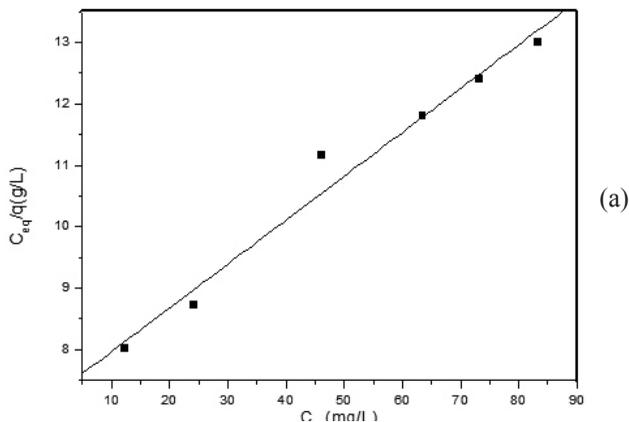


Figura 7. Linearização da isoterma de Adsorção de Freundlich para (a) as esferas de quitosana (a) esferas de quitosana reticulada.

adsorção, também conhecido como fator de linearidade; K_F é a constante de Freundlich.

Os resultados do estudo de adsorção de íons cobre(II), aplicando os modelos matemáticos de Langmuir e de Freundlich^{20,21}, estão apresentados na Tabela 1. Em ambos os casos, o modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi o modelo de Freundlich, resultando em valores de coeficiente de correlação de 0,99837, para as esferas de quitosana, e de 0,99703, para as esferas de quitosana reticulada. Como os dados são melhores ajustados isotermicamente pelo modelo de Freundlich, pressupõe-se que a adsorção de íons Cu(II) pelas esferas quitosana e esferas de quitosana reticulada não é restrita a uma camada (monocamada) de adsorção, ou seja, acontece em multicamadas (superfície heterogênea)^{20,21}.

Pode-se analisar o modelo de Langmuir, a partir das constantes K_L e q_{max} , dados pelos coeficientes angular e linear da equação da reta (Isoterma de Langmuir), estando essas constantes relacionadas com a energia da adsorção e a capacidade de adsorção máxima. Existe ainda outro parâmetro, R_L , chamado parâmetro de equilíbrio, uma constante adimensional que indica se a adsorção é ou não favorável. Para valores entre 0 e 1, a adsorção é considerada favorável²⁹. A constante R_L é definida pela equação 3,

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \times C_0)} \quad (3)$$

sendo: R_L o parâmetro de equilíbrio; K_L a constante de Langmuir (Lmg^{-1}); C_0 a concentração inicial mais alta do metal (mgL^{-1}).

A partir do parâmetro de equilíbrio (R_L), pode-se observar que tanto para a adsorção de Cu(II) em esferas de quitosana e esferas reticuladas, o processo de adsorção é favorável, pois, nos dois casos, o valor de R_L é menor que 1. Tal observação também é constatada pelos valores de n que, em ambos os valores de n , ficaram entre 1 e 10, confirmando que o processo de adsorção é favorável³⁰.

A partir da constante de Langmuir, é possível também calcular o calor de adsorção (ΔH)³¹ pela aproximação dada pela equação 4,

$$\Delta H = -R \times T \times \log K_L \quad (4)$$

sendo: ΔH o calor de adsorção; R a constante universal dos gases ($8,314 Jmol^{-1}K^{-1}$); T a temperatura em kelvin (298 K).

O processo de adsorção de íons cobre(II) pelas esferas de quitosana e esferas de quitosana reticuladas foi classificado como adsorção física, possuindo calores de adsorção (ΔH) baixos (Tabela 1).

A partir das constantes de Langmuir (K_L) e da constante de Freundlich (K_F), pode-se constatar que as esferas de quitosana e esferas de quitosana reticulada têm uma boa afinidade pelos íons de Cu(II). Porém, observa-se que a capacidade de adsorção das esferas de quitosana é maior que a das esferas de quitosana reticulada, pois o valor de q_{max} (capacidade máxima de adsorção) para as esferas de quitosana foi maior que para as esferas de quitosana reticulada (Tabela 1).

Tabela 1. Parâmetros de adsorção dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

Parâmetros	Esferas de quitosana	Esferas de quitosana reticulada
$q_{máx}$ (mg g-1)	18,5	14,0
KL (Lmg-1)	0,0960	0,0098
ΔH (kJmol-1)	2,520	0,746
R_L	0,094	0,500
K_F (Lg-1)	3,27	0,28
n	2,5	1,4

A quantidade máxima de íons de cobre(II) adsorvida para esse sistema foi de 18,50 mg de cobre por grama de quitosana. Tal valor é, quando comparado com a literatura, razoavelmente elevado. Carvalho³² encontrou um valor de q_{max} , usando o modelo de Langmuir, de 5,9185 mg de íons Cu(II) por grama de esfera de quitosana (GD = 78%) e no mesmo trabalho encontrou 6,7317 mg de íons Cu(II) por grama de esfera de quitosana com uma espécie de bactéria imobilizada. Ghaee et al.³³ estudando a adsorção de íons cobre(II) em membranas de quitosana

(GD = 90%) de diferentes morfologias, encontraram um valor, ligeiramente inferior ao encontrado nesse trabalho para esferas, de 17,660 mg g⁻¹ para a capacidade máxima de adsorção de membranas, contendo 6% de quitosana com aproximadamente 0,16 mm de espessura, sendo, os dados experimentais melhor ajustados pelo modelo isotérmico (20 °C) de Freundlich.

Patrulea et al.³⁴ estudaram isotermicamente a adsorção de íons cobre(II) em grânulos esféricos de quitosana (75% < GD < 85%) e quitosana reticulada com glutaraldeído. Os autores encontraram valores de capacidade máxima de adsorção de 7,0025 mg g⁻¹, para os grânulos de quitosana, e de 8,6720 mg g⁻¹, para os grânulos de quitosana reticulada. Em ambos os casos, o modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi o de Langmuir.

Feng et al.³⁵ estudaram a adsorção de cobre(II) em microesferas de quitosana (GD = 90%). A capacidade máxima de adsorção dada pelo modelo de Langmuir foi de 189,51 mg g⁻¹, para as microesferas sem impressão de íons Cobre(II). A relação massa e área superficial foi estudada por Vieira e Beppu³⁶, empregando adsorção de íons Hg(II) em esferas, microesferas e membranas de quitosana. Os estudos dinâmicos apresentaram maior adsorção dos íons em membranas do que em esferas, uma vez que a concentração de quitosana foi maior nas membranas (redução de 50% da massa inicial da solução). Já estudos estáticos favoreceram a adsorção em esferas devido ao maior tempo de contato. A área superficial influencia o processo de adsorção de tal forma que a diminuição da área superficial aumenta a quantidade adsorvida, pois facilita a difusão intrapartícula, visto que, a adsorção é limitada pela resistência a transferência de massa externa.

Outro ponto importante é a reticulação. A escolha do agente reticulante bem como a sua proporção têm primordial influência nas capacidades de adsorção da quitosana. Vários outros agentes reticulantes são utilizados na literatura. Assim, têm-se buscado reagentes que não reajam com os grupos amino. Vieira e Beppu³⁷, estudaram a interação de íons Hg(II) com membrana de quitosana e de quitosana reticulada com glutaraldeído e epícloridrina. O polímero reticulado com glutaraldeído mostrou uma maior adsorção (75,5 mg g⁻¹) de íons Hg(II) quando comparado aos outros compostos testados. Vasconcelos et al.³⁸ verificaram a adsorção de

íons cobre(II) em quitosana reticulada com N-N'-[bis(2-hidroxi-3-formil-5-metilbenzil-dimetil)]-etilenodiamina. Os resultados encontrados, utilizando isoterma de Langmuir, mostraram uma capacidade máxima de 113,6 mg g⁻¹ para íons Cu(II).

O valor obtido para o calor de adsorção de íons Cu(II) pelas esferas de quitosana foi de 2,52 kJmol⁻¹, caracterizando uma adsorção física (baixos calores de adsorção) ou fisiossorção. O valor obtido para o calor de adsorção de íons Cu(II), pelas esferas de quitosana reticulada, foi de 0,746 kJmol⁻¹, caracterizando uma adsorção física ou fisiossorção, devido ao baixo calor de adsorção.

Considerações Finais

Um estudo comparativo foi realizado, relacionando a adsorção de íons Cu(II) em soluções aquosas de concentrações de 20 mg.L⁻¹ até 100 mg.L⁻¹ em esferas de quitosana e esferas de quitosana reticulada com glutaraldeído. Os resultados obtidos são compatíveis a outros trabalhos reportados. Fica evidente que as esferas de quitosana e de quitosana reticulada são eficientes na remoção de íons cobre(II), principalmente, a concentrações baixas, existindo, assim, uma influência da concentração inicial de íons cobre(II) na capacidade de adsorção dos materiais testados. Nas condições testadas, essa adsorção não é restrita a uma camada (monocamada) de adsorção, uma vez que os dados são melhores ajustados isotermicamente pelo modelo de Freundlich que pressupõe adsorção em superfície heterogênea. Também se conclui que o processo de adsorção é favorável.

Referências

1. Tavares, M. T.; Quintelas, C.; Silva, I. S. Problemas ambientais com soluções catalíticas. Madrid, Cyted, **1998**, 231-234.
2. Quintelas, C. M. C. Recuperação e Reutilização de Metais Pesados. 2000. 107f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade do Minho, Braga-Portugal, **2000**.
3. Li, N.; Bai, R. Sep. Purif. Technol., **2005**, 42, 237-247.
4. Rangel-Mendez, J.R.; Monroy-Zepeda, R.; Leyva-Ramos, E.; Diaz-Flores, P.E.; Shirai, K. J. Hazard. Mater., **2009**, 162, 503-511.
5. Popuri, S.R.; Vijaya, Y.; Boddu, V.M.; Abburi, K. Bioresour. Technol., **2009**, 100, 194-199.

6. Roberts, G.A.F. Chitin Chemistry. London, Ed. The Macmillan Press LTD, **1992**, p. 1-349.
7. Muzzarelli, R.A.A. Chitin. New York: Pergamon Press, **1977**, p. 1-4.
8. Muzzarelli, R.A.A.; Tanfani, F.; Emanuelli, M.; Gentile, S.J. Appl. Biochem., **1980**, 2, 380-3899.
9. Muzzarelli, R.A.A. Carbohydr. Polym., **2011**, 84, 54-63.
10. Copello, G.J.; Varela, F.; Vivot, R.M.; Díaz, L.E. Bioresour. Technol., **2008**, 99, 6538-6544.
11. Stopa, L.C.B. Quitosana Magnética para Remoção de Urânio (VI). **2007**. 85f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo, **2007**.
12. Vieira, R.S.; Beppu, M.M. Colloids Surf., A, **2006**, 279, 196-207.
13. Shafaei, A.; Ashtiani, F.Z.; Kaghadzchi, T. Chem. Eng. J., **2007**, 133, 311-316.
14. Anirudhan, T.S.; Rijith, S.; Tharun, A.R. Colloids Surf., A, **2010**, 368, 13-22.
15. Jayakumar, R.; Prabakaran, M.; Muzzarelli, R.A.A. Chitosan for Biomaterials II. Berlin. Editora Springer. **2011**, p. 1-22.
16. Beppu, M.M.; Arruda, E.J.; Santana, C.C. Polim.: Cienc. Tecnol., **1999**, 163-169.
17. Yoshioka, S.A.; Braile, D.M.; Ramirez, V.; Goissis, G. Polim.: Cienc. Tecnol., **1995**, 39-47.
18. Peniche, C.; Argüelles-Monal, W.; F. M. Goycoolea, F.M. Monomers, Polym. Compos. Renewable Resour., **2008**, 517-542.
19. Rinaudo, M. Prog. Polym. Sci., **2006**, 31, 603-632.
20. Atkins P., De Paula J. Físico-química. Rio de Janeiro-RJ. Editora LTC, 8.ed. v. 2, **2008**, p. 322-330.
21. Castellan, G. Fundamentos de Físico-química. Rio de Janeiro-RJ. Editora LTC. 1.ed, **1986**, p. 460-463.
22. Signini, R.; Campana Filho, S.P. Polim.: Cienc. Tecnol., **1998**, 8(4), 63-68.
23. SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S.P. Polim.: Cienc. Tecnol., **2001**, 11(2), 58-64.
24. Morita, T.; Assumpção, R.M.V. Manual de Soluções, Reagentes e Solventes: Padronização, Preparação e Purificação. Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, SP, **1995**, 627p.
25. Mi, F.L.; Kuan, C.Y.; Shyu, S.S.; Lee, S.T.; Chang, S.F. Carbohydr. Polym., **2000**, 41, 389-396.
26. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, **1994**.
27. Goy, R.C., Assis, O.B.G., Campana-Filho, S.P. Biotecnol. Cienc. Desenvolvimento, **2004**, 33, 30-34.
28. Koyama, Y.; Taniguchi, A. J. Appl. Polym. Sci., **1986**, 31, 1951-1954.
29. Fungaro, D.A.; Da Silva, M. G. Quim. Nova, **2002**, 25(6B), 1081-1085.
30. Soares, J.L. Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas. 1998. 84f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **1998**.
31. Chaves, T.F.; Queiroz, Z.F.; Sousa, D.N.R.; Girão, J.H.S.; Rodrigues, E.A. Quim. Nova, **2009**, 32(6), 1378-1383.
32. Carvalho, T.V. Biomateriais à base de Quitosana de Camarão e Bactérias para Remoção de Metais Traços e Petróleo. 2006. 98f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **2006**.
33. Ghaee, A.; Shariaty-Niassar, M.; Barzin, J.; Matsuura, T. Chem. Eng. J., **2010**, 165, 45-55.
34. Patrulea, V.; Negulescu, A.; Mincea, M.M.; Pitulice, L.D.; Spiridon, O.B.; Ostafe, V. BioResources, **2013**, 8(1), 1147-1165.
35. Feng, T.; Wang, J.; Zhang, F.; Shi, X. J. Appl. Polym. Sci., **2013**, 128, 3631-3638.
36. Vieira, R.S.; Beppu, M.M. Water Res., **2006**, 40, 1726-1734.
37. Vieira, R.S.; Beppu, M.M. Colloids and Surf., A, **2006**, 279, 196-207.
38. Vasconcelos, H.L.; Camargo, T.P.; Gonçalves, N.S.; Neves, A.; Laranjeira, M.C.M.; Fávère, V.T. React. Funct. Polym., **2008**, 68, 572-579.

Anderson J. L. Catão & Roberta Signini*

Universidade Estadual de Goiás, Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Caixa Postal 459, CEP 75001-970, Anápolis/GO.

E-mail: roberta.signini@ueg.br

Teor de Sódio em Refrigerantes com e sem Adição de Açúcar

Camila S. Lui, Marina F. B. Souza, Nástia R. A. Coelho, Carla C. B. Machado & Evilázaro M. O. Castro

O objetivo deste trabalho foi analisar o teor de sódio de refrigerantes com e sem adição de açúcar dos sabores cola, guaraná e limão de duas marcas distintas. Utilizou-se a metodologia de fotometria de chama. Puderam-se observar variações intra e entre marcas; os valores mais altos de sódio foram em refrigerantes *diet* ou zero.

Palavras-chave: *fotometria de chama; sódio; refrigerantes.*

The objective was to analyze the sodium content of soft drinks with and without added sugar flavors of cola, guarana and lemon in two distinct brands. We used the method of flame photometry. It was observed variations within and between brands; the values were higher in sodium diet sodas or zero.

Key words: *flame photometry; sodium; soft Drinks.*

Introdução

Apesar da atual visibilidade no cenário mundial, no que tange ao desenvolvimento cultural, econômico e científico, o Brasil, em termos de saúde populacional, enfrentou e ainda vem enfrentando o processo mais diferenciado e desafiador no referencial de políticas e programas voltados para a avaliação epistemológica, a qual vem demonstrando grandes mudanças nos padrões de morbimortalidade^{1,2}.

O processo de transição nutricional está diretamente relacionado com uma complexa rede de mudanças nos padrões demográfico, socioeconômico e de saúde, envolvendo fatores como urbanização, desenvolvimento da economia, crescimento tecnológico e alterações culturais, sendo estas transformações ocorridas nos três últimos séculos^{1,2}.

Ao se analisar dados estatísticos que retratam as referidas variações do processo saúde/doença, torna-se possível observar divergências significativas, no que se refere à atual evolução da vida humana, quando comparada com a primeira metade do século XX e, conseqüentemente do século XIX. As mudanças ocorridas ao longo dos anos refletem a interferência de fatores externos, provenientes de uma progressiva e irreversível globalização, propiciando maior desenvolvimento e, assim, delineando os processos históricos e culturais da população brasileira^{3,1}.

Caracterizado, essencialmente, por alterações na estrutura da dieta e na composição corporal dos indivíduos, as modificações no perfil de saúde da população estão associadas à crescente participação da mulher no campo de trabalho; ao fortalecimento da economia; ao aumento nos rendimentos e ao poder de compra da população, acarretando, assim, mudanças no estilo de vida^{4,5,6,7,8}.

Partindo deste contexto, é possível correlacionar o crescimento econômico, o fortalecimento da moeda de compra e conseqüentemente, a viabilização de ampliação do mercado consumidor; contribuindo para as mudanças de hábito, favorecendo o aumento do consumo de alimentos e bebidas industrializadas, propiciando o consumo inadequado de alimentos ricos

em sódio, gorduras, carboidratos refinados e com elevado valor energético, podendo comprometer a saúde desde os primeiros anos de vida, quanto na fase adulta; além de estimular a redução do consumo de alimentos *in natura*^{9,1}.

Dentre os produtos industrializados mais consumidos por diferentes grupos e faixas etárias, destaca-se o refrigerante e, de acordo com várias pesquisas, incluindo a Pesquisa de Orçamentos Familiares (POF, 2008-2009), a prevalência de consumo em comparação com a década de 1970, aumentou cerca de 400%¹⁰.

Vale ressaltar que refrigerantes são bebidas carbonatadas, não alcoólicas e adicionadas de aromas. Sua formulação se dá a partir de uma mistura de água, gás carbônico, concentrados aromatizados, acrescido de açúcar ou adoçante, além de outras substâncias; podendo ser encontrado em uma grande variedade de sabores. Mesmo sendo produtos de baixo valor agregado, e desconsiderados como itens de primeira necessidade, seu consumo anual per capita no Brasil chega a 70 litros, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, com 201 litros, México 147,3 e Alemanha com 82,3 litros. Quanto à preferência de sabores no país, os mais vendidos são cola, com 50,9%, guaraná 24,5% e o restante dos sabores juntos totalizam 24,6%, já os refrigerantes *diet e light* atingem cerca de 8,5% do total consumido^{11,12,13}.

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e Bebidas não Alcoólicas (ABIR)¹⁴, a empresa *Canadean Liquid Intelligence* realizou uma projeção de todas as bebidas não alcoólicas consumidas no Brasil no período de 2004 a 2012, estimadas em milhões de litros por ano. Baseado nos dados fornecidos, em 2004, o Brasil consumiu cerca de 12.713,89 milhões de litros de refrigerante, o que representa 28,2% do total de bebidas não alcoólicas. Em 2010, o valor passa para 15.368,83 milhões de litros, um total de 27,2%, 2011 atingirá 15.645,47, estimando um percentual de 26,9% do consumo de bebidas não alcoólicas e, por fim, 2012 chegando à marca de 15.974.02 milhões de litros, perfazendo 26,6%.

Preocupados com esse expressivo aumento de

consumo, verificou-se a necessidade de avaliar o teor de sódio encontrado em refrigerantes, levando-se em conta, que este mineral é um ingrediente fundamental na formulação de alimentos e bebidas industrializadas, com a função de realçar o sabor e conferir maior tempo de conservação. Desta forma, o aumento do consumo de alimentos processados, e a alta concentração de sódio contida nestes produtos, estão contribuindo para a elevação dos níveis pressóricos em crianças e adolescente, bem como em adultos e idosos^{15, 16, 17}.

A importância de se avaliar o consumo e a concentração de sódio em alimentos e bebidas industrializadas está diretamente ligada ao crescimento nos índices de Doenças Crônicas Não Transmissíveis (DCNTs), revelando-se um dos principais desafios de saúde, no que diz respeito ao desenvolvimento global nas próximas décadas. Considerada uma ameaça à qualidade de vida de milhares de pessoas, essas enfermidades também representam aumento nos custos para os sistemas de saúde de todo o mundo, promovendo grande impacto econômico para os portadores, suas famílias e conseqüentemente a sociedade em geral, atingindo desde países ricos, e principalmente os em desenvolvimento^{18, 19}.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), no ano de 2001, imputaram-se as DCNTs um total de 33,1 milhões de óbitos, o que representa 58,5% da mortalidade mundial, e 45,9% do quantitativo global de doenças. No Brasil, em 2008, estas enfermidades atingiram o percentual de 62,8% do total de mortes por causa conhecida, indicando um aumento três vezes maior entre as décadas de 30 e 90; se permanecerem os avanços, em 2020 as DCNTs serão responsáveis por 73% dos óbitos e 60% das doenças globais, tornando-se, assim, a principal causa de incapacidade no mundo²⁰.

Compreendida como uma epidemia na atualidade, as DCNTs são definidas como afecções de longa permanência, oscilando entre quadros agudos (piora repentina), e sensível melhora; seus fatores de risco são classificados em não modificáveis, destacando-se idade, sexo, raça, e a hereditariedade, e os modificáveis, incluindo estresse, tabagismo,

etilismo, obesidade, dislipidemias, *diabetes mellitus* e a hipertensão arterial¹⁹.

Dentre os fatores de risco modificáveis, a Hipertensão Arterial Sistêmica (HAS), vem sendo associada ao expressivo consumo de sódio, baseado em algumas pesquisas que avaliaram o consumo alimentar inadequado, rico em alimentos processados e bebidas industrializadas, bem como, a sua relação com os níveis pressóricos desta população^{18, 19, 20}.

Diante deste cenário, tendo em vista a importância e a contribuição destas avaliações para a saúde da população, faz-se necessária e iminente a continuidade deste tipo de pesquisa, a fim de se analisar os reais valores de concentração de sódio em refrigerantes com e sem adição de açúcar, e estabelecer o paralelo entre a prevalência de consumo e suas implicações para a saúde.

Materiais e Métodos

AMOSTRAS

As amostras foram adquiridas no comércio varejista local, sendo 3 amostras de 3 lotes diferenciados para cada um dos sabores, bem como para cada tipo de bebida, (com e sem adição de açúcar). Sendo estabelecido o mesmo critério para ambas as marcas avaliadas, perfazendo-se assim, um total de 36 amostras.

CRITÉRIOS DE INCLUSÃO E EXCLUSÃO

Foram incluídas no estudo, marcas de refrigerantes que apresentassem os dois tipos de bebidas (com e sem adição de açúcar), para os 4 principais sabores (cola, guaraná, limão e laranja). Das marcas existentes, apenas 2 atenderam aos critérios estabelecidos, porém, para uma delas, não foi possível adquirir o sabor laranja sem adição de açúcar, por não estar disponível no comércio local. Sendo assim, o sabor mencionado foi excluído da presente pesquisa, permanecendo, então, apenas os sabores (cola, guaraná e limão).

DETERMINAÇÃO DE SÓDIO NA+

Conhecido como método original, a fotometria de chama é utilizada principalmente para análise de metais alcalinos como sódio, sendo esta a mais simples, rápida e de alta sensibilidade das técnicas analíticas baseadas em espectroscopia atômica.

Com base no exposto acima, as amostras foram avaliadas por fotometria de chama, com aparelho da marca QUIMIS - modelo (Q398M), disponibilizado pela Pontifícia Universidade Católica de Goiás, adaptando-se à metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz, para determinação de sódio em águas, haja vista que não foi encontrada metodologia específica para análise do teor de sódio em refrigerantes; ajustando-se à sensibilidade do equipamento e seguindo seus padrões de adequação.

PREPARAÇÃO DO PADRÃO

Pesou-se em um béquer de 50 mL a massa de 0,6355 g de cloreto de sódio seco em estufa à 140°C por 3 horas, e resfriou-se em dessecador na temperatura ambiente; finalizado o resfriamento, transferiu-se para um balão volumétrico de 250 mL, completou o volume com água deionizada, e obteve-se, assim, uma solução com concentração de 1 mg/mL ou 1000 mg/L.

PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

A partir da solução padrão de 1000 mg/L, preparou-se uma solução de 100 mg/L-1, transferindo 10 mL para um balão volumétrico de 100 mL, previamente calibrado, e completou o volume com água deionizada.

Após essa etapa, pipetou-se 5 mL da solução padrão de 100 mg/L-1 em um balão volumétrico de 50 mL, alcançando-se uma solução com concentração de 10 mg/L-1 de sódio.

Fez-se a calibração do fotômetro de chama, utilizando-se água deionizada como branco, e realizou-se a leitura das soluções padrão. Após a leitura de cada amostra, verificou-se o zero da escala do aparelho com água deionizada, construindo um gráfico de calibração com intensidade de emissão em função da concentração de íons sódio em mg/L.

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Adicionou-se no erlenmeyer de 125 mL, 50 mL da amostra e, em seguida, levou-se ao banho ultrassônico por 30 minutos para a remoção dos gases. Transferiu-se quantitativamente para 3 balões volumétricos de 50 mL previamente calibrados, 2,5 mL da amostra degaseificada e completou o volume até o traço para aferição, com água deionizada, homogeneizando-as uma a uma.

As análises foram realizadas em triplicata da mesma amostra, repetindo o ensaio em 3 lotes diferenciados, objetivando melhor padrão e precisão do estudo.

LEITURA DA AMOSTRA

As amostras foram lidas por aspiração do conteúdo de cada balão, determinando a concentração de íons sódio em mg/L, utilizando-se água deionizada para limpeza e eliminação de interferências entre cada leitura realizada.

O banco de dados foi construído no Software Excel do Pacote *Office for Windows*, versão 2007, e análise estatística foi realizada no *Software Instat* versão 2.01, utilizando-se o Teste T não pareado, considerando o intervalo de confiança de 95% nas diferenças das médias, atribuindo-se diferenciação de dados, quando os valores de (p) forem julgados baixo; sendo esta uma análise descritiva, de variáveis qualitativas e quantitativas, representadas por meio de gráficos.

Resultados e Discussão

A determinação de sódio foi realizada em duas marcas distintas A e B, analisando-se os sabores cola, guaraná e limão, contemplando os tipos de bebida normal e zero. De acordo com os dados obtidos, os refrigerantes apresentaram uma variação de 35 mg/sódio/L a 186 mg/sódio/L, perfazendo uma média de 86 mg/sódio/L. A bebida normal demonstrou valores entre 35 mg/sódio/L e 78 mg/sódio/L, indicando uma média de 60 mg/sódio/L, enquanto o zero entre 76 mg/sódio/L e 186 mg/sódio/L, com uma média de 112 mg/sódio/L (Figura 1).

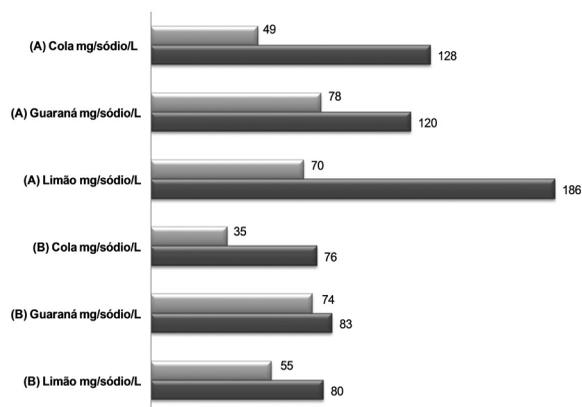


Figura 1. Análise de teor de sódio de refrigerantes normal e zero - marcas A e B

No que se refere ao comparativo do teor de sódio em refrigerantes com adição de açúcar (Figura 2), observou-se que dentre as marcas avaliadas, a marca A apresentou maior concentração de sódio para todos os sabores em relação à marca B, (cola marca A – mg/L) média = $49,11 \pm 1,453$, (cola marca B – mg/L) média = $35,6666 \pm 1,323$, apontando uma diferença entre médias de $-13,444$ mg/L ($p < 0,0001$), evidenciando divergências extremamente significantes, assim como, (limão marca A – mg/L) média = $70,444 \pm 1,667$, (limão marca B – mg/L) média = $55,777 \pm 1,563$, diferença de $-14,667$ mg/L ($p < 0,0001$) e, por fim, o sabor (guaraná marca A – mg/L) média = $78,666 \pm 2$ (guaraná marca B) média = $75,555 \pm 2,068$, diferença de $-3,111$ mg/L ($p = 0,0051$), mesmo sendo menor que os anteriores, também apresenta distinção de valores muito significativos. Por outro lado, o paralelo entre os desvios padrão, não denotou aceção entre as duas marcas, demonstrando, assim, uma semelhança quanto ao grau de padronização.

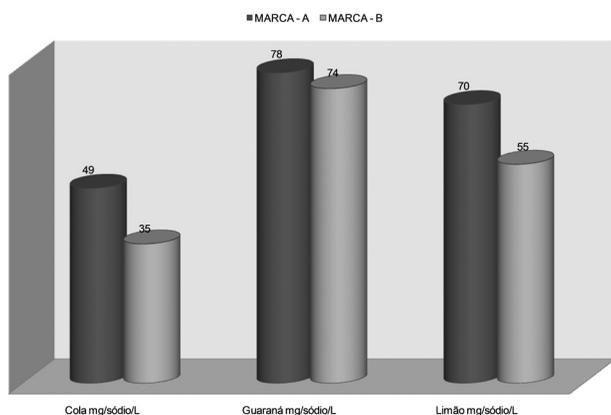


Figura 2. Comparativo do teor de sódio em refrigerantes com adição de açúcar – marcas A e B

Em se tratando da concentração de sódio em refrigerantes sem adição de açúcar, a prevalência também foi maior na marca A, manifestando uma discrepância para todos os sabores; (cola marca A – mg/L) média = $128,222 \pm 2,108$, (cola marca B – mg/L) média = $76,666 \pm 0,500$, com diferença de $-51,556$ ($p < 0,0001$), (guaraná

marca A – mg/L) média = $120 \pm 2,646$, (guaraná marca B – mg/L) média = $82,888 \pm 2,315$, diferença de $-37,111$ ($p < 0,0001$), e o sabor (limão marca A – mg/L) média = $186 \pm 1,732$, (limão marca B – mg/L) média = $80 \pm 1,581$, divergência entre médias de -106 ($p < 0,0001$) todos considerados extremamente significativos quanto à diferença no quantitativo de sódio. Já os valores de (p) no comparativo dos desvios padrão, apontam uma padronização em ambas as marcas para os sabores guaraná e limão, enquanto que o sabor cola apresenta um ($p = 0,0002$) valor este de extrema significância, sugerindo, assim, a falta de padronização para uma das marcas. (Figura 3).

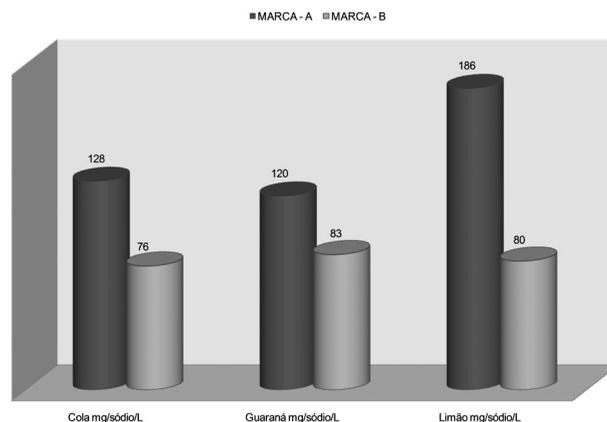


Figura 3. Comparativo do teor de sódio em refrigerantes sem adição de açúcar – marcas A e B

De acordo com a (Figura 4), a comparação feita entre valores de sódio, contidos no rótulo dos refrigerantes da marca A, para ambas as bebidas (normal e zero) e os encontrados neste estudo, apresentaram discordâncias, entretanto, os valores analisados foram menores do que o informado no rótulo do fabricante.

Já a informação nutricional de sódio dos refrigerantes da marca B, além de evidenciarem divergências de resultados para quase todos os sabores e os tipos de bebida, apontaram diferenças significativas entre os rótulos e as análises realizadas (Figura 5).

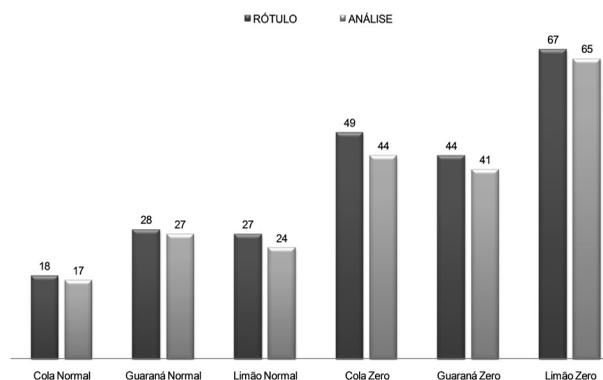


Figura 4. Comparativo do teor de sódio marca A – rótulo e análise – valores de sódio mg/Lata (350 mL)

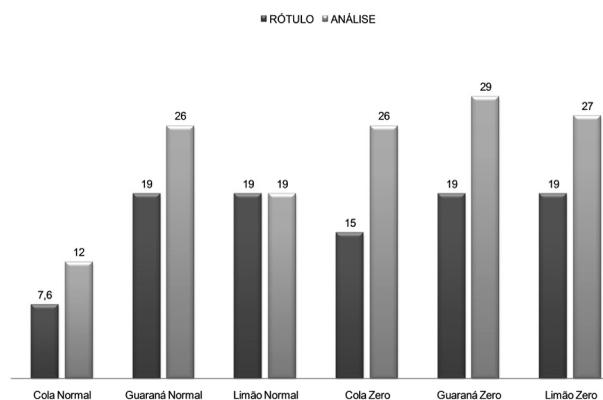


Figura 5. Comparativo do teor de sódio marca B – rótulo e análise – valores de sódio mg/Lata (350 mL)

As concentrações de sódio encontradas neste estudo evidenciaram uma variação geral entre todos os sabores e bebidas de 35 mg/sódio/L a 186 mg/sódio/L, com média de 86 mg/sódio/L; indicativos estes que corroboram com pesquisas realizadas^{20,23}, as quais apresentaram variantes e médias aproximadas, sendo 20 mg/sódio/L a 151 mg/sódio/L, com média de 97 mg/sódio/L, e 28mg/sódio/L a 156 mg/sódio/L com média de 95 mg/sódio/L sucessivamente.

Os estudos citados destacam a divergência de teor de sódio encontrado nas bebidas com e sem adição de açúcar, os quais revelam que as bebidas denominadas zero ou *diet* chegam a apresentar cerca de duas vezes a concentração de sódio contida nos refrigerantes ditos “normais”, ou seja, com adição de açúcar. O que também pôde ser comprovado na presente pesquisa, a qual identificou diferenças significativas entre os tipos de bebidas, destacando percentuais como o sabor cola da marca B com um acréscimo de 117% em relação ao refrigerante com açúcar, o cola da marca A com 161% e o sabor limão também da marca A com 166% a mais do teor de sódio encontrado na versão normal.

Tais resultados podem ser explicados pelos aditivos que compõem a formulação deste tipo de bebida, os quais apresentam finalidades específicas de conservação como o benzoato de sódio ou ácido benzoico que visa inibir o desenvolvimento de micro-organismos, assim como os edulcorantes, ciclamato de sódio e sacarina de sódio, capazes de conferir sabor doce, substituindo a sacarose; além de estabilizantes como o citrato de sódio, utilizado com a função de assegurar características físicas, emulsão e suspensão dos produtos^{21,22}.

Ao se avaliarem os índices encontrados por Ferrari e Soares (2003)²³, estabeleceu-se uma relação entre o consumo de refrigerante e a quantidade de sódio ingerida; na qual o consumo médio mensurado em 259 mL por dia, representa a ingestão de 19mg de sódio diário oriundos do refrigerante formulado com açúcar. Em contrapartida, os consumidores que optarem pela bebida à base de adoçante, estarão ingerindo diariamente 39mg de sódio. Se correlacionados estes valores com o alto índice de consumo de refrigerantes no Brasil, estimando-se o quantitativo de (2L/dia), os resultados saltam para 147mg de sódio para os refrigerantes com adição de açúcar, e 300mg para as bebidas *diet* ou zero.

Com base nos valores encontrados no presente estudo, o consumo de refrigerantes com adição de açúcar, levando-se em conta a menor determinação de sódio avaliada, representa a ingestão de 35 mg/sódio/L, enquanto os adeptos do refrigerante *diet* consumirão o quantitativo de 186 mg/sódio/L. Conforme citado, se for estabelecido o mesmo paralelo entre percentuais de consumo, considerando-se o montante de 2 litros diários, os indicativos de teor de sódio alcançarão 70 mg/2L,

representando as bebidas com adição de açúcar e 370 mg/2L para os refrigerantes *diet* ou zero.

Essa estimativa de consumo não pode ser considerada utópica se for comparada com pesquisas realizadas acerca do consumo e das preferências alimentares de grupos distintos, como mostra o estudo feito com 334 adolescentes de uma escola particular da cidade de Teresina/PI, o qual se avaliou o consumo semanal de três grupos alimentares, os construtores, energéticos e reguladores; do grupo dos energéticos, predominou o consumo de refrigerantes, chegando a atingir 94,70% da preferência dos adolescentes do sexo masculino, e 87,78% do sexo feminino. Ao ser comparado com outro alimento, a preferência masculina pela bebida energética, superou o consumo de arroz que foi de 91,94%⁹.

Assim, como a pesquisa realizada em 1423 alunos de escolas estaduais e municipais da cidade de Niterói/RJ, a qual identificou um consumo significativo de refrigerante; demonstrando que, dos alunos que só consumiam a bebida normal, atingiu o percentual de 90,8%, dos que consumiam normal e *light*, 5,5% e dos *light* e *diet*, 3,7%. Quanto à frequência deste consumo, de 601 participantes do sexo masculino 39,9% afirmaram consumir de 2-4 vezes por semana, e 15%, no mínimo, 2 vezes ou mais por dia; do sexo feminino, das 646 componentes da amostra, 42,2% consomem refrigerante de 2-4 vezes por semana, e 13% 2 vezes ou mais diariamente. Os índices gerais encontrados superam o consumo de leite integral que chegou à marca de 86,7% e de iogurte integral 81,3%.²⁰

Os resultados apresentados acabam por confirmar a crescente evolução no consumo de refrigerantes no país, assim como demonstrado na última pesquisa de Vigilância de Fatores de Risco e Proteção para Doenças Crônicas por Inquérito Telefônico²⁰, a qual indica que o consumo de refrigerantes, 5 vezes na semana, representa 27,9% dos fatores de risco à saúde; ao analisar o consumo segundo o sexo 31,5% está representado por homens, e 23,3% por mulheres; de acordo com análise feita entre as capitais brasileiras, incluindo o Distrito Federal, o menor índice foi em Natal com 12% e o maior em Porto Alegre, atingindo 39% da população entrevistada¹⁹.

Inserido neste contexto, é possível estabelecer uma relação entre consumo de refrigerantes e sua possível implicação na alteração dos níveis pressóricos. Conforme observado no estudo realizado com 564 adolescentes de

20 escolas municipais de Caxias do Sul/RS, em que a prevalência de hipertensão encontrada foi de 21,7%. Em relação ao consumo alimentar destes escolares, dentre os valores mais significativos com frequência de consumo, sendo de (1-2 vezes na semana), o mais consumido dentre todos, foi o refrigerante com 41%¹⁶.

Quanto ao comparativo realizado acerca dos quantitativos de sódio, informados nos rótulos dos refrigerantes da marca A, para os dois tipos de bebida (normal e zero), apresentaram-se inferiores aos valores determinados no presente estudo, podendo essa diferença de resultados ser atribuída à possível divergência de métodos de análise.

Já a discrepância encontrada entre a informação nutricional da marca B e as concentrações de sódio analisadas nessa pesquisa, evidenciaram valores bem acima do permitido pela legislação vigente²², a qual estabelece a tolerância de 20% a mais dos quantitativos de nutrientes informados no rótulo; produtos com os valores encontrados fora desse parâmetro poderão ser condenados. Sendo assim, faz-se necessária uma revisão das análises do teor de sódio por parte da indústria, bem como a reformulação da rotulagem desses produtos.

Em contrapartida, as altas concentrações de sódio utilizadas pela indústria alimentícia estão amparadas pela (RDC nº 24)²⁴, que atribui elevada quantidade de sódio, somente para os alimentos que possuem valores iguais ou superiores a 400 mg/sódio por 100 gramas ou 100 mililitros, sendo esse na forma como estiver exposto à venda. Resguardados os devidos parâmetros, observa-se o quão ampla e concedente se mostra a resolução vigente.

Conclusão

Os resultados demonstraram diferenças no teor de sódio para todos os sabores, evidenciando um acréscimo relevante para os refrigerantes *diet* ou zero, destacando-se principalmente os sabores cola e limão. Das duas marcas avaliadas, a marca A apresentou maior concentração de sódio para ambas as bebidas em todos os sabores em relação à marca B. O comparativo estabelecido entre rotulagem e as análises realizadas, refletiram divergência de valores, com discrepâncias significativas em quase todos os refrigerantes da marca B. Com base nos resultados, faz-se necessário o aprofundamento desse tipo de estudo, visando estabelecer melhor a

relação entre a concentração de sódio ingerida frente à frequência de consumo destas bebidas industrializadas, e o quanto esses valores representam no total de sódio ingerido diariamente. Ainda partindo desse princípio, é imprescindível a iminência de mudanças na legislação, a fim de se estabelecer redução do teor de sódio em alimentos e bebidas industrializadas, bem como o rigor no cumprimento dessas leis.

Referências

1. Batista Filho, M., Batista, L.V. Transição alimentar/nutricional ou mutação antropológica. *Ciência e Cultura*, 2010; 62(4): 26-30. doi: 0009-6725.2. SOUZA, E. B. Transição nutricional no Brasil: análise dos principais fatores. *Cadernos UniFOA*. **2010**; (13): 49-53.
2. Batista Filho, M., Rissin, A. A transição nutricional no Brasil: tendências regionais e temporais. *Cadernos de Saúde Pública*. **2003**; 19(1): 181-191.
3. Anjos, M.A. Retrospectiva da economia brasileira nos últimos 45 anos: industrialização, desenvolvimento, crises, políticas neoliberais e injustiça social caracterizam a evolução da economia do país. *Revista FAE Business*. **2002**; (4): 18-21.
4. Probst, E.R. A evolução da mulher no mercado de trabalho. *Revista do Instituto Catarinense do Pós-Graduação [internet]*. **2003**, v. 2, jan-jun, p. 1-8, **2003**.
5. Hoffman, R., Leone, E. T. Participação da mulher no mercado de trabalho e desigualdade da renda domiciliar per capita no Brasil: **1981-2002**. *Revista Nova Economia*. 2004; 14(2): 35-58.
6. Tardido A.P., Falcão M. C. O impacto da modernização na transição nutricional e obesidade. *Revista Brasileira de Nutrição Clínica*. **2006**; 21(2): 117-124.
7. Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística - IBGE (Brasil). Indicadores IBGE – pesquisa mensal de emprego: principais destaques da evolução do mercado de trabalho nas regiões metropolitanas abrangidas pela pesquisa: Recife, Salvador, Belo Horizonte, Rio de Janeiro, Porto Alegre (2003-2010). Rio de Janeiro, RJ, **2010**. 215p.
8. Carvalho, C. M. R. G., Nogueira, A. M. T., Teles J. B. M., Paz, S. M. R., Souza, R.M. L. Consumo alimentar de adolescentes matriculados em um colégio particular de Teresina, Piauí, Brasil. *Revista Nutrição*. **2001**; 14(2): 85-93.
9. Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística - Ibge (Brasil). Pesquisa de orçamentos familiares (2008-2009): despesas, rendimentos e condições de vida. Rio de Janeiro, RJ, **2010**. 222p
10. Tochini, R. P., Nisida, A. L. A. C. Industrialização de Refrigerantes – manual. 1ª ed. Campinas. Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL; **1995**.
11. Acnielsen. Alimentos & Bebidas. Relatório Executivo de Notícias, 2004. Disponível em: <<http://www.acnielsen.com.br/reports/documents/OsProdutosMaisQuentesdoMudo-AlimentoseBebidas2004.pdf>>. Acesso em: 10 out. **2011**, 23:18:32.
12. Rosa, S. E. S., Consenza, J. P., Leão, L. T. S. O panorama do setor de bebidas no Brasil. *BND&S Setorial*, Rio de Janeiro, n. 23, p. 101-150, **2006**.
13. Associação Brasileira Das Indústrias De Refrigerantes E De Bebidas Não Alcoólicas – Abir. Projeção de bebidas não alcoólicas 2004 a 2012, **2012**.
14. Hoffman M., Silva, A. C. P., Siviero, J. Prevalência de hipertensão arterial sistêmica e inter-relações com sobrepeso, obesidade, consumo alimentar e atividade física, em estudantes de escolas municipais de Caxias do Sul. *Pediatria (São Paulo)*. **2010**; 32 (3): 163-172.
15. Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. Perfil nutricional dos alimentos processados. (Informe Técnico n.42/2010). Brasília, DF, **2010**. 52p.
16. Brasil. Ministério da Saúde. Diretrizes e recomendações para o cuidado integral de doenças crônicas não transmissíveis: promoção da saúde, vigilância, prevenção e assistência. (Série B. Textos Básicos de Saúde – Série Pactos pela Saúde 2006, v. 8). Brasília, DF, **2008**. 72p.
17. Brasil. Ministério da Saúde. Coordenação nacional de hipertensão e diabetes – CNHD. Departamento de atenção básica saúde da família. Brasília, DF, **2011**. 54p.
18. Mendham J., Denney, R.C., Barnes, J. C., Thomas, M. J. K. In: Vogel. *Espectroscopia de emissão atômica*. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC S.A; **2002**.
19. Brasil. Ministério da Saúde. Vigilância de fatores de risco e proteção para doenças Crônicas por inquérito telefônico (VIGITEL/2009). Brasília, DF, 2010. 152p. Disponível em <http://bvsmns.saude.gov.br/bvs/publicacoes/vigitel_2010.pdf>. Acesso em 22 mar. **2013**.
20. Palha, P.G. Tecnologia de refrigerantes. Rio de Janeiro: AmBev, **2005**.
21. Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil). Resolução nº 360, de 23 de Dezembro de 2003. Brasília, DF, **2003**.
22. Ferrari, C. C., Soares, L. M. V. Concentrações de sódio em bebidas carbonatadas nacionais. *Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas. 23(3). 414-417. set.-dez. **2003**.
23. Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 24, de 15 de Junho de 2010. Dispõe sobre a oferta, propaganda, publicidade, informação e outras práticas correlatas cujo objetivo seja a divulgação e a promoção comercial de alimentos considerados com quantidades elevadas de açúcar, de gordura saturada, de gordura trans, de sódio, e de bebidas com baixo teor nutricional, nos termos desta Resolução, e dá outras providências. Brasília, DF, **2013**.

Camila S. Lui*, Marina F. B.
de Souza, Nástia R. Almeida
Coelho, Carla C. B. Machado
& Evilázaro M. O. Castro

Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Departamento de
Matemática, Física, Química e Engenharia de Alimentos. CP. 86, Setor
Universitário. Goiânia, Goiás. CEP 74605-010

* stramandinoli_lui@hotmail.com

Estudo da Distribuição da Temperatura em Requeijão Cremoso sob Aquecimento Constante e Variado

Jéssika K. F. M. Lima, Rebeca A. B. Castro,
Thatiane S. Gomes, Jéssica S. Jesus & Orlene S. Costa

Requeijão é considerado um tipo de queijo fundido. Sua qualidade e vida útil devem-se a: tipo de embalagem, condições de estocagem, temperatura, entre outros. O estudo das propriedades termofísicas dos alimentos, como a transferência de calor, são necessárias para inovações e melhorias de equipamentos de refrigeração e armazenagem. Com o objetivo de analisar como o fluxo de calor se comporta no queijo fundido, realizaram-se dois experimentos de transferência de calor por condução térmica, sendo em regime transiente e permanente. Submetido o requeijão às condições distintas de aquecimento, este apresentou elevada resistência térmica à condução de calor e alta retenção térmica.

Palavras-chave: *requeijão; temperatura; transferência.*

Cream cheese is considered a type of molten cheese. Its quality and shelf life are due to: type of packaging, storage conditions, temperature and others. The study of thermophysical properties of foods, such as heat transfer, are necessary for innovation and improvement of refrigeration and storage. In order to analyze how heat flow behaves in processed cream cheese, two experiments were conducted heat transfer by thermal conduction, being in the transient and steady state. Submitted curd the different heating conditions, it showed high thermal resistance to heat conduction and high heat retention.

Keywords: *cream cheese; temperature; transfer.*

Introdução

Requeijão cremoso, genuinamente brasileiro, pertence ao grupo dos queijos fundidos, porque é preparado a partir da fusão de uma massa de coalhada dessorada e lavada. A massa de coalhada é obtida pela coagulação do leite de forma ácida (e/ou enzimática), com adição de creme de leite (e/ou manteiga, e/ou gordura anidra de leite, e ainda, e/ou gordura vegetal – gordura hidrogenada), sendo posteriormente acondicionado ainda quente na embalagem ^{1,2}.

O perfil, qualidade e vida útil do requeijão cremoso podem ser determinados por alguns fatores como: tipo de embalagem, condições de estocagem, por estar diretamente relacionado com a temperatura, e incidência de luz. A incidência de luz e conseqüente aquecimento do produto, durante o acondicionamento, pode levar a reações de oxidações de lipídeos presentes no requeijão, essa oxidação é responsável pelo desenvolvimento de sabor e odor de ranço, perda de nutrientes como vitaminas e aminoácidos e à descoloração de pigmentos no alimento ¹.

Reologicamente o requeijão cremoso é considerado um produto viscoelástico, isto é, apresenta características de um sólido elástico e um líquido viscoso. A manutenção das propriedades do produto é um importante método de controle do processo de fabricação para garantir a conservação da estrutura física e química do corpo do queijo fundido durante a estocagem, relacionados principalmente à textura e à estabilidade da emulsão. Parâmetros tecnológicos que influenciam as suas características são: temperatura e tempo de cozimento, velocidade de agitação e temperatura de resfriamento para o armazenamento ³.

A temperatura para estocagem de produtos lácteos deve ser a mínima possível para limitar a transmissão de energia; diminuir a velocidade das reações de fotodegradação; prevenir possíveis desenvolvimentos microbianos; além de reduzir a permeação de oxigênio pelo material da embalagem. Em altas temperaturas, além de acelerar a progressão das reações de oxidação, causando escurecimento¹, afetam o diâmetro médio dos glóbulos de gorduras e as interações hidrofóbicas intermoleculares, responsáveis pela coesão do gel, o que causa diferença na textura dos produtos ⁴.

O entendimento das propriedades termofísicas de alimentos como, por exemplo, o conhecimento de sua transferência de calor é requisito para o desenvolvimento e melhoramento dos equipamentos de refrigeração e armazenamento de alimentos. Tais propriedades são



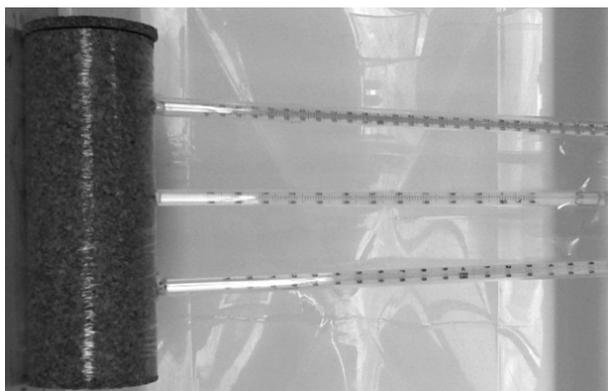
Figura 1. Esquema completo do sistema utilizado experimentalmente.

essenciais para a simulação da variação da temperatura no interior dos alimentos durante sua armazenagem e consumo; e também são importantes para as estimativas do tempo de duração de prateleira sem que ajam modificações de suas características ⁵.

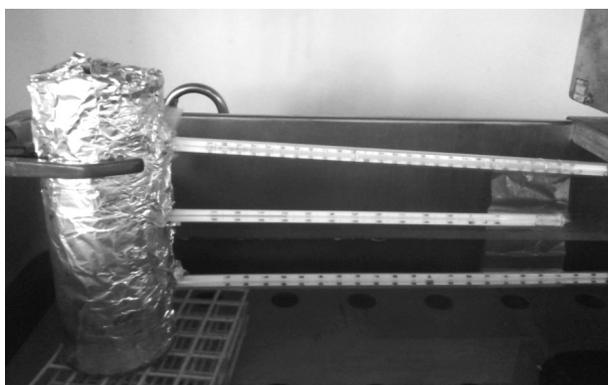


Figura 2. Esboço do tubo utilizado preenchido com requeijão.

Este trabalho teve a finalidade de estudar a distribuição da temperatura de um volume de controle cilíndrico, simulando um copo de requeijão cremoso, por meio da transferência de calor unidirecional (longitudinal), em regime transiente e com fonte externa de calor mantida nas seguintes condições de temperatura: 1) constante e 2) variação crescente de aquecimento.



(a)



(b)

Figura 3. Depósito de requeijão cremoso dotado de termômetros de mercúrio. (a) Primeiro revestimento de cortiça para isolamento térmico de mercúrio. (b) Segundo revestimento de papel alumínio para minimizar efeitos de radiação térmica.

Materiais e Métodos

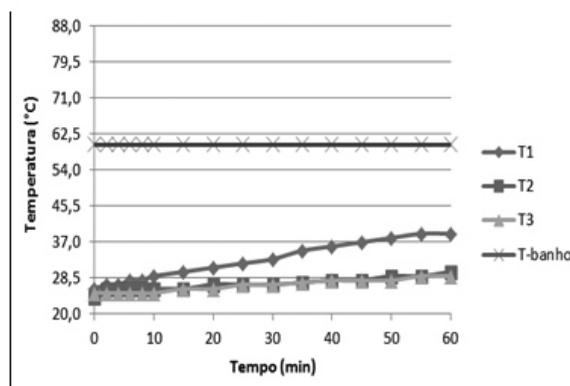
No presente trabalho, realizaram-se dois tipos de ensaios de transferência de calor por condução, unidirecional e em regime transiente em requeijão cremoso, em que a diferença entre eles residia na fonte exógena de calor por meio de um banho de água termostaticado, à temperatura constante de 60 °C e temperatura variável do banho de água com crescente aquecimento a partir de 60 °C (Figura 1).

O material utilizado para depósito do requeijão cremoso foi construído de material polimerizado (PVC), capaz de suportar diferenças de temperaturas, no formato cilíndrico de 15 cm de comprimento e 3,5 cm de diâmetro. A parede do corpo cilíndrico foi envolvido por

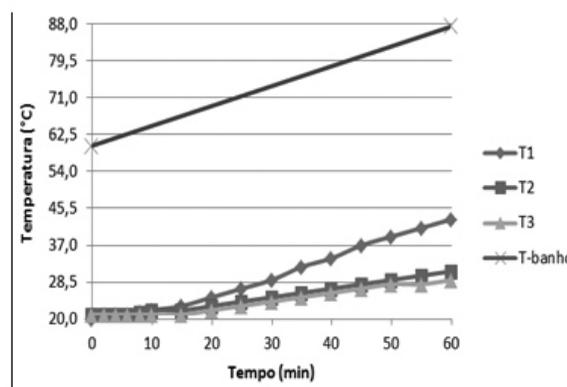
duas camadas de folha de cortiça, visando ao isolamento térmico, para que o calor pudesse fluir de forma unidirecional da base até o topo (Figura 2).

A extremidade da base foi vedada com papel alumínio, constituindo-se na área de troca térmica de baixa resistência, devido à elevada condutividade térmica e baixa espessura. Ao longo do tubo, foram realizadas perfurações, nas quais foram colocados termômetros de mercúrio para medição das variações espaciais e temporais de temperaturas (Figuras 3a e 3b). Por fim, o depósito de requeijão cremoso foi vedado no topo com tampa de cortiça e envolvido com papel alumínio para impedir a radiação.

A transferência de calor por aquecimento do requeijão



(a)



(b)

Figura 4. Perfis de temperatura de aquecimento do requeijão cremoso em função do tempo. (a) Banho de água termostaticado a temperatura constante de 60 °C. (b) Banho de água a temperatura com variação crescente a partir de 60 °C.

cremoso foi verificada pelo registro da temperatura nos termômetros, durante uma hora, sendo os 10 primeiros minutos anotados de 2 em 2 minutos e posteriormente de 5 em 5 minutos até totalizar os 60 minutos.

Nos ensaios de aquecimento do requeijão cremoso, contido no volume de controle cilíndrico, inicialmente à temperatura ambiente, a área de troca térmica foi submetida a duas condições de transferência de calor: 1) banho de água à temperatura constante de 60°C e 2) banho de água em aquecimento crescente a partir de 60°C. Sendo que, a massa específica do requeijão cremoso foi determinada antes e depois de ambas as condições de aquecimento.

Resultados e Discussão

A Figura 4 apresenta a disposição gráfica da variação da temperatura no requeijão cremoso sob operação de aquecimento em função do tempo nas condições da fonte exógena de calor, banho de água: a) a temperatura constante de 60 °C e b) em variação crescente de temperatura a partir de 60 °C.

Observam-se, em ambas as condições de aquecimento do requeijão cremoso, a existência de uma inércia térmica inicial à variação de temperatura registrada principalmente nos termômetros T2 e T3, durante aproximadamente 10 minutos. Também em ambas as situações, o termômetro T1, distante 4 cm da fonte térmica, registrou crescimento progressivo acentuado da temperatura, diferenciando-se em relação aos termômetros T2 ($Z_2 = 8$ cm) e T3 ($Z_3 = 12$ cm), com perfis de tendência exponencial para condição de banho à temperatura constante de 60 °C (Figura 4a) e linear para condição de banho com temperatura crescente (Figura 4b).

Essa dispersão na curva de temperatura T1, em relação às curvas de temperatura T2 e T3, indica que o requeijão cremoso é resistente transmissão de calor, implicando um mal condutor de calor. Desse modo, observou-se que as primeiras camadas do requeijão funcionam como barreiras de contenção de calor, ou seja, a distribuição de calor ocorre mais efetivamente nas áreas mais próximas da fonte térmica.

Ao comparar os dois sistemas, verifica-se que o aquecimento do requeijão cremoso em banho-maria, à temperatura constante de 60 °C, alcançou o patamar de constância térmica em aproximadamente 40°C em

55 minutos (Figura 4a), enquanto que o patamar de constância térmica não foi tingido pelo requeijão cremoso com aquecimento do banho-maria com temperatura crescente a partir de 60 °C.

A massa específica do requeijão diminuiu ao final do experimento, de 1,0218 g.mL⁻¹ para 1,02096 g.mL⁻¹. Fato esperado, devido ao aumento da temperatura que é proporcional à energia cinética das moléculas, que ficam mais distantes umas das outras, aumentando o seu volume.

Conclusão

A distribuição de temperatura em função do tempo no requeijão cremoso, submetido ao aquecimento sob duas condições distintas da fonte térmica, 1) banho-maria a temperatura constante de 60 °C e 2) banho-maria a temperatura crescente gradual de 60 °C a 87,5 °C, revelou duas importantes características: a elevada resistência à condução de calor e alta retenção térmica. A avaliação qualitativa dos perfis de temperatura possibilitou atribuir que a resistência térmica se deve à inércia térmica inicial e à dispersão da primeira curva de temperatura em relação às demais. E a elevada capacidade de retenção de calor, à dificuldade de alcançar o patamar de temperatura de equilíbrio.

A variação da massa específica do requeijão cremoso antes e após aquecimento, com a redução da massa específica de 1,0218 g.mL⁻¹ para 1,02096 g.mL⁻¹, era esperada, devido à dilatação da massa com o aumento da temperatura. Sendo assim, este comportamento físico-químico do requeijão cremoso, frente ao aquecimento, deve ser levado em consideração quando se deseja melhorar fatores como o tipo de embalagem, as condições de estocagem e a incidência de luz, aumentando sua conservação estrutural e físico-química.

Agradecimentos

À Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas (UnUCET) da Universidade Estadual de Goiás (UEG).

Referências

1. Alves, R. M. V. Estabilidade de requeijão cremoso em diferentes embalagens com e sem exposição à luz. 2004. 173 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

2. Garruti, D. S. et al. Desenvolvimento do perfil sensorial e aceitação de requeijão cremoso. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 23, n. 3, **2003**.
 3. Gallina, D. A. Influência do tratamento UHT na qualidade de requeijão cremoso tradicional e light. 235 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2005**.
 4. Gallina, D. A.; Van Dender, A. G. F. Avaliação de requeijão cremoso tradicional e UHT por Microscopia eletrônica de varredura (Sem). Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Laticínios, Campinas, **2008**.
 5. Resende, J. V.; Silveira Jr, V. Medidas da Condutividade Térmica Efetiva de Modelos de Polpas de Frutas no Estado Congelado. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 22, n. 2, p. 177-183, maio-ago, **2002**.
-

Jéssika K. F. M. Lima, Rebeca
A. B. Castro, Thatiane S.
Gomes, Jéssica S. de Jesus &
Orlene S. Costa^{*}

Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade
Estadual de Goiás (UnUCET/UEG)

*E-mail: orlene_costa@yahoo.com.br

Avaliação Sanitária do Setor de Quarentena do Centro de Triagem de Animais Silvestres de Goiânia (Goiás)

Ronny Morais, Cleber Costa, Eliana Bravo, Antônio Santana, Sebastião Félix, Georgia Sant'Ana, Luiz Baptista & Carlos Sant'Ana

Este trabalho teve como objetivo analisar a situação sanitária da quarentena e dos recintos de confinamento das aves do Centro de Triagem de Animais Silvestres (CETAS) de Goiânia. Para cada um dos dois tipos de ambientes (gaiolas e recintos abertos) foram coletadas mensalmente dez amostras de água dos bebedouros e de amostras do chão. Em geral, houve uma maior frequência de *E. coli* e de *Salmonella* sp na água dos bebedouros e nas amostras do chão dos recintos abertos quando comparadas com as gaiolas, o que indica que a sua maior área e maior densidade de indivíduos podem dificultar a limpeza e a desinfecção.

Palavras-chaves: *aves silvestres; microbiota; zoonoses.*

This study aimed to analyze the health conditions in the quarantine sector and enclosures for bird confinement by CETAS – Goiânia. Ten samples of water from drinking troughs and ground were collected monthly in each of the two types of environment (open cages and enclosures). In general, there was an increased frequency of *E. coli* and *Salmonella* spp in the water of drinking troughs and ground from open environments when compared to the cages, indicating that a larger area and higher density of individuals may difficult to clean and disinfect the environments.

Keywords: wild birds; microbiota; zoonotic diseases.

Introdução

O território brasileiro abriga uma das maiores riquezas em avifauna quando comparada com outras regiões do mundo, totalizando mais de 1700 espécies, das quais mais de 10% são consideradas endêmicas, o que torna o país um dos mais importantes em relação a investimentos em conservação¹. Em contrapartida, o país desperta forte interesse dos traficantes de animais silvestres², o que tem contribuído de forma significativa para os altos índices de apreensões obtidas pelos órgãos competentes. Dentre essas apreensões, as aves correspondem a 82% dos casos³, sendo as ordens Passeriformes, Piciformes e Psitaciformes as mais encontradas, devido à grande diversidade de cores, à sua capacidade de imitar sons e ao valor econômico associado, como a venda de couro, penas e ovos^{4, 5, 6}.

Os animais apreendidos são encaminhados aos respectivos Centros de Triagem de Animais Silvestres (CETAS), que respondem pelas informações dos animais recebidos por agentes da fiscalização do IBAMA ou das Polícias Florestais e ainda pelos espécimes provenientes de entrega voluntária. Este órgão é responsável pela guarda desses animais; por seu tratamento clínico; por sua manutenção e por sua destinação final, seja essa uma soltura em áreas de preservação; uma destinação para criadores cadastrados como zoológicos e parques, ou ainda, uma guarda como fiel depositário, feitas por pessoas físicas cadastradas e reconhecidas como idôneas, segundo processos próprios do IBAMA³.

Desde a sua implantação, o CETAS - Goiânia tem recebido um número crescente de espécies advindas do tráfico. Na admissão, estes animais passam por uma triagem e são levados para o setor de quarentena. Após a verificação das condições em que se encontram, os animais são encaminhados aos respectivos recintos³.

A Organização Mundial de Sanidade Animal - OIE preconiza que a Estação de Quarentena seja um local controlado pela autoridade veterinária e que mantenha os animais isolados, sem nenhum contato direto ou indireto com outros animais para evitar a transmissão de agentes patogênicos de importância epidemiológica. Neste período, os animais são submetidos à observação, provas de diagnóstico e tratamento⁷.

A legislação para Zoológicos e Criadouros no Brasil

estabelece a necessidade de executar a quarentena de animais silvestres, porém, não existe protocolo específico para esta finalidade. Neste aspecto, a Sociedade Paulista de Zoológicos, propõe um Programa de Quarentena mínimo a ser executado pelos zoológicos e demais unidades receptoras de animais, destacando que a quarentena deve ser vista como um Programa, visando à preservação da saúde dos animais, funcionários e visitantes de cada instituição.

Para o estabelecimento do programa de quarentena, os itens de maior importância correspondem à identificação do animal; definição do tempo de quarentena para a espécie; protocolos de exames clínicos; protocolo de exames laboratoriais; protocolos de vermifugações e imunizações; destinação dos resíduos sólidos e efluentes e protocolos de medidas sanitárias como vazio sanitário; desinfecção de fômites e equipamentos; escolha dos desinfetantes; controle de pragas e de animais sinantrópicos e criação de barreiras estruturais de desinfecção⁸.

No entanto, nem todos os zoológicos e criadouros possuem locais específicos para realizarem a quarentena ou essa é mantida em local inadequado. Estes fatos são apontados como pontos críticos no processo de isolamento dos animais. Os planos e procedimentos de segurança e saúde animais devem ser elaborados, conforme particularidades regionais e a sua implantação e manutenção requerem disciplina administrativa⁹.

Alguns cuidados com a estrutura física de um criadouro, como quarentena e recintos, são de grande importância para evitar possível transmissão de doenças ao plantel. Estas medidas estão estreitamente relacionadas com a saúde das aves, aliadas às boas práticas de manejo. O setor de quarentena deve ser mantido à certa distância dos viveiros das outras aves já existentes no local e contar com materiais e funcionários exclusivos. Durante a quarentena, é imprescindível a observação diária das aves e a pesquisa de sinais clínicos compatíveis com as afecções. Durante este período, também é realizada a profilaxia que deve ser estabelecida para cada criadouro. Passado o período referido e estando as aves aptas, elas podem ser transferidas para o plantel permanente¹⁰.

O ambiente de um Centro de Triagem de Animais Silvestres continua sendo propício à disseminação de doenças, muitas delas de potencial zoonótico e a

quarentena é imprescindível para impedir a disseminação de agentes patogênicos e de doenças em coleções de espécies selvagens raras e muitas vezes importantes em programas de reprodução¹¹.

Dessa forma, a situação sanitária dos animais, bem como a dos recintos, torna-se um aspecto relevante, pois a forma de captura, o transporte, as condições inadequadas de higiene, a má alimentação e a aglomeração de indivíduos favorecem a contaminação e a dispersão de doenças. Apesar dos esforços dos profissionais do CETAS na manutenção de um rigoroso manejo sanitário, o ambiente em cativeiro continua sendo propício à disseminação de inúmeras enfermidades, muitas delas consideradas como zoonoses^{11,12,13}. Esse aspecto pode ser estendido a outros estabelecimentos que possuem animais silvestres, pois animais em cativeiro mascaram sinais clínicos, mesmo estando infectados com agentes etiológicos, constituindo, desta forma, importantes fontes de infecção¹⁴.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo analisar a situação sanitária do setor de quarentena e dos recintos destinados ao confinamento das aves no CETAS – Goiânia, a fim de compará-los com a literatura vigente.

Metodologia

A presente pesquisa foi realizada no CETAS (16° 35' 51 S e 49° 11' 57" O) localizado às margens da BR 153, entre o bairro Guanabara e o Parque Estadual Altamiro de Moura Pacheco na cidade de Goiânia, Goiás, no período de fevereiro a junho de 2012. Neste período, foi analisada a situação sanitária dos ambientes destinados ao confinamento de aves (araras, periquitos, corujas, gaviões e tucanos) apreendidas pelo CETAS.

Os referidos ambientes foram divididos em duas categorias, recintos abertos e gaiolas. Os recintos abertos localizam-se em uma área externa, possuem dimensões variáveis, o que possibilita a acomodação de um número maior de indivíduos e não apresentam nenhuma forração específica, permitindo o contato direto dos animais com o solo. Já as gaiolas permanecem em uma área restrita, destinada à quarentena dos animais, possuem tamanhos variados, mas em sua maioria abrigam apenas um indivíduo. Todas as gaiolas apresentam a grade de chão, o que evita o contato direto das aves com excretas e restos de comida. Em cada ambiente, foi coletado mensalmente

um total de dez amostras de água e amostras do chão. As amostras de água foram coletadas nos bebedouros dos animais e as amostras do chão foram obtidas diretamente do fundo das gaiolas e do chão dos recintos.

As amostras microbiológicas foram coletadas por meio de *swabs* estéreis e imersos em tubo com 10 mL de solução salina a 0,9% e acondicionados sob refrigeração para o isolamento e identificação de bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella* spp. O material foi encaminhado ao laboratório de análises microbiológicas da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, em Anápolis, Goiás.

As amostras coletadas foram replicadas através da técnica de diluição (10^{-1} e 10^{-2}), totalizando 80 amostras por coleta e distribuídas em tubos de ensaio, contendo solução salina. Para detecção presuntiva de *E. coli* e *Salmonella* spp, 1 mL da suspensão foi inoculada em placas de petri, contendo respectivamente ágar MacConkey e ágar Verde Brilhante e incubadas a 35°C por 24 horas. Na identificação preliminar, as colônias típicas de *E. coli*, apresentaram coloração púrpura e foram inoculadas em placas de EMB (MERCK, Germany) e incubadas a 35°C por 24 horas. Após este período, foram feitas as contagens das colônias típicas, utilizando-se o aparelho contador de colônias¹⁵.

As colônias típicas de *Salmonella* spp apresentaram coloração de marrom a preta e foram inoculadas com o auxílio de alça de platina em tubos contendo Agar TSI (MERCK, Germany) e incubadas a 35°C por 24 horas. A reação positiva típica de *Salmonella* spp, neste meio, é uma superfície alcalina (vermelha) e fundo ácido (amarelo) com ou sem produção de H₂S (escurecimento do ágar). Uma alíquota do conteúdo dos tubos de ensaio positivos foi transferida para as placas de petri, contendo Agar EMB e levadas à estufa por 24 horas a 35°C. Foram feitas as contagens das colônias típicas, utilizando-se o aparelho contador de colônias^{16,15}.

A análise estatística para comparar os valores das unidades formadoras de colônias (UFC) dos respectivos microrganismos entre o período em estudo foi realizada pelo teste de ANOVA de medidas repetidas. Para execução do cálculo estatístico foi utilizado o software STATISTICA ® versão 7.0 (Statsoft, Inc). Antes das análises, os dados foram logaritimizados para estabilizar as variâncias e o nível de significância assumido foi de $\alpha = 0,05$.

A pesquisa foi autorizada pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Renováveis como parte integrante do projeto ASAS em parceria com a Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange.

Resultados e Discussão

A detecção presuntiva de *E. coli* presente na água (dos recintos em área aberta e gaiolas), no período em estudo, apresentou maior variação no mês de junho. Houve presença maior de *E. coli* na água dos recintos em área aberta quando comparadas com as gaiolas, exceto no mês de junho em que a presença de *E. coli* nas gaiolas superou os valores obtidos para os recintos (Figura 1). Já a detecção presuntiva de *E. coli* presente nas amostras do chão (dos recintos de área aberta e gaiolas) no período em estudo apresentou maior variação nos meses de fevereiro, março e junho. Houve presença maior de *E. coli* nos recintos abertos quando comparadas com as gaiolas (Figura 2).

A detecção presuntiva de *Salmonella sp* presente na água, por sua vez, apresentou maior variação no mês de abril. Houve presença maior de *Salmonella sp* na água dos recintos localizados em áreas abertas, quando comparados com as gaiolas, exceto nos meses de abril e maio, em que esta variação foi maior para as gaiolas (Figura 3).

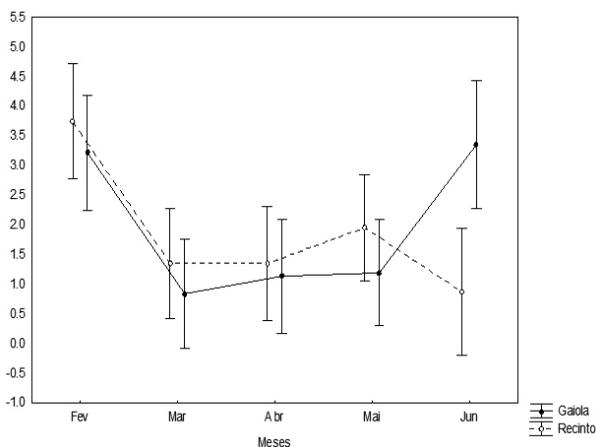


Figura 1. Distribuição mensal de *E. coli* na água nos dois tipos de ambientes (gaiolas e recintos abertos).

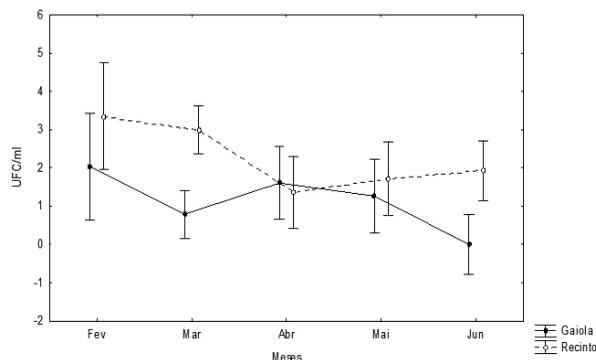


Figura 2. Distribuição mensal de *E. coli* no chão dos dois tipos de ambientes (gaiolas e recintos abertos).

Já a detecção presuntiva de *Salmonella spp* presente nas amostras do chão (dos recintos abertos e gaiolas) apresentou maior variação nos meses de fevereiro, março, abril e junho. Da mesma maneira como ocorreu com *E. coli*, houve presença maior de *Salmonella spp* no chão dos recintos abertos, quando comparados com as gaiolas, embora no mês de maio, ambos os locais tenham apresentado aproximadamente os mesmos valores (Figura 4).

As bactérias do gênero *Salmonella sp* e *E. coli* são frequentemente encontradas colonizando a microbiota de aves silvestres e geralmente estão associadas a doenças intestinais ou quadros de septicemia, mas sua infestação deve-se aos processos que possam provocar um desequilíbrio na microbiota destas aves, como estresse decorrente do aprisionamento; uso indiscriminado de antibióticos; alterações na dieta ou problemas advindos do manejo ambiental^{17,18,19,20,21}. Desta forma, mesmo que a bactéria esteja presente, as manifestações clínicas da enfermidade só aparecerão em situações específicas.

Na transmissão horizontal, as aves se infectam por via oral e tem sido grande a especulação de que seu alimento atue como importante veículo de contaminação. As rações e suas matérias-primas, principalmente, as de origem animal, apresentam altas taxas de contaminação por *Salmonella sp*²². Dependendo da dieta da ave, esta pode ser alimentada com hortifrutigranjeiros (mamão,

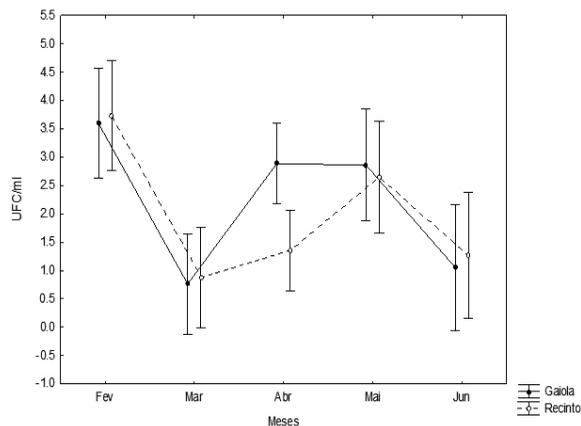


Figura 3. Distribuição mensal de *Salmonella* sp na água nos dois tipos de ambientes (gaiolas e recintos abertos).

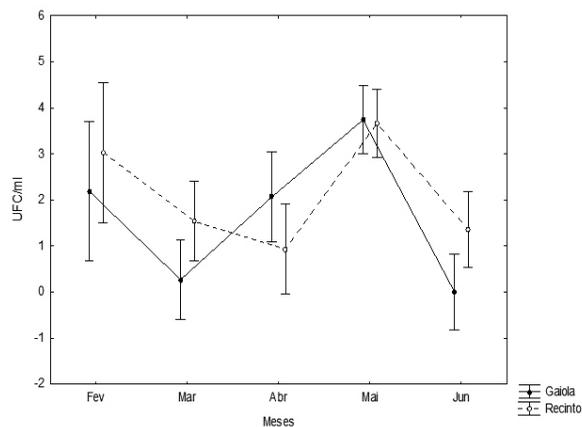


Figura 4. Distribuição mensal de *Salmonella* sp no chão dos dois tipos de ambientes (gaiolas e recintos abertos).

banana, maçã, laranja, jiló, melancia etc.) sementes (alpiste, painço, girassol etc) ou ração comercial própria para a espécie (principalmente psitacídeos e ranfastídeos). Portanto, deve haver um controle rigoroso em relação à procedência destes alimentos, bem como do seu manuseio pelos tratadores. Além disso, a contaminação do ambiente através da eliminação das excretas e por via aerógena tem sido um fator preponderante no processo²³.

De acordo com Wierup e Häggblom²⁴, procedimentos efetivos de Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle (APPCC) devem ser implantados, baseados no controle e em ações corretivas para a redução da contaminação alimentar por *Salmonella* spp. Esses procedimentos devem ser utilizados no CETAS, já que se diagnosticou infecção por *Salmonella* spp e pelo fato desse patógeno ser transmitido por alimentos contaminados^{25,26}.

A adoção de boas práticas, quando monitoradas, pode ser economicamente viável para reduzir a presença e/ou a circulação de microrganismos nos setores de manipulação e preparo de alimentos, em abrigos de animais, bem como oferecer condições para redução dos gastos com diagnóstico, tratamento e agravos à saúde animal. Dessa forma, a higienização de frutas e verduras, a aquisição de produtos de origem animal de boa qualidade e inspecionados são medidas importantes para o controle de patógenos de veiculação alimentar, como é o caso da *Salmonella* spp²⁷.

Um aspecto importante a ser considerado é que os animais de vida livre são soltos imediatamente após o resgate e aqueles que necessitam de um período de reabilitação, como os passeriformes, permanecem de 4 a 6 meses em cativeiro. Já os psitacídeos, ranfastídeos e rapinantes permanecem por períodos de 12 a 18 meses, em média.

Para o controle sanitário dos recintos contra os ectoparasitas e ovos e larvas de endoparasitas, não é realizado um vazio sanitário, o que dificulta a remoção mecânica de sujidades. Portanto, a limpeza destes locais é realizada mesmo com a presença dos animais. As gaiolas presentes na área de quarentena passam por um processo de limpeza diária para a retirada de restos de comida e excretas dos animais. Já a desinfecção é feita esporadicamente, de preferência após a retirada do animal da gaiola e, para tanto, é utilizado o hipoclorito de sódio. Este procedimento é corroborado pelo trabalho de Moraes²⁸ que, após verificar a eficácia na utilização de diversos produtos saneantes, como álcool etílico a 70 %, monopersulfato e hipoclorito de sódio na desinfecção de um ambiente de quarentena, constatou que este último apresentou os melhores índices gerais de desempenho.

A limpeza prévia, realizada com água, sabão e ação mecânica, potencializa as ações dos desinfetantes, por permitir uma redução considerável dos microrganismos presentes, além de eliminar completamente a matéria

orgânica presente no material contaminado^{29,30}. Estima-se que esses microrganismos possam permanecer por um longo período em um local, mesmo sem a presença de animais, caso as condições sejam favoráveis para o seu crescimento. Além disso, essas podem ser disseminadas por vetores, como roedores ou pequenos insetos. Portanto, a limpeza; a desinfecção ambiental; o vazio sanitário e o combate de vetores são ações importantes na prevenção e controle da contaminação^{31,32,20}.

As aves infectadas por *Salmonella sp* podem excretar a bactéria por longos períodos, variando de semanas a meses. O confinamento de aves em gaiolas ou outro recinto, sob efeito de elevada densidade populacional, pode resultar em ciclos de salmonelose pela disseminação da bactéria através de seus excretas. Assim, ambientes com alta umidade podem proporcionar uma situação favorável à disseminação da doença³³.

O curso da doença nas aves depende do número de microrganismos, do sorotipo, da idade, da espécie e das condições em que se encontra o hospedeiro. Normalmente, aves jovens são os membros mais afetados, ocorrendo alta taxa de mortalidade nesta fase. As Aves de vida livre podem ser portadoras assintomáticas e atuarem como reservatório para aviários, bem como aves que sobreviveram a um surto. Neste sentido, a maior preocupação é se elas podem servir de reservatórios para sorotipos de bactérias exóticas, o que poderia causar surtos devastadores^{34,35}.

Portanto, aves destinadas a programas de soltura ou reintrodução devem passar por um processo de acompanhamento rigoroso através de análises clínicas. Entretanto, os exames clínicos, diversas vezes, são realizados apenas quando as aves apresentam sinais clínicos ou quando já saíram da quarentena e estão sendo preparadas para a soltura. Isto se deve ao fato de que muitas instituições não possuem contratos para a realização periódica de exames e a frequência e o tipo de exame podem ser alterados ao longo dos anos, tornando-se incipientes. Estima-se que há uma realização de exames semestral para identificação de *E. coli* e *Salmonella sp*. Associa-se a esta avaliação uma análise dos locais em que estes animais habitam até o momento da soltura, na tentativa de garantir maior qualidade e eficiência no controle dos patógenos^{36,37}.

Alguns autores relatam a presença de *E. coli* em

aves silvestres no ambiente natural, apontando para a possibilidade da fonte da infecção estar presente nos ninhos, pois estes acumulam geralmente excretas e matéria orgânica, além de serem utilizados por espécies oportunistas, favorecendo a contaminação³⁸. Este trabalho corrobora os resultados obtidos em que se observa uma maior incidência de bactérias nos recintos abertos em relação às gaiolas, pois estas passam por um processo de limpeza e desinfecção periódica para evitar o acúmulo de resíduos como excretas, água, restos de alimento e penas. Por serem menores e acomodarem apenas um indivíduo, a limpeza das gaiolas torna-se mais viável. Os recintos abertos possuem maior área e são destinados a uma densidade maior de indivíduos, o que dificulta sua limpeza e desinfecção, pois nem sempre é possível fazer o manejo adequado das espécies.

Um fator importante que pode ser um dos condicionantes para a difusão dos microrganismos entre os indivíduos é a translocação de um hospedeiro infectado a um novo local em que há hospedeiros suscetíveis. Como no CETAS ocorre uma alta demanda de indivíduos, oriundos das apreensões, a entrada de um novo indivíduo portador no grupo pode ser um veículo de contaminação, já que na quarentena, os animais não são submetidos a exames clínicos regulares.

Considerações Finais

O conhecimento sobre a microbiota de aves silvestres no Brasil ainda é incipiente, mas se sabe que elas podem abrigar um importante grupo de patógenos de interesse zoonótico, o que as torna um grupo de relevante interesse para a saúde pública³⁰. A investigação da diversidade de microrganismos pertencente à microbiota destas espécies é uma importante ferramenta na elucidação da etiologia das doenças e serve como aporte para fomentar discussões e prover medidas de controle e prevenção de infecções^{39,21}.

Desta forma, há uma necessidade no investimento de ações voltadas para o manejo adequado destas espécies, bem como no controle sanitário dos respectivos locais destinados à sua acomodação até a eventual soltura. As medidas de controle de infecção devem seguir um padrão rigoroso para garantir os padrões sanitários adequados, visando à melhoria da qualidade de vida destes indivíduos.

De acordo com Moraes²⁸, a contagem de bactérias

heterotróficas pode ser considerada como a forma mais rápida e fácil de verificar a eficácia da higienização e desinfecção em locais destinados à quarentena. Este método é de baixo custo, de resultados rápidos (48 horas), o que o torna elegível como parâmetro para a verificação de possíveis falhas no processo. Desta forma, o presente trabalho corrobora a metodologia utilizada para detecção de microorganismos presentes nos ambientes em estudo. Vale ressaltar que a obtenção de parâmetros permite auxiliar na tomada de decisão e possibilitar possíveis correções de procedimentos de higienização e desinfecção, antes que possa ocorrer um comprometimento do processo de isolamento do setor de quarentena.

Agradecimentos

Ao CETAS-Goiânia pelo apoio técnico, logístico e pela disponibilização de dados para a execução do trabalho. À Superintendência Estadual do IBAMA em Goiás pelo financiamento do projeto ASAS. Ao SENAI-GO pelo apoio técnico e logístico. Aos alunos e técnicos da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange pelo apoio técnico prestado. À Nélia Marinho de Sousa Barreto, diretora em saúde da Prefeitura Municipal de Anápolis pelo apoio ao trabalho.

Referências

1. Barbosa, J. A. A.; Nóbrega, V. A.; Alves, R. R. N. *Rev. Biol. Ciênc. Terra* **2012**, 10, 39.
2. RENTAS. Relatório nacional sobre o tráfico de fauna silvestre. Rede Nacional de Combate ao Tráfico de Animais Silvestres, Brasília, **2002**.
3. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA. Campanha Nacional de Proteção à Fauna Silvestre – Relatório Semestral. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br>. Acessado em abril de **2013**.
4. Pagano, I. S. A.; Sousa, A. E. B. A.; Wagner, P. G. C.; Ramos, R. T. C. *Ornithologia* **2009**, 3, 132.
5. Marinho, M.; Táparo, C. V.; Silva, B. G.; Tencate, L. N.; Perri, S. H. V. *Veterinária e Zootecnia* **2010**, 17, 288.
6. Bezerra, D. M. M.; Araújo, H. F. P.; Alves, R. R. N. *Tropical Conservation Science* **2012**, 5, 50.
7. Organização Mundial De Sanidade Animal. Puestos fronterizos y estaciones de cuarentena en el país importador. Cap. 5.6. Código Sanitário para los Animales Terrestres. **2008**.
8. Sociedade Paulista De Zoológicos. Programa de quarentena. Disponível em: < <http://www.spzoo.org.br/quarentena.htm>>. Acessado em maio de **2013**.
9. Cubas, Z. S. *Ciência Veterinária Tropical* **2008**, 11, 174.
10. Allgayer, M. C.; Cziulik, M. *Rev. Bras. Reprod. Animal* **2007**, 3, 344.
11. Silva, J. C.; Corrêa, S. H. R. Manejo Sanitário e Biossegurança. Em *Tratado de Animais Selvagens Medicina Veterinária*. Cubas, Z. S.; Silva, J. C. R.; Catão-Dias, J. L. I. ed., Roca: São Paulo, **2007**.
12. Schloegel, L. M.; Daszak, P.; Naya, A. *Natureza & Conservação* **2005**, 3, 29.
13. Kelly, T. R.; Hawkins, M. G.; Sandrock, C. E.; Boyce, W. M. *Journal of Avian Medicine and Surgery* **2008**, 22, 1.
14. Cubas, Z. S. *Off. Int. Epizoot. Sci. Tech. Rev.* **1996**, 15, 267.
15. Filho, G. N. S.; Oliveira, V. L. *Microbiologia: manual de aulas práticas*. 2 ed., UFSC: Florianópolis, **2007**.
16. Silva, N.; Junqueira, V. C. A.; Silveira, N. A. S. *Manual de Métodos de Análise Microbiológica de Alimentos*. Varela: São Paulo, **2001**.
17. Mattes, B. R., Consiglio, S. de A. S.; de Almeida, B. Z.; Guido, M. C.; Orsi, R. B.; da Silva, R. M.; Costa, A.; Ferreira, A. J. P.; Knöbl, T. *Arq. Inst. Biol.* **2005**, 2, 13.
18. Aguilar, R. F.; Hernández, S. M.; Hernández, S. J. Em *Atlas de medicina, terapêutica e patologia de animais exóticos*. Interbook: São Caetano do Sul, **2006**.
19. Marietto-Gonçalves, G. A.; Lima, E. T., Sequeira, J. L., Andreatti-Filho, R. L. *Revista Brasileira de Saúde Produção Animal* **2007**, 1, 56.
20. Godoy, S.N. Em *Tratado de animais selvagens – medicina veterinária*. Roca: São Paulo, **2007**.
21. Fraga, M. E.; Medeiros, M. E. S.; Neves, D. M. *Rev. Bras. Med. Vet.* **2011**, 33, 68.
22. Andreatti-Filho, R. L. *Rev. Educ. Contin. (CRMV-SP)* **2001**, 4, 90.
23. Rupley, A. E. *Manual of avian practice*. Elsevier: Health Sciences Division, **1997**.
24. Wierup, M.; Haggblom, P. *Acta Veterinaria Scandinavica* **2010**, 15, 1.
25. Weir, E.; Doré, K.; Currie, A. *Canadian Med. Assoc. or its Licensors* **2004**, 2, 127.
26. Miller, T.; Prager, R.; Rabsh, W.; Fehlhaber, K.; Voss, M. *Lohmann Information Cuxhaven* **2010**, 2, 27.
27. Ballian, S. C.; Telles, E. O.; Gomes, M. S.; Azevedo, V. L.; Sanchez, A. S.; Souza, O. B.; Grespan, A.; Ferreira, A. J. P.; Pinheiro, S. R. *Veterinária e Zootecnia (Botucatu)* **2006**, 2, 208.

28. Moraes, W. Análise de crescimento bacteriano em um quarentenário de psitacídeos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, **2011**.
29. Souza, A. C. S.; Pereira, M. S.; Rodrigues, M. A. V. *Rev. Latino-amer. Enferm.* **1998**, 3, 95.
30. Ikuno, A. A.; Gama, N. M. S. O.; Gustalli, E. A. L.; Guimarães, M. B.; Ferreira, V. C. A. *Anais 35º Cong. Bras. de Med. Vet.*, **2008**.
31. Riemann, H; Kass, P; Cliver, D. *Science* **2000**, 287, 1754.
32. Rabsch, W; Tschape, H; Baumler, A. J. *Microbes and Infection* **2001**, 3, 237.
33. Friend, M. *Em Field manual of wildlife diseases*. Friend, M.; Frason, C. *Biological Resources Division: Washington*, **1999**.
34. Gerlach, H. *Bacteria. Em Avian medicine: principles and application*. Ritchie, B. W.; Harrison, G. J.; Harrison, L. B. *Wingers: Florida*, **1994**.
35. Weill, F. X. *Revue Francophone des Laboratoires* **2008**, 400, 37.
36. Franco, B. D. G. M.; *Microbiologia dos Alimentos*. Atheneu: São Paulo, **2002**.
37. Silva, J. *Associação Brasileira de Veterinários de Animais Selvagens*, **2004**.
38. Bangert, R. L.; Cho, B. R.; Widders, P. R.; Ehlers, M. N. *Avian Diseases* **1988**, 32, 46.
39. Allgayer, M. C.; Oliveira, S. J.; Mottin, V. D.; Loiko, M.,R.; Abilleira, F.; Guedes, N. M. R.; Passos, D.,T.; Weimer, T. A. *Ciência Rural* **2009**, 39, 2542.

Ronny Morais¹, Cleber Costa², Eliana Bravo², Antônio Santana², Sebastião Félix², Georgia Sant'Ana^{2,3}, Luiz Baptista³ & Carlos Sant'Ana^{4,*}

¹Secretaria de Saúde de Anápolis, Vigilância Sanitária, Anápolis-GO.

²Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, Anápolis-GO.

³Jardim Botânico de Goiânia-GO, Agência Municipal do Meio Ambiente (AMMA).

⁴Instituto de Estudos Socioambientais (IESA), Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, Cx. Postal 131, 74001-970, Goiânia-GO, Brasil.

*e-mail: cersantana@gmail.com

Bioprodutos a partir de Resíduos da Produção de Cápsulas Derivadas de Gelatina Bovina

A inovação tecnológica é a introdução de um novo produto ou processo 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, Desenvolvimento e Inovação (PD&I); (2) a aquisição externa de PD&I 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 Arranjos Produtivos Locais (APL) de algum segmento produtivo, e para a sociedade e suas entidades privadas e públicas. As atividades de PD&I englobam a pesquisa em ciências básica e aplicada, visando obter aplicações inovadoras, a instalação de novos processos, sistemas e serviços, e ainda a melhora substancial do que já existe ou está instalado.

A obtenção de um material polimérico biodegradável, sem conservantes e oxidantes, podendo se decompor facilmente na natureza pela ação de micro-organismos, sem agredir o meio ambiente, é fundamental para melhor destinação dos resíduos da produção de cápsulas derivadas de gelatina. Com esse material, serão feitos estudos, com intuito de obter um biofilme que será desenvolvido para concorrer com os filmes sintéticos e outros produtos plásticos, derivados do petróleo que, pela sua não degradação, comprometem a natureza e avolumam-se em terrenos, lixões e mananciais. Para desenvolvimento deste trabalho, utilizando os descartes de produção, gerados na confecção de cápsulas de produto medicamentoso, à base de colágeno, proveniente do couro bovino, é necessária a realização de pesquisa

com intuito de desenvolver formulações de biofilmes que tenham como matéria-prima principal estes resíduos. O material residual das cápsulas receberá aditivos, como: plastificantes, lubrificantes e cargas de reforço, que tornarão este material um plástico biodegradável com características químicas, físicas e físico-químicas, semelhantes às dos plásticos sintéticos, derivados do petróleo e que sejam adequadas para produção de um filme. Com os resultados obtidos, concluem-se quais seriam potenciais produtos confeccionados a partir do biofilme feito, como exemplo, as sacolas plásticas, usadas em grande volume no comércio varejista.

A inovação objetivada é a descoberta de um biofilme que, por meio de processos tecnologicamente desenvolvidos e criados a partir de análises laboratoriais químicas, físicas e físico-químicas, permitirá à empresa gestora do projeto desenvolver processos produtivos otimizados, com vistas a ganhos de produtividade e competitividade. Define-se como mercado potencial todo o segmento produtor/distribuidor de filmes plásticos com fins de transformação em subprodutos derivados do biofilme.

O projeto proposto tem o caráter de apresentar um produto inovador no mercado nacional de filmes plásticos, criado a partir da transformação de resíduos derivados da cápsula para medicamento farmacêutico. Esta cápsula é produzida pela empresa parceira neste projeto, Gênix Indústria Farmacêutica Ltda., estabelecida em Anápolis, especificamente, além de outra indústria concorrente instalada em São Paulo. Ambas convivem com o problema de armazenagem de grande estoque de resíduos e rejeitos deste

produto, pela sua característica de agressividade ao meio ambiente. Trata-se de um produto derivado de gelatina bovina, portanto, orgânico. Contudo, no processo produtivo, são agregados corantes de tonalidades diversas, o que impede seu descarte no meio ambiente. Pretende-se desenvolver estudos e análises tecnológicas e laboratoriais neste processo com vistas à transformação dos resíduos de cápsulas em polímero biodegradável para uso e consumo no mercado, em substituição aos produtos similares, derivados petróleo, que são poluentes do meio ambiente. Pesquisas técnico-científicas realizadas em fontes confiáveis atestam a inexistência do produto ou de existência de patentes nos principais órgãos de registros no país e no exterior. Além de seu caráter inovador, o projeto criará oportunidades de geração de emprego e renda, bem como permitir aumento continuado do faturamento e lucro da empresa Gênix. O estoque significativo desses insumos, armazenados, por não poderem ser descartados no meio ambiente, quer sejam despejados ou incinerados, transformar-se-ão em uma nova fonte de renda para a empresa.

DESAFIOS TECNOLÓGICOS

O biofilme ou filme biodegradável concorre com o filme sintético e outros produtos plásticos, derivados do petróleo que, pela sua não degradação, comprometem a natureza e avolumam-se em terrenos, lixões e mananciais. Os micro-organismos presentes na água e/ou solos não reconhecem as moléculas de cadeias carbônicas, presentes nos produtos não biodegradáveis. Trata-se, portanto, de um produto orgânico tecnologicamente transformado para ser aproveitado. Para desenvolvimento deste trabalho, utilizando os descarte de produção, gerados na confecção de cápsulas de produtos medicamentosos à base de colágeno, provenientes de couro bovino, é necessária a realização de pesquisa para desenvolver formulações de biofilmes que tenham como matéria-prima principal estes resíduos. O material residual das cápsulas receberá aditivos como: plastificantes, lubrificantes e cargas de reforço, que tornará este material um plástico biodegradável com características químicas, físicas e físico-químicas semelhantes as dos plásticos sintéticos derivados do petróleo e que sejam adequadas para produção de um filme.

Atualmente, esses resíduos e rejeitos de cápsulas não podem ser descartados na natureza, seja aterrando, incinerando ou depositando em mananciais. Por isso, a empresa armazena todo resíduo gerado sem nenhum ganho, apenas prejuízo econômico e ambiental. Seu principal concorrente será a indústria de plásticos, que há mais de 40 anos, fabrica produtos diversos, derivados de resinas sintéticas, originadas do petróleo, com grande poder de durabilidade quando descartados na natureza. Já há décadas, o uso de polímeros derivados do petróleo produto fóssil e altamente agressivo ao meio ambiente, assim como seus subprodutos e derivados, são consumidos de forma acentuada na sociedade. Notadamente, os derivados de policloreto de vinila (PVC), polietileno (PE), poliestireno (PS) e polipropileno (PP), entre outros, são matéria prima largamente usada na fabricação de filmes e embalagens plásticas, em geral.

A cristalografia de Raios X, uma metodologia de determinação estrutural, baseada no fenômeno de difração, possibilita o conhecimento da distribuição espacial dos átomos para uma molécula, desde que se apresente no estado cristalino. Neste aspecto, o seu uso se permite o entendimento do experimento de fenda única para a localização de máximos e mínimos, a interpretação do padrão de difração gerado por sólidos cristalinos e a descoberta de estruturas químicas. Durante o processo de interação, a matéria pode espalhar a radiação incidente. Um tipo de espalhamento que é usado para análise cristalográfica são os gerados por raios X, quando interagem com uma distribuição particular da densidade eletrônica de um dado cristal, cuja dimensão de onda e as distâncias interatômicas são semelhantes. A difração para um cristal é um processo complexo e a interação dos Raios X com a matéria cristalina é normalmente descrita pelo entendimento de dois efeitos: espalhamento e interferência. Os resultados da interferência da radiação espalhada são utilizados para se obter o mapa de densidade eletrônica da estrutura que difratou os Raios X. Num passo inicial, determina-se a localização de regiões de interferência construtiva. De posse desse atributo, faz-se análise do espalhamento em diferentes casos, nos quais, para um arranjo molecular dito amorfo, o resultado da interferência apresentará irregularidade, não sendo totalmente destrutiva nem

totalmente construtiva, ao passo que, para a disposição cristalina, obtém-se um padrão de difração regular, em decorrência da interferência das ondas espalhadas que se reforçaram em localizações específicas e em direções apropriadas, obedecendo a uma regularidade.

Os dados do experimento de difração de Raios X consistem apenas nas intensidades e nas posições das reflexões difratadas, a partir das quais se pode obter a amplitude dos fatores de estrutura e, a partir destes, a estrutura molecular e cristalina. No entanto, toda informação relacionada à fase dos fatores de estrutura é perdida durante o experimento, o que impossibilita a determinação analítica da estrutura, a partir das intensidades medidas. Dessa forma, a metodologia cristalográfica consiste em desenvolver fatores de estrutura para cada reflexão coletada e, assim, construir a densidade eletrônica para o cristal. Isso é possível, devido ao fato de $\rho(x,y,z)$ ser a transformada de Fourier do fator de estrutura, relação dada por:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (1)$$

Uma vez que essas informações sejam obtidas e as posições dos átomos precisamente conhecidas, determinam-se as distâncias interatômicas, os ângulos de ligação, as conformações, a planaridade da molécula, dentre outras características. No presente contexto, propõe-se obter a estrutura da chalcona usando o método cristalográfico, determinando a orientação e a distribuição da geometria deste composto.

IMPACTOS

É interesse da empresa, com resultados esperados, alimentar a elaboração de projeto de viabilidade econômico-financeiro para instalação de uma unidade industrial para produção deste produto inovador, inexistente em qualquer parte do mundo. Portanto, este novo produto, mostra-se viável economicamente devido:

1. Ao baixo custo do principal insumo (resíduos e fragmentos de cápsulas gelatinosas);
2. À diminuição dos custos para armazenagem desses resíduos, gerados na produção, e também uma nova alternativa para as embalagens ecologicamente corretas.
3. À empresa parceira e mentora do projeto que poderá descartar corretamente seu estoque de rejeito, atualmente estimado em mais de 150 toneladas;
4. À possibilidade de incrementar sua lucratividade, a partir da venda dos resíduos de cápsulas;
5. À possibilidade de fomentar a geração de emprego e renda com a criação de uma nova unidade industrial, quer seja diretamente, quer seja via capital terceirizado e
6. À ampliação de oportunidades de empregos qualificados.

O projeto proporcionará a redução do descarte direto de resíduos orgânicos no meio ambiente, evitando o impacto destes materiais no solo, ar e água diminuindo a interferência a fauna e flora e conseqüentemente melhorando a qualidade de vida das pessoas, tanto em Anápolis, como em outras cidades de Goiás. Outro ponto importante a ser mencionado é quanto ao desenvolvimento de um polímero biodegradável que poderá substituir os polímeros tradicionais derivados de petróleo.

Hamilton Napolitano*, Fernando Afonso, Valter Carvalho & Ivan Teixeira

Pesquisadores que atuam em projeto de desenvolvimento de bioprodutos

*E-mail: hnapolitano@pq.cnpq.br

Instruções para Envio de Artigos para a Revista Processos Químicos

Prezado(a) autor(a),

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

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

► As figuras (gráficos, esquemas, etc.) deverão ter qualidade gráfica adequada (usar somente fundo branco).

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

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

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

► Espaço duplo entre linhas;

► Fonte: *Times New Roman* 12;

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

Grandes projetos começam aqui.

FLÁVIA GOMES

EMPRESÁRIA CRIADORA
DA PRIMEIRA BICICLETA
COM AIRBAG



Chegou o Edital SENAI Sesi de Inovação.
Projetos que prometem mudar a indústria brasileira.

Edital SENAI Sesi de Inovação. O futuro com hora para chegar.

Inscreva-se:
www.editaldeinovacao.com.br

APOIO:



Ministério da
Ciência e Tecnologia



REALIZAÇÃO:

