

REVISTA **Processos Químicos**

Revista Científica da Faculdade de  
Tecnologia SENAI Roberto Mange

Ano 8  
n° 15  
Jan/Jun  
2014

[www.rpqsenai.org.br](http://www.rpqsenai.org.br)

# Hidroformilação na Catálise Homogênea





ISSN 1981-8521

REVISTA **Processos**  
**Químicos**

Revista Científica da Faculdade de  
Tecnologia SENAI Roberto Mange



Goiânia, v.8, n.15, ano 8, jan/jun 2014.

**Pedro Alves de Oliveira**

Presidente do Conselho Regional do SENAI

**Paulo Vargas**

Diretor Regional do SENAI

**Ivone Maria Elias Moreyra**

Diretora 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

Kleber Carlos Mundim

Manoel Pereira da Costa

Maria Assima Bittar Gonçalves

Roberta Signini

Solemar Silva Oliveira

Valeter Henrique Carvalho Silva

---

Revista Processos Químicos / SENAI.

Departamento Regional de Goiás - v.8,  
n.15 (jan/jun 2014). Goiânia: SENAI/  
DR. Gerência de Educação Profissional /  
Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto  
Mange, 2014.  
v.: il.

Semestral

Núcleo de Material Didático da Gerência  
de Educação Profissional do SENAI/DR/GO  
Capa e Diagramação: Juliano Rodrigues  
Revisão Linguística: Fernanda Marques

ISSN 1981-8521

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

I. SENAI. Departamento Regional de  
Goiás

CDD - 540

---

Tiragem: 1.500 exemplares

**Faculdade de Tecnologia  
SENAI Roberto Mange**

Av. Engenheiro Roberto Mange, nº 239  
Bairro Jundiá - CEP 75113-630 - Anápolis-GO  
Fone: (62) 3902-6200 - Fax: (62) 3902-6226  
e-mail: [revistapq.senai@sistemafieg.org.br](mailto:revistapq.senai@sistemafieg.org.br)

## ARTIGOS CONVIDADOS

- 09 *Hidroformilação: um Marco Histórico na Catálise Homogênea*  
Lucas D. Dias, Artur R. Abreu, Gilberto L. B. de Aquino & Mariette M. Pereira
- 21 *Cálculo das Constantes Espectroscópicas e Espectro Rovibracional da Molécula de Cl<sub>2</sub> em Diferentes Estados Eletrônicos*  
Daniel F. S. Machado, Thiago O. Lopes, Alan R. Baggio, Valter H. C. Silva & Heibbe C. B. de Oliveira

## ARTIGOS GERAIS

- 27 *Extração de Oleresina de Cúrcuma Utilizando Extrator Super Acelerado*  
Pedro P. P. Lúcio, Maria A. B. Gonçalves, Celso J. Moura, Anna Paula M. Santos & Reinaldo G. Nogueira
- 31 *Síntese de Derivados Pirazolidínicos e Avaliação da Atividade Antibacteriana*  
Lucas D. Dias, Thiago R. Freitas, Andreza S. Figueredo, Diorgenes P. Santana, Plínio L. F. Naves, Gilberto L. B. de Aquino, Luciano M. Lião
- 39 *Estudos de Viabilidade Econômica da Utilização dos Óleos e Gorduras Residuais para Produção de Biodiesel no Brasil.*  
Rubia P. L. Camargo & Cláudia Regina R. Carvalho
- 49 *O Estudo de Estabilidade do Processo da Eletropolimerização de Pirróis N-Substituídos*  
Volodymyr V. Tkach, Vasyl V. Nechyporuk & Petró I. Yagodynets
- 57 *Avaliação da Capacidade de Adsorção de Oxiânions de Cromo (VI) em Quitosana*  
Jean Rodrigues de Sousa & Roberta Signini

## RESUMOS ESTENDIDOS

63

*Avaliação de Crescimento Vegetativo, da Morfologia Floral e da Entomofauna Visitante em Crambe Abyssinica Hochst*  
Marcelo R. Zucchi, Jovan M. Rios, Wander G. de Souza & Ediney A. Dias

## OPINIÃO

69

*Gestão de Projetos de Inovação Tecnológica: uma Nova Abordagem para Aumentar a Participação dos Stakeholders*  
Mateus S. Freitas, Jefferson O. Gomes

75

*A FATEC SENAI Roberto Mange Frente ao Planejamento Estratégico e Educação Superior*  
Wilson de Paula e Silva

# Apresentação

A inovação tecnológica inclui a apropriação de um novo produto ou processo pelo mercado. Ela compreende, também, as atividades internas e externas de pesquisa e desenvolvimento, e a apropriação desse conhecimento específico pelo setor produtivo. Pode ser vista ainda como sinônimo de geração de riqueza, especialmente, para os segmentos produtivos. Contudo, cabe destacar que a inovação não exclui uma relação de busca com o conhecimento consolidado e não se dá fora da compreensão e da construção do estado da arte do conhecimento específico. Não se chega à inovação sem elementos essenciais como a sensibilidade, a criatividade, a imaginação, a competência acadêmica, a visão de mercado, entre outros. Inserida nesse compromisso com a inovação e o Desenvolvimento Tecnológico, a Revista Processos Químicos (RPQ) lança seu décimo quinto volume com artigos gravitando em torno de temas como (1) Hidroformilação, (2) Constantes Espectroscópicas e Espectro Rovibracional de Moléculas, e (3) Gestão de projetos de inovação tecnológica.

Nesse décimo quinto volume da RPQ, são abordados, na secção Artigos Gerais, temas como (1) óleos e gorduras residuais para produção de biodiesel, (2) estabilidade do processo da eletropolimerização, (3) capacidade de adsorção de oxianions de cromo em Quitosana, entre outros. Todos os temas fortemente comprometidos com a inovação tecnológica. Ao longo da leitura desse volume, o leitor encontrará textos científicos, mas com forte comprometimento do setor produtivo, e poderá compreender uma máxima da inovação tecnológica: a pesquisa tecnológica não prescinde da pesquisa básica, mas deriva desta a partir de um compromisso do pesquisador com as demandas do setor produtivo.

**Hamilton B. Napolitano**

Editor da Revista Processos Químicos



# Hidroformilação: um Marco Histórico na Catálise Homogênea

Lucas D. Dias, Artur R. Abreu, Gilberto L. B. de Aquino & Mariette M. Pereira

A reação de hidroformilação descoberta em 1938, por Otto-Roelen consiste na adição de monóxido de carbono e hidrogênio a olefinas para formar o correspondente aldeído, em um processo catalisado por diferentes complexos metálicos. Os primeiros catalisadores eram baseados em complexos de cobalto, os quais mais tarde foram substituídos por complexos de ródio com trifenilfosfina. O uso de ligantes quirais que induzem elevada regio-, quimio e mesmo enantiosseletividade e a utilização de meios não convencionais tem gerado um grande impacto na utilização desta reação na preparação de intermediários para a química fina.

**Palavras chave:** *hidroformilação; catálise homogênea; catalisador.*

The hydroformylation reaction discovery in 1938 by Otto-Roelen is the addition of carbon monoxide and hydrogen to olefins to form the corresponding aldehyde in a different metal complex catalyzed process. The first catalysts were based on cobalt complexes, which were later replaced by rhodium complexes with triphenylphosphine. The use of chiral ligands that induce high regio-, chemo- and enantioselectivity, and even the use of unconventional means has generated a great impact on the use of this reaction for the preparation of intermediates for fine chemicals.

**Keywords:** *hydroformylation; homogeneous catalysis; catalyst*

## Histórico da Hidroformilação

A reação de hidroformilação foi descoberta, acidentalmente, em 1938, por Otto-Roelen, quando trabalhava no desenvolvimento da reação de Fischer-Trops na indústria Ruchermie<sup>1</sup>. A reação de hidroformilação consiste na adição de monóxido de carbono e hidrogênio a olefinas para formar o correspondente aldeído, em um processo catalisado por diferentes complexos de metais de transição, (Esquema 1). Inicialmente, foi interpretada como um processo heterogêneo catalisado por óxido de cobalto, tendo-se posteriormente concluído que a espécie ativa é constituída pelo complexo  $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$  e que o processo decorre em fase homogênea<sup>2</sup>. Alguns anos mais tarde, Adkins, em 1948, apresentou uma nomenclatura mais adequada para descrever as reações entre olefinas e o gás de síntese: hidroformilação<sup>3,4</sup>.

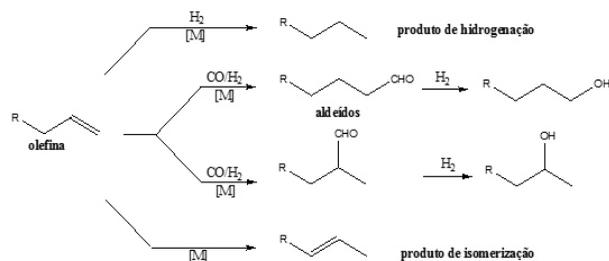


Esquema 1: Reação geral de hidroformilação

A hidroformilação permite formar uma ligação carbono-carbono com incorporação de todos os átomos dos reagentes ( $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ ) no produto final, sendo, por isso, um excelente exemplo de uma transformação com completa economia atômica<sup>5</sup>. A reação é atualmente o maior processo de catálise homogênea com metais de transição (mais de 6 milhões de toneladas de aldeídos/ano)<sup>6</sup>. Apesar de, nos primeiros tempos, a reação ser apenas aplicada na síntese de produtos pouco funcionalizados, com o desenvolvimento de novos catalisadores, passou a ser um processo com importante aplicação em química fina que se encontra bem descrito em vários trabalhos de revisão da literatura recente<sup>7,8,9,10,11</sup>. O enorme interesse sintético em aumentar o tamanho da cadeia carbonada, a versatilidade dos aldeídos como grupo funcional e o baixo custo dos reagentes ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) fazem da reação de hidroformilação uma importante

ferramenta sintética<sup>12,13</sup>. Contudo, para incrementar as potencialidades de aplicação da hidroformilação em processos industriais, tornou-se premente modular a atividade, quimio-, regio- e estereosseletividade, assim como, a recuperação dos catalisadores.

Os aldeídos, sintetizados por meio da reação de hidroformilação, são importantes intermediários para o setor de química fina e, a partir deles, é possível obter álcoois, ácidos carboxílicos, acroleínas, dióis, acetais, éteres e outros compostos, (Esquema 2), o que torna a hidroformilação uma importante ferramenta na síntese de inúmeros compostos de interesse comercial<sup>4,14,15,16</sup>.



Esquema 2: Hidroformilação e reações secundárias

A reação de hidroformilação está entre os processos industriais mais importantes que empregam complexos de metais de transição como catalisadores (cobalto e ródio principalmente)<sup>17,18</sup>. Cerca de 80 milhões de toneladas de aldeídos e álcoois são produzidos a partir desse processo<sup>12</sup>.

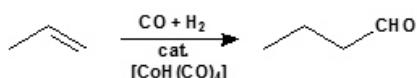
Outros exemplos interessantes do uso comercial da hidroformilação são a formação de um intermediário de síntese da vitamina A, a partir do diacetato do 1-viniletileno e a produção de glutamato monossódico, desenvolvido pela Ajinomoto, em 1963, a partir de acrilonitrila. Apenas para se ter uma ideia da importância comercial da hidroformilação, sintetiza-se, mundialmente, somente de vitamina A, cerca de 3.000 toneladas por ano, e de produtos oriundos da hidroformilação, em geral, cerca de 6 milhões de toneladas anualmente<sup>4,8,19,20</sup>.

Diferentemente da maioria dos processos industriais, a hidroformilação pode ser classificada como uma tecnologia limpa e ambientalmente correta. Ela é caracterizada por pequenas perdas

dos produtos e, muitas vezes, não gera impacto ambiental. A formação de sais inorgânicos é quase desprezível e os produtos secundários podem servir como combustível limpo para queima<sup>4</sup>.

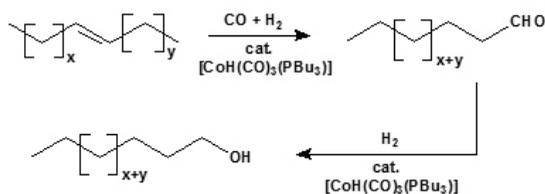
## Catalisadores e Mecanismo

O catalisador de cobalto, descoberto por O. Roelen, só é ativo em condições de reação muito drásticas (pressões superiores a 200 bar e temperaturas de aproximadamente 200°C)<sup>21, 22</sup>. Por esta razão, e pela sua baixa seletividade, este catalisador foi quase exclusivamente aplicado industrialmente na reação de preparação de n-butanal, a partir de propeno, (Esquema 3).



**Esquema 3:** Reação de hidroformilação catalisada com complexos de cobalto

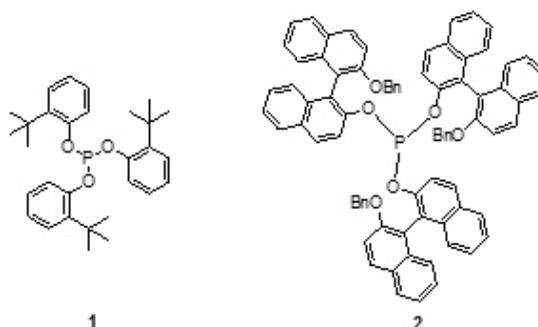
Como parte do processo, Shell High Olefin Process (SHOP), nos anos 60, investigadores desta empresa desenvolveram um novo catalisador de cobalto modificado,  $[\text{CoH}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)]$ , para a preparação de álcoois lineares, obtidos por hidrogenação *in situ* dos aldeídos gerados, a partir de olefinas internas, (Esquema 4)<sup>23</sup>.



**Esquema 4:** Reação de hidroformilação de olefinas internas

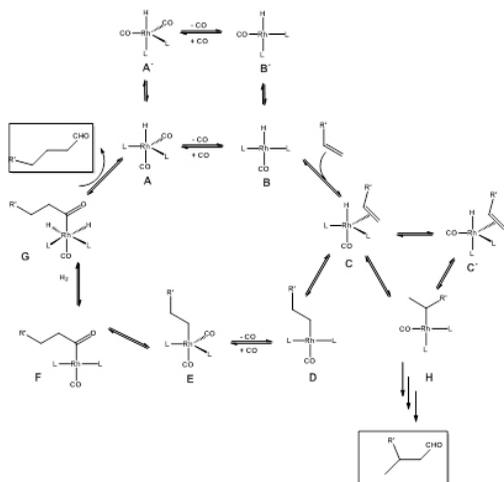
Apesar da sua baixa atividade e quimiosseletividade, este catalisador continua a ser insubstituível nesta reação. Nos anos 70, o catalisador de cobalto não modificado começou a ser substituído em nível industrial pelo catalisador de ródio,  $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Este catalisador e outros obtidos por substituição da

trifenilfosfina por outros ligantes P-doadores, revelaram inúmeras vantagens relativamente ao de cobalto: i) maior atividade a temperaturas e pressões significativamente mais baixas (pressões inferiores a 20 bar e temperaturas inferiores a 100°C) ii) melhor seletividade, iii) maior tolerância à presença de outros grupos funcionais. A síntese e caracterização espectroscópica deste catalisador foi introduzida pelo grupo de Wilkinson e posteriormente estudada por outros grupos<sup>24</sup>. O enorme desenvolvimento da aplicação da reação de hidroformilação em síntese orgânica deve-se essencialmente à possibilidade de modular a seletividade e atividade do processo catalítico, mediante a modificação do ligando de fósforo. Por exemplo, a substituição da trifenilfosfina por fosfitos estereicamente impedidos como o tris(o-tert-butilfenil)fosfito, 1, e tris[(R)-2'-benziloxi-1,1'-binaftil-2-ilo]fosfito, 2, permite a hidroformilação de olefinas substituídas em condições de baixa pressão e temperatura<sup>25, 26</sup>.



**Esquema 5:** Monofosfitos volumosos

Em 1960 e 1961, Heck e Breslow<sup>27,28</sup> propuseram o que agora é aceito como mecanismo geral da reação de hidroformilação. O conhecimento do mecanismo da reação catalítica de hidroformilação permitiu racionalizar as melhores estratégias para potencial aumento da seletividade da reação. No esquema 6, encontra-se esquematicamente apresentado o mecanismo de hidroformilação de um alceno terminal, catalisada por complexos de ródio coordenados com fosfinas, representados por L 29.



**Esquema 6:** Mecanismo geral de hidroformilação do eteno catalisada por complexo de ródio.

Um dos sistemas mais estudados é o baseado na utilização de complexos Rh-PPh<sub>3</sub>, a utilização de trifetilfosfina (PPh<sub>3</sub>), como ligando (L). Assim, se considerarmos o complexo A do esquema 3 como RhH(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>, que a 1 bar de CO está em equilíbrio com o complexo A', que contém duas fosfinas. O complexo A contém duas fosfinas em posição equatorial, pelo contrário, o complexo A' contém uma fosfina em posição equatorial e outra em posição axial. A dissociação de um ligando equatorial (L ou CO) de A ou A' origina espécies quadrangulares planares do tipo B ou B'. Devemos salientar que estas espécies nunca foram isoladas, mas são propostas por vários autores, uma vez que permitem relacionar resultados experimentais com previsões mecanísticas. O complexo B' apresenta, na sua estrutura, duas fosfinas (L) em posições cis-, ao passo que no B, estas estão em posição trans- entre si. A reação de coordenação do complexo B ao alceno terminal origina complexos do tipo C ou C'. Uma vez mais, existem dois isômeros possíveis para este complexo, dependendo da localização espacial das fosfinas, pois, podem ocupar posições equatorial-axial (C') ou equatorial-equatorial (C), com o hidreto em posição apical e o alceno coordenado em posição equatorial. Mediante uma reação de migração inserção,

o complexo C pode ser transformado nos D e H (quadrangular planar), em que uma vez mais as fosfinas podem ocupar posições trans- ou cis-, respectivamente. A existência de protões β na cadeia alquílica permite a ocorrência de β-eliminação de hidreto. Este processo é o responsável pela existência de isomerização, quando alcenos de cadeia longa são utilizados como substrato na reação de hidroformilação. Um fator que contribui de forma muito premente para a isomerização é a utilização de pressões baixas de CO. Por outro lado, a utilização de pressões de trabalho elevadas (>10 bar) e temperaturas baixas (<70°C, fazem com que a reação de inserção seja praticamente irreversível (supressão da β-eliminação), fazendo com que a regioselectividade da hidroformilação de 1-alcenos seja determinada neste ponto. Por sua vez, os complexos E, por meio de uma segunda reação de inserção migratória, permitem obter os complexos F. Estes, podem reagir tanto com CO, originando intermediários saturados do tipo ródio-acila ou com hidrogênio, originando aldeídos e regenerando os complexos quadrangulares planares insaturados do tipo B.

## Hidroformilação Assimétrica

A reação catalítica de hidroformilação permite transformar olefinas em aldeídos, mediante a utilização de catalisadores homogêneos, contendo metais de transição. Esta reação tem sido, ao longo dos últimos anos, amplamente estudada, tendo-se desenvolvidos catalisadores capazes de controlar de forma eficiente a regioselectividade da reação. Estão sendo cada vez mais utilizados os sais de ródio em processos enantioselectivos com condições brandas de trabalho (pressão e temperatura), tendo em vista que os mesmos induzem um elevada régio-, quimio e até mesmo enantioselectividade<sup>18,30</sup>. Assim, ao longo dos últimos anos, diversos estudos foram efetuados com o intuito de otimizar a quimioselectividade para a formação de aldeídos lineares ou ramificados. No entanto, a formação de aldeídos ramificados cria, em muitos casos, um centro assimétrico na molécula, o que torna interessante o controle enantioselectivo da reação.

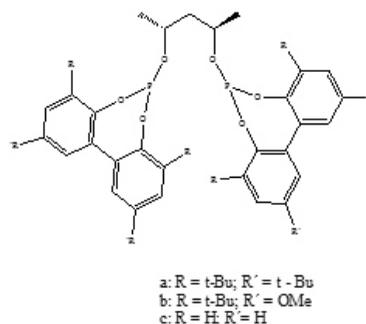
A utilização da reação catalítica de hidroformilação,

para a preparação de aldeídos quirais, teria um grande impacto na utilização desta reação na preparação de intermediários para a preparação de fármacos, pesticidas, fragrâncias, etc<sup>31, 32</sup>. Dessa forma, nos últimos 20 anos, diversos investigadores, em todo o mundo, dedicaram o seu trabalho à otimização da reação catalítica de hidroformilação assimétrica, tendo em conta diversos fatores, tais como, a atividade, a quimiosseletividade, regioseletividade e obviamente a estereosseletividade do sistema<sup>8, 15, 16, 33, 34, 35, 36, 37, 38</sup>.

Tal como foi referido anteriormente (Esquema 6) a formação de um aldeído ramificado é favorecida na presença de complexos do tipo B', uma vez que, por coordenação à olefina, geram complexos do tipo H. Dessa forma, torna-se necessário desenvolver ligantes quirais capazes de gerar preferencialmente complexos de ródio do tipo C' (Esquema 6), mas que criem um ambiente quiral em torno do centro metálico de forma a diferenciar energeticamente as duas faces enantiotópicas do substrato<sup>18</sup>. Assim, diversos grupos de investigação têm dedicado e focado o seu estudo no desenvolvimento de ligantes de fósforo, capazes de induzir uma elevada enantiosseletividade nesta transformação química.

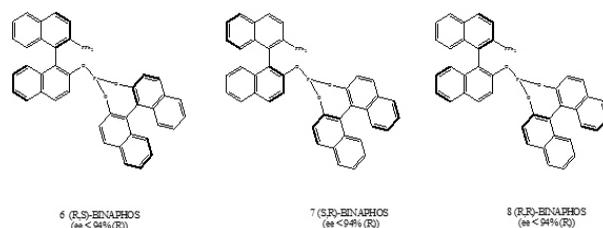
O primeiro exemplo enantiosseletivo da reação de hidroformilação catalisada por complexos de ródio foi descrita em 1990 por Wink<sup>39</sup> mediante a utilização de ligantes quirais do tipo bis-dioxofosfolanos. Dois anos mais tarde, em 1992, Takaya, por meio da utilização de ligantes do tipo difosfito, derivado do binaftol, reportou a obtenção de excessos enantioméricos de até 50% na hidroformilação do acetato de vinila<sup>40</sup>. No entanto, a grande revolução na versão enantiosseletiva desta reação ocorreu, apenas, depois da publicação da patente da Union Carbide em que os seus inventores descrevem a utilização de difosfitos volumosos, derivados do diol homoquiral (2R,4R)-pentano-2,4-diol (5a-c, Esquema 7), que induzem a formação de aldeídos com excessos enantioméricos superiores a 90%, a partir de diversos alcenos<sup>41</sup>. Com este resultado, surgiu o interesse de vários grupos de investigação no estudo deste tipo de moléculas como ligantes em complexos metálicos

para catálise enantiosseletiva. Assim, diversos grupos de investigação desenvolveram os seus estudos na compreensão do efeito da modelação do tamanho e tipo de ponte que une dois fosfitos<sup>42, 43</sup>.



**Esquema 7:** Difosfitos derivados de 2,4-propanodiol

Desde então, inúmeras moléculas com átomos de fósforo do tipo difosfinas, difosfitos, difosfinitos e difosforamiditos têm sido aplicadas como ligantes de ródio em reações de hidroformilação catalítica<sup>44, 45, 46</sup>. Dentre os quais, deve-se salientar a utilização de ligantes do tipo fosfito-fosfina, em que Takaya<sup>47</sup> demonstrou ser possível combinar num único ligando a elevada indução de assimetria do BINOL com as propriedades estruturais e eletrônicas das fosfinas e fosfitos. Por meio de uma estratégia sintética bastante simples, foi possível preparar o (R,S)-BINAPHOS (6) que têm propriedades ideais para ser utilizado como ligantes de ródio na reação assimétrica de hidroformilação de diversos alcenos (ee até 95% na hidroformilação de estireno).

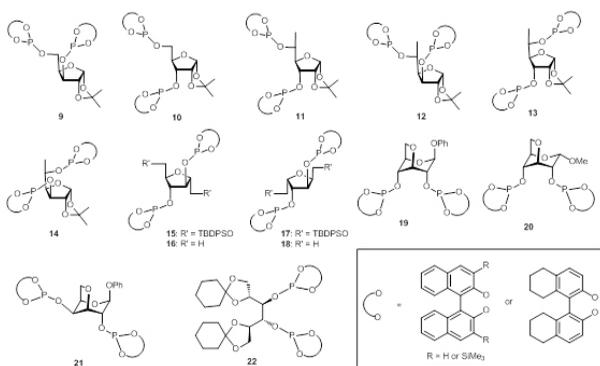


**Esquema 8:** BINAPHOS

No entanto, observa-se que a enantiosseletividade na reação de hidroformilação do estireno depende da configuração da ponte que une o grupo fosfina ao grupo

fosfito, enquanto que o valor do excesso enantiomérico depende da combinação da quiralidade de ambos os fragmentos. A enantiosseletividade observada é, assim, maior quando a configuração das duas unidades binaftol é oposta, tendo-se obtido valores de 94-95%, quando se utiliza o par R,S ou S, R, mas de apenas 25%, quando se utiliza o diastereoisomero R,R<sup>18, 48</sup>

Claver e seus colaboradores desenvolveram a síntese de avaliação catalítica de uma vasta família de difosfitos, contendo na sua estrutura derivados de açúcares, tais como, D-(+)-xilose, D-(+)-glicose e D-glicosamina e BINOL ou H8BINOL (Esquema 9), sendo que a sua utilização como ligantes em reações de hidroformilação catalisada por complexos de ródio originando aldeídos com elevado excesso enantiomérico<sup>49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56</sup>



Esquema 9: Difosfitos derivados do binaftol contendo açúcares no seu esqueleto

## Hidroformilação em Meios Não Convencionais

### SISTEMAS BIFÁSICOS FLUORADOS

Todas as reações químicas são limitadas pela eficiência da transformação, mas também pela facilidade de purificação da mistura reacional. Geralmente, as atenções dos químicos estão centradas na transformação, mas nos últimos anos, têm surgido algumas soluções, das quais a utilização de sistemas bifásicos é só um exemplo<sup>57</sup>.

Os sistemas bifásicos líquido-líquido são frequentemente utilizados em processos de síntese,

catálise e separação. A formação de um sistema bifásico líquido-líquido ocorre quando existe imiscibilidade total ou limitada de um líquido no outro. As combinações mais utilizadas em sistemas bifásicos são os sistemas bifásicos aquosos, contendo, para além de água, hidrocarbonetos ou outros solventes de baixa polaridade. A fase aquosa pode conter, nela dissolvida, o reagente ou o catalisador, permitindo a fácil separação e recuperação dos diferentes componentes da reação, consoante o sistema em causa. Infelizmente, alguns sistemas químicos são sensíveis à água, ou seja, um componente, pode sofrer reações químicas indesejáveis com a água. Para, além disso, alguns substratos orgânicos são insolúveis em água, o que pode impedir a utilização destes sistemas. Em alternativa aos sistemas aquosos bifásicos, podem ser utilizados compostos organofluorados, éteres e aminas terciárias. Estes compostos, em determinadas condições, apresentam uma baixa miscibilidade nos solventes orgânicos, normalmente utilizados como o tolueno, THF, acetona e álcoois. A utilização destes sistemas bifásicos, com solventes fluorados e um catalisador com uma estrutura adequada, permite a recuperação do catalisador em reações catalíticas, como é o caso da hidroformilação.

Na hidroformilação de olefinas, com catalisadores de ródio ou cobalto, em sistema homogêneo, a separação do catalisador dos restantes compostos é impossível. A modelação dos ligantes, de modo a conferir-lhe afinidade a uma fase organofluorada, permite a recuperação do catalisador, uma vez que os aldeídos, produtos da reação, não possuem afinidade com o solvente fluorado. Na Figura 1, encontra-se uma ilustração do desenvolvimento no processo catalítico. Com a utilização de um sistema bifásico, utilizando uma fase aquosa e uma fase orgânica, seria possível a separação dos produtos do catalisador, devido à maior afinidade do catalisador pela fase fluorada.

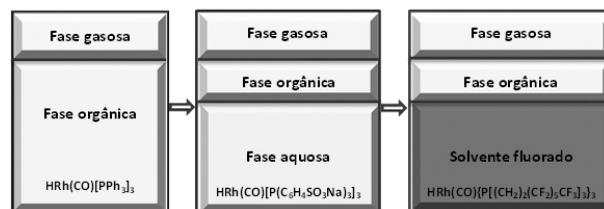
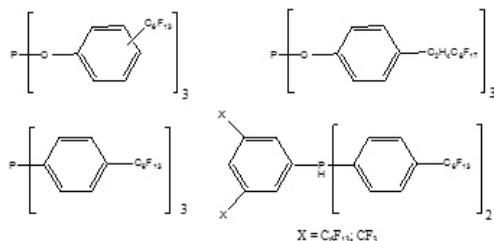


Figura 1: Sistema bifásico utilizando uma fase aquosa e uma fase orgânica

Salienta-se que a hidroformilação de olefinas, com uma cadeia longa, utilizando um sistema bifásico com solventes fluorados e solvente orgânico, foi, pela primeira vez, descrita por Horváth<sup>58</sup>. O sistema elaborado por Horváth na reação de hidroformilação do 1-deceno utiliza tolueno como fase orgânica, C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>CF<sub>3</sub> como solvente fluorado e um catalisador de ródio com uma fosfina (P[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>3</sub>). Com este sistema, o autor conseguiu obter conversões acima de 85%, conseguindo reutilizar o catalisador na fase fluorada, sem perda de atividade deste<sup>59</sup>.

A fase fluorada é definida como fluorocarboneto, quando todos os átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de fluor, ou, então, como fluoro-hidrocarbonetos quando se mantém pelo menos um átomo de hidrogênio. Os solventes fluorados e os solventes orgânicos, utilizados neste tipo de reações bifásicas, durante a reação, encontram-se na mesma fase. No entanto, quando se baixa a temperatura, os dois solventes formam duas fases distintas, possibilitando, então, o isolamento por decantação dos produtos e algum material de partida que não foi totalmente consumido, isolando a fase orgânica. Sendo que, ao isolar a fase fluorada, permite-se separar o catalisador e permitir a sua reutilização em ciclos catalíticos subsequentes. Contudo, a simples presença de átomos de fluor numa molécula não garante que esta irá ter maior afinidade com o solvente fluorado do que com o solvente orgânico. Existem estudos que indicam que o método de extração só é eficiente quando, pelo menos, 60% do peso molecular total da molécula é composto por átomos de fluor.

Para além das fosfina utilizada nos trabalhos de Horváth, outros ligandos, contendo grupos fluorados, foram sintetizados e utilizados na reação de hidroformilação. Alguns destes ligandos podem ser visualizados no Esquema 10.



**Esquema 10:** Ligandos contendo grupos fluorados

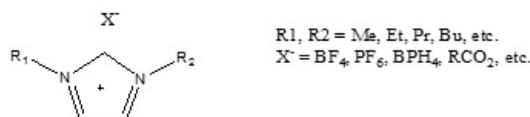
## LÍQUIDOS IÔNICOS

Em busca de novos solventes para a catálise bifásica, os líquidos iônicos têm sido usados com grande sucesso em diferentes sistemas reacionais,<sup>60, 61, 62</sup> em especial, em reações catalíticas à base de metais de transição<sup>63</sup>. Líquidos iônicos ou sais fundidos podem ser definidos como compostos líquidos à temperatura ambiente e que apresentam estrutura iônico-covalente<sup>64, 65</sup>. Algumas propriedades destes líquidos são: 1) ausência de pressão de vapor; 2) razoável estabilidade térmica; 3) capacidade para dissolver gases (por exemplo, H<sub>2</sub>, CO e O<sub>2</sub>); 4) imiscibilidade com muitos solventes orgânicos, principalmente, alcanos; 5) polaridade e hidrofobicidade/lipofobicidade ajustáveis pela escolha adequada da combinação cátion/ânion.

O Brasil e os seus investigadores, em particular J. Dupont e o seu grupo de investigação, têm contribuído de forma decisiva na preparação de novos líquidos iônicos, bem como, na sua avaliação como meio alternativo para promover diversas transformações químicas, incluindo a reação de hidroformilação catalisada por complexos de ródio<sup>66</sup>.

A principal vantagem da catálise bifásica em líquidos iônicos é que estes permitem, na maioria dos casos, a transposição direta dos processos homogêneos para os sistemas bifásicos, sem a necessidade de se modificarem ligantes ou complexos catalíticos e as atividades, bem como a seletividade do sistema catalítico é preservada<sup>67</sup>. Outra vantagem destes sistemas é fácil separação de produtos e catalisador que, na grande maioria dos casos, é realizada por simples decantação da fase orgânica. Dessa forma, possibilita a reutilização do sistema catalítico sem grandes perdas de atividade e seletividade<sup>68</sup>.

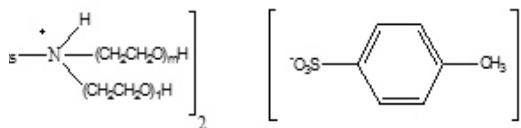
Os sais baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio (imidazólio) e vários ânions, são os líquidos iônicos mais comumente reportados, desde 1982, cuja estrutura está apresentada no Esquema 11<sup>69</sup>.



**Esquema 11:** Exemplos de líquidos iônicos baseados nos sais de imidazólio.

Dentre os sais de imidazólio, destacam-se os contidos ,os ânions  $\text{BF}_4^-$  (BMI- $\text{BF}_4$ ) e  $\text{PF}_6^-$  (BMI- $\text{PF}_6$ ), pois apresentam propriedades diferenciadas como solubilidade em metanol e etanol e baixas temperaturas de transição de fase <sup>64</sup>. A hidroformilação utilizando líquidos iônicos foi primeiramente reportada por Parshall em 1972 <sup>70</sup>. Posteriormente, Chauvin e colaboradores em 1995 <sup>71</sup> mostraram que o precursor  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , na presença de  $\text{PPh}_3$  e dissolvido no líquido iônico BMI- $\text{PF}_6$ , catalisa a hidroformilação do 1-penteno com 99% de rendimento, sob as seguintes condições brandas de reação (20 bar ( $\text{CO}/\text{H}_2=1:1$ ), 2 horas,  $80^\circ\text{C}$ ).

Em 2004, Kong e colaboradores sintetizaram uma nova classe de líquidos iônicos, derivados de sais de amônio, com grupos poliésteres (Esquema 12)<sup>72</sup>. Utilizando este novo líquido iônico como fase polar, os autores realizaram a hidroformilação do 1-tetradeceno sob as seguintes condições: 50 bar ( $\text{CO}/\text{H}_2=1:1$ ), 10 horas, substrato/ $\text{Rh}=1000$ , TPPTS ou OPGPP como ligante ( $\text{L}/\text{Rh}=15$ ),  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e n-heptano como solvente. Os melhores resultados foram obtidos quando o TPPTS foi utilizado como ligando, permitindo inclusive que fossem realizadas 7 reciclagens sem perda de atividade.



**Esquema 12:** Nova classe de líquidos iônicos sintetizados por Kong e co-autores.

Como desvantagens do uso de líquidos iônicos estão a utilização dos ânions fluorados  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{BF}_4^-$  que, para além do preço, podem gerar subprodutos fluorados tóxicos e corrosivos, além de serem caros <sup>64</sup>.

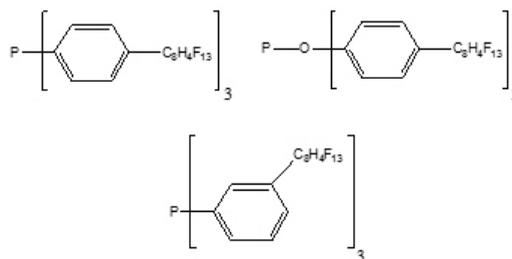
### FLUÍDOS SUPERCRÍTICOS

Os líquidos e os gases possuem uma característica peculiar, pois, quando são aquecidos sob pressão, eles são transformados (a temperaturas acima de suas temperaturas críticas e abaixo de pressões críticas), em um estado denominado de supercrítico. Uma das vantagens dos fluidos supercríticos é sua capacidade de dissolver gases pouco solúveis em solventes líquidos, melhorando, assim,

o desempenho dos catalisadores em meio homogêneo. Outra vantagem dos fluidos supercríticos é que eles podem ajudar facilitar a recuperação do catalisador por uma redução controlada da pressão, uma vez que essa diminuição provoca também diminuição na solubilidade do catalisador e dos reagentes, o que pode precipitar seletivamente o catalisador se ele tiver menor solubilidade do que os produtos no fluido supercrítico <sup>64, 73</sup>.

O  $\text{CO}_2$  supercrítico ( $\text{CO}_2(\text{Sc})$ ;  $T_c = 31^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 73,75$  bar,  $d_c = 0,468$  g/ml) é o solvente mais comum e oferece algumas vantagens sobre os solventes orgânicos convencionais, como <sup>64, 73, 74</sup>: 1) muitos gases exibem alta solubilidade em  $\text{CO}_2(\text{Sc})$ ; 2) é um líquido não inflamável e não tóxico; 3) é ambientalmente aceitável; 4) possui uma baixa  $T_c$  e moderada  $P_c$ . Embora o  $\text{CO}_2(\text{Sc})$  tenha propriedades atrativas, a baixa solubilidade dos catalisadores homogêneos convencionais em  $\text{CO}_2(\text{Sc})$  tem impedido o desenvolvimento desta área <sup>64, 73, 74</sup>. Um dos caminhos encontrados para se aumentar a solubilidade dos catalisadores é associá-los a ligantes que contenham grupos fluorados em suas estruturas. Este novo sistema, denominado de “ $\text{CO}_2$ -philic”, tem sido investigado por diversos autores <sup>73</sup>. Por exemplo, a versão fluorada do catalisador de Wilkinson já foi utilizada em reações de hidrogenação e hidroformilação em  $\text{CO}_2(\text{Sc})$  <sup>75</sup>.

No trabalho pioneiro de Koch e colaboradores, uma série de ligantes contendo grupos fluorados (Esquema 13) foram sintetizadas, a fim de obter-se catalisadores solúveis em  $\text{CO}_2(\text{Sc})$  <sup>76</sup>. Os complexos de ródio destes ligantes preparados com  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{hfacac})]$  [hfacac = hexafluoroacetilacetona] mostraram uma alta solubilidade em  $\text{CO}_2(\text{Sc})$ , o que permitiu aos autores realizarem a hidroformilação do 1-octeno, utilizando complexos de ródio desses ligandos como catalisadores.



**Esquema 13:** Ligantes fluorados sintetizados por Koch e colaboradores

Embora os trabalhos encontrados na literatura, utilizando principalmente CO<sub>2</sub> supercrítico, mostrarem resultados promissores na hidroformilação de diferentes olefinas, somente em poucos casos estudados, mostrando que o catalisador possa ser recuperado, foram descritos<sup>64</sup>. Os altos investimentos e custos operacionais causados pela relativa alta pressão requerida para um fluido tornar-se supercrítico, é uma séria desvantagem para aplicação industrial de CO<sub>2</sub> supercrítico, como meio de reação alternativo para promover reações de hidroformilação em grande escala<sup>74</sup>.

## Conclusão

A reação de hidroformilação, descoberta por O. Roelen no início do século XX, é atualmente um marco histórico de aplicação de catálise homogênea em nível industrial. Atualmente, a grande maioria dos aldeídos e álcoois são preparados, recorrendo a esta via sintética. A sua extensão para o foro da química fina, envolvendo a síntese enantiosseletiva de aldeídos, é bem mais recente e ainda são escassos os exemplos da sua aplicação em nível industrial. Contudo, o desenvolvimento de ligandos de fósforo bidentados e seus complexos de ródio têm contribuído muito para a otimização da enantiosseletividade sendo, sem dúvida, uma área com múltiplas aplicações no futuro.

Atendendo ao peço do ródio, foram desenvolvidos ligandos capazes de serem utilizados em meios de reação bifásicos com recurso a solventes alternativos, tais como, os fluorados, CO<sub>2</sub> supercrítico, e líquidos iônicos, permitindo, assim, reutilizar estes complexos em diversos ciclos catalíticos. Contudo, a estabilidade destes catalisadores, associados ao custo elevado dos solventes alternativos, faz com que as suas aplicações industriais sejam reduzidas, existindo, no entanto, uma grande dinâmica em nível industrial e acadêmico no sentido de solucionar este problema.

## Referências

1. Roelen O., Rurchemie A.G., DE 849.548 **1938**.
2. Falbe, J. Em *New Synthesis with Carbon Monoxide*, eds.; Springer-Verlag, Berlim, **1980**.
3. Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Rasch, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2144.
4. Cornils, B.; Herrmann, W. A. Em *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, eds.; Weinheim: VCH, **1996**, p. 1-25.
5. Trost, B.M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 259.
6. Zhang X., Yan Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 7198.
7. Beller, M.; Bolm, C.; Em *Transition Metals for Organic Synthesis. Building Blocks and Fine Chemicals*, eds: Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, p. 25.
8. Van Leeuwen, P.W.N.M., Claver, C. Em *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, eds: Kluwer Academic, Dordrecht, **2000**.
9. Breit, B.; Seiche, W.; *Synthesis*, **2001**, *1*, 123.
10. Ungváry, F.; *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *241*, 295.
11. Ungváry, F.; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 867.
12. Oro, L.A.; Sola, E.; Em *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, eds: Universidade de Zaragoza, Zaragoza, **2000**, p. 84.
13. Van Leeuwen, P.W.N.M.; Em *Homogeneous Catalysis. Understanding the Art*, eds.; Kluwer Academic Publ., Dordrecht, **2004**, p. 125.
14. Tsuji, J.; Em *Transition Metal Reagents and Catalysts – Innovations in Organic Synthesis*, Eds.; Chichester: John Wiley & Sons, **2000**, p. 1-6.
15. Breit, B.; Em *Topics in Current Chemistry*, eds.; Springer: Heidelberg, **2007**.
16. Wiese, K.D.; Obst, D.; Em *Topics in Organometallic Chemistry*, eds.; Springer: Heidelberg, **2006**.
17. Chen, P.-Y.; Sun, I.-W.; *Electrochim. Acta.* **2001**, *46*, 1169.
18. Lau, R. M.; van Rantwijk, F.; Seddon, K. R.; Sheldon, R. A.; *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4189.
19. Silva, S. M.; Suarez, P.A.Z.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polymer Bull.* **1998**, *40*, 431.
20. Brown, C.K.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. A.* **1970**, 2753.
21. Adkins, H.; Krsek, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 343.
22. Bergounhou, C.; Neibecker, D.; Mathieu, R. J. *Mol. Catal. A.* **2004**, *220*, 167.
23. Slauch L.H., Mullineaux R.D., U.S. Pat., 3,239,569 **1966**.
24. a) Young, J.F.; Osborn, J.A.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 131.
25. Van Leeuwen P.W.N.M.; Roobeek C.F.; *Eur. Pat Appl.* **1982**, *34*, 986.
26. Carrilho, R. M. B.; Neves, A.C.B.; Lourenço, M.A. O.; Abreu, A.R.; Rosado, M.T.S.; Abreu, P.E.; Eusebio, M.E.S.; Kollár, L.; Bayón, J. C.; Pereira, M. M., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2012**, *28*, 698.
27. Breslow, D. S.; Heck, R. F.; *Chem. Ind. (London)*, **1960**, 467.
28. Heck, R. F.; Breslow, D. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 4023.

29. Van Leeuwen P.W.N.M., Roobeek C.F., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 258, 343.
30. Claver, C.; Dieguez, M.; Pamies, O.; Castillon, S.; *Em Topics in Organometallics Chemistry, Catalytic Carbonylation Reactions, Asymmetric Hydroformylation.* eds.; Springer GmbH, Berlin, **2006**.
31. Botteghi, C., Marchetti, M., Paganelli, S. *Em Transition metals for organic synthesis, in Building Blocks and Fine Chemicals.* eds.; M. Beller e C. Bolm, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Alemanha, **1998**.
32. Nozaki, K., Ojima, I.; *Em Catalytic Asymmetric Synthesis.* eds.; 2° Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, Nova Iorque, **2000**.
33. Breit, B. *Em Topics in Organometallic Chemistry.* eds.; Springer: Heidelberg **2007**.
34. Breit, B.; Seiche, W.; *Synthesis* **2**, 1.
35. Breit, B.; *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 264.
36. Beller, M.; Seayad, J.; Tillack, A.; Jiao, H.; *Angew. Chem., Int.* **2004**, 43, 3368.
37. Van Leeuwen, P.W.N.M.; Kamer, P.C.J.; Reek, J.N.H.; Dierkes, P.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741.
38. Evans, D.; Osborn, J.A.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc.* **1968**, 3133.
39. Wink, J. D.; Kwok, T. J.; Yee, A.; *Inorganic Chemistry* **1990**, 29, 5007.
40. Sakai, N.; Nozaki, K.; Mashima, K.; Takaya, H.; *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, 3 581.
41. Rio, I.; Pamies, O.; van Leeuwen, P.W.N.M.; Claver, C.J. *Organomet. Chem.* **2000**, 608, 115.
42. Buisman, G.J.H.; Van der Veen, L.A. Leeuwen, P.W.N.M.; Vogt, D.; *Organometallics* **1997**, 16, 2929;
43. Buisman, G.J.H.; Vos, E.J.; Kamer, P.C.J.; Van Leewen, P.W.M.N. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1995**, 409.
44. Peixoto, A. F.; Pereira, M. M.; Pais, A. A.C.C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 267, 234.
45. Van Rooy, A.; Bruijn, J. N. H.; Roobeek, K. F.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P.W.N.M.; *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 69.
46. Deerenberg, S.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P.W.N.M.; *Organometallics.* **2000**, 19, 2065.
47. Sakai, N.; Mano, S.; Nozaki, K.; Takaya, H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1993**, 115, 7033.
48. Nozaki, K.; Sakai, N.; Nanno, T.; Higashima, T.; Mano, S.; Horiuchi, T.; Takay, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4413.
49. Pamies, O.; Net, G.; Ruiz, A.; Claver, C.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1287.
50. Diéguez, M.; Ruiz, A.; Claver, C.; *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3796.
51. Diéguez, M.; Ruiz, A.; Claver, C.; *Dalton Trans.*, **2003**, 2957.
52. Guiu, E.; Muñoz, B.; Castellón, S.; Claver, C.; *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 169.
53. Gual, A.; Axet, M. R.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Denicourt-Nowicki, A.; Roucoux, A.; Castillon S.; Claver, C.; *Chem. Commun.* **2008**, 2759.
54. Axet, M. R.; Benet-Buchholz, J.; Claver C.; Castellón, S.; *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, 349, 1983.
55. Gual, A.; Godard, C.; Claver, C.; Castellón, S.; *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 1191.
56. Gual, A.; Godard, C.; Castellón, S.; Claver, C.; *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 463.
57. Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Tran, K.L.T.T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis, Jr., J. H.; *J. Am. Soc.* **2002**, 124, 5962.
58. Foster, D. F.; Gudmunsen, D.; Adams, D. J.; Stuart, A. M.; Hope, E. G.; Cole-Hamilton, D. J.; Schwarz, G. P.; Pogorzelec, P.; *Tetrahedron.* **2002**, 58, 3901.
59. Horváth, I. T.; Rabai, J.; *Science*, **1994**, 226.
60. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, 419, 182.
61. Tsuda, T.; Nohira, T.; Ito, Y.; *Eletrochim. Acta.* **2001**, 46, 1891.
62. Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; *J. Am. Soc.* **2002**, 124, 4228. Zimmermann, J.; Wasserscheid, P.; Tkatchenko, I.; Stutzmann, S.; *Chem. Commun.* **2002**, 760.
63. Dell'Anna, M.M.; Gallo, V.; Mastroianni, P.; Nobile, C.F.; Romanazi, G.; Suranna, G. P.; *Chem. Commun.* **2002**
64. Wilkes, J.S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 11, 214.
65. Scholten, J. D.; Dupont, J.; *Organometallics.* **2008**, 27, 4439.
66. Suarez, P.A.Z.; Dullius, J.E.L.; Einloft, S.; Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyedron* **1996**, 15, 1217.
67. Simon, L. C.; Dupont, J.; de Souza, R. F.; *J. Appl. Catal.* **1998**, 175, 215. b) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 255, 207.
68. Wilkes, J. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 11 214.
69. Parshall, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1972**, 94, 8716.
70. Chauvin, Y.; Mussmann, L.; Olivier, H.; *Angew. Chem. Int. eds.*; **1995**, 34, 2698.
71. Kong, F.; Jiang, J.; *J. Catal. Lett.*; **2004**, 96, 63.
72. Haji, S.; Erkey, C.; *Tetrahedron*, **2002**, 58, 3941.
73. Reek, J. N. H.; Kamer, P.C. J.; van Leeuwen, P.W. N. M. *Novel Developments in Hydroformylation*; eds.; Kluwer Academic Publ., Dordrecht, **2000**, p. 253.
74. Goetheer, E.L.V.; Verkerkm, A.W.; Van den Broeke, L.J.P.; Wolf, E.; Deelman, B.; Van Koten, G.; Keurentjes, J.T. F.; *J. Catal.*, **2003**, 219, 126.

75. Koch, D.; Leitner, W. J. Am. Chem. Soc., **1998**, 120, 1398.

---

Lucas D. Dias<sup>1</sup>, Artur R.  
Abreu<sup>2</sup>, Gilberto L. B. de  
Aquino<sup>1\*</sup> & Mariette M.  
Pereira<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas,  
Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Goiás, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra,  
Portugal

\*E-mail: gilberto.benedito@ueg.br



# Cálculo das Constantes Espectroscópicas e Espectro Rovibracional da Molécula de Cl<sub>2</sub> em Diferentes Estados Eletrônicos

Daniel F. S. Machado, Thiago O. Lopes, Alan R. Baggio, Valter H. C. Silva & Heibbe C. B. de Oliveira

Neste trabalho, apresentaram-se resultados de cálculos das energias e constantes espectroscópicas rovibracionais do sistema molecular Cl<sub>2</sub> em diferentes estados eletrônicos. Foram realizados cálculos de 20 estados eletrônicos, utilizando as funções de Rydberg e Bond Order generalizadas como formas analíticas para ajustar as curvas de energia potencial, geradas a partir das energias eletrônicas. Com essas formas analíticas, as energias rovibracionais e as constantes espectroscópicas foram determinadas, combinando as energias obtidas via solução da Equação de Schrödinger Nuclear com uma equação espectroscópica e via método de Dunham. As constantes espectroscópicas obtidas estão em excelente acordo com os dados experimentais disponíveis para alguns estados eletrônicos.

**Palavras-chave:** *constantes espectroscópicas; Cl<sub>2</sub>; equação de Schrödinger nuclear.*

In this work we present results of calculations of the rovibrational energies and spectroscopic constants from the Cl<sub>2</sub> molecular system in different electronic states. We have calculated 20 electronic states of this diatomic system employing Rydberg as well as generalized Bond Order functions as analytical forms to fit the potential energy curves generated from the electronic energies. With the analytical forms, the rovibrational energies and spectroscopic constants were calculated combining the solutions of the Nuclear Schrödinger Equation with a spectroscopic equation and through Dunham method. The calculated spectroscopic constants are in excellent agreement with available experimental data for some electronic states.

**Keywords:** *spectroscopic constants; Cl<sub>2</sub>; Schrödinger's nuclear equation.*

## Introdução

As propriedades espectroscópicas desempenham um papel importantíssimo nos mais diversos ramos da ciência. Por meio dessas propriedades, podemos obter informações fundamentais para o entendimento do mundo microscópico em nível molecular, como geometria, energias e dinâmica. A molécula de  $C_{12}$  é uma das principais moléculas diatômicas em que cálculos quânticos de estrutura eletrônica *ab initio* foram reportados na literatura.<sup>1,2</sup> Em nível teórico, obter estas propriedades espectroscópicas exige resolver a Equação de Schrödinger do sistema molecular, ou melhor, estudar o comportamento dos núcleos e dos elétrons em uma molécula, simultaneamente. Isso só é possível, se utiliza a aproximação de Born-Oppenheimer, que permite separar a equação de Schrödinger em uma parte eletrônica e outra nuclear.

A solução da Equação de Schrödinger, eletrônica para diversas configurações nucleares, foi realizada por Macedo e de Jong,<sup>3</sup> os quais determinaram um conjunto de 46 energias eletrônicas em diferentes distâncias internucleares para o estado fundamental e 22 estados excitados do sistema molecular  $C_{12}$ , usando cálculos relativísticos de quatro componentes. As curvas de energia potencial (CEP), geradas a partir destas energias eletrônicas, foram ajustadas, utilizando duas funções analíticas Bond Order generalizada (qBO) e Rydberg de grau 10. De posse destas CEPs, empregaram-se duas metodologias para a descrição das propriedades dinâmicas e espectroscópicas: a primeira combina as soluções da equação de Schrödinger nuclear, obtidas via método da Representação da Variável Discreta (DVR)<sup>4</sup> com uma expressão analítica (ver Equação (4)). A segunda metodologia trata-se do método de Dunham<sup>5</sup>.

## Metodologia

Neste trabalho, foram empregadas duas formas analíticas para ajustar as energias eletrônicas relativísticas de dois conjuntos de estados eletrônicos: o primeiro conjunto consiste nos estados mais baixos, incluindo o estado fundamental ( $X:(1)0_g^+, A:(1)2_u, A:(1)1_u, B:(1)0_u^-$  e  $B:(1)0_u^+$ ), em que existem resultados experimentais. Para este conjunto de estados eletrônicos, as energias eletrônicas foram ajustadas por meio da função qBO dada por

$$V^{qBO}([\alpha], q, \rho, \beta) = \sum_{j=1}^{10} \alpha_j \left( \exp_q(-\beta\rho) \right)^j, \quad (1)$$

em que  $\exp_q(-\beta\rho) = [1 - (1-q)\beta\rho]^{1/(1-q)}$  é denominada de função q-Exponencial, a qual é uma generalização da função exponencial convencional<sup>6</sup>. Nesta função,  $\rho = R - R_e$ , e  $R_e$  é o raio de equilíbrio. O conjunto  $[\alpha]$ ,  $q$  e  $\beta$  são parâmetros ajustáveis. Os parâmetros foram otimizados, usando métodos híbridos como o método de otimização global Generalized Simulated Annealing (GSA)<sup>7</sup>, Gradiente Simplex, Levenberg-Marquardt e Powell. Para o segundo conjunto de estados eletrônicos ( $B'':(2)1_u, (1)2_g, a:(1)1_g, a':(2)0_g^+, (1)0_g^-, (2)1_g, (3)1_u, (3)0_g^+, (3)1_g, (2)2_g, (4)0_g^+, (3)0_u^-, (1)3_u, b':(2)2_u, C:(5)1_u$  e  $(4)0_u^-$ ), as energias eletrônicas foram ajustadas, usando a função Rydberg Generalizada de grau 10 dada por

$$V_{ryd}([c], \rho) = -D_e \left( 1 + \sum_{j=1}^{10} c_j \rho^j \right) \exp(-|c_1| \rho), \quad (2)$$

em que  $D_e$  é a energia de dissociação da molécula no raio de equilíbrio e  $[c]$  são parâmetros ajustáveis. Os parâmetros desta forma analítica foram otimizados, utilizando o método de Powell. As constantes espectroscópicas foram obtidas, usando duas abordagens, que serão apresentadas a seguir. Os dois métodos requerem um conjunto de energias em função da distância e uma função analítica para representar o potencial.

## Constantes Espectroscópicas via Soluções da Equação de Schrödinger Nuclear

A energia rovibracional de um determinado nível ( $v, J$ ) deve considerar todas as contribuições vibracionais (harmônicas e anarmônicas) e rotacionais (rígida e não rígida). Aqui,  $v$  é o número quântico vibracional e  $J$  é o número quântico rotacional. Podemos expressar esta energia rovibracional como uma dupla expansão em torno de  $(v + 1/2)$  e  $(J + 1/2)$ <sup>5</sup>:

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots \quad (3)$$

$$+ \left[ B_v - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] J(J+1) + \dots$$

Os coeficientes desta expansão são as constantes espectroscópicas rovibracionais de um sistema diatômico.  $B_v = h/8\pi^2 c I_v$ , sendo  $h$  a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz e  $I_v$  é o momento de inércia. Na primeira abordagem, as constantes espectroscópicas são avaliadas, combinando as energias rovibracionais  $E_{v,J}$ , obtidas via solução da equação de Schrödinger nuclear (ESN) e a equação (3). Neste trabalho, as soluções da parte nuclear da equação de Schrödinger são obtidas, empregando o método da Representação da Variável Discreta (DVR).<sup>4,8</sup> Destas combinações, surgem expressões bem definidas para as constantes espectroscópicas, como seguem:

$$\omega_e = \frac{1}{24} [14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})]$$

$$\omega_e x_e = \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})]$$

$$\omega_e y_e = \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \quad (4)$$

$$\alpha_e = \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23y_e]$$

$$\gamma_e = \frac{1}{8} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e].$$

## O MÉTODO DE DUNHAM

A segunda abordagem, adotada no cálculo das propriedades espectroscópicas, foi feita por meio do método de Dunham.<sup>9</sup> De acordo com este método, as derivadas do potencial (forma analítica) podem ser obtidas dos coeficientes da expansão dada pela equação (3). Dessa forma, temos expressões simples para as constantes espectroscópicas, em termos de derivadas do potencial na distância de equilíbrio.<sup>10</sup>

## Resultados e Discussões

Apresentaremos, nesta sessão, as propriedades dinâmicas, obtidas neste trabalho, para alguns dos estados eletrônicos estudados. Todas as propriedades calculadas, em ambas as metodologias, empregaram dois diferentes valores experimentais de massa reduzida: 17,73u (<sup>35</sup>Cl)<sup>11</sup> e 17,48492u (<sup>37</sup>Cl)<sup>12</sup>. As constantes espectroscópicas, obtidas

para os estados eletrônicos com resultados experimentais ( $A':(1)2_u^-$ ,  $A:(1)1_u$ ,  $B':(1)0_u^-$  e  $B:(1)0_u^+$ ) estão em excelente concordância. Um resultado importante é que o método de Dunham e a equação (4) geraram resultados similares, mostrando a validade de ambas as metodologias. Em alguns estados eletrônicos, o método de Dunham é até superior ao método que utiliza a solução da ESN. A acurácia de nossos cálculos é muito evidente, especialmente, quando foi tomado como exemplo o estado eletrônico fundamental  $X:(1)0_g^+$ , em que a diferença entre os resultados para  $\omega_e$  e  $\omega_e x_e$  foi de 0,00cm<sup>-1</sup>, quando comparados com a referência<sup>11</sup>. É importante enfatizar que, embora as energias eletrônicas *ab initio*, utilizadas neste trabalho e na referência 3, sejam as mesmas, nossos resultados estão em melhor concordância com os resultados experimentais disponíveis na literatura. Embora os desvios sejam muito pequenos, utilizar funções analíticas baseadas em polinômios de grau elevado não garante que se tenha um pequeno erro  $\chi^2$  durante o procedimento de ajuste. Para verificar a precisão da função analítica para todas as regiões das CEPs calculadas, o ajuste ponto a ponto foi avaliado, pois, o espectro rovibracional é sensível à região de forte interação ( $R < R_c$ ), mínimo de energia ( $R \approx R_c$ ) e dissociação do sistema diatômico ( $R > R_c$ ). Para os 16 estados eletrônicos excitados restantes não se têm dados experimentais disponíveis na literatura. Porém, baseado no sucesso da metodologia adotada para os estados eletrônicos, vastamente estudados, tanto teórico, quanto experimentalmente também devem apresentar a mesma precisão para as constantes espectroscópicas e as energias rovibracionais e, além disso, algumas constantes espectroscópicas como  $\omega_e y_e$ ,  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$  estão sendo apresentadas pela primeira vez. Os estados eletrônicos, que pertencem ao segundo conjunto descrito na introdução, são fracamente ligados quando comparados com os cinco mais baixos estados eletrônicos ( $X:(1)0_g^+$ ,  $A':(1)2_u^-$ ,  $A:(1)1_u$ ,  $B':(1)0_u^-$  e  $B:(1)0_u^+$ ). Como exemplo, a energia de dissociação  $D_e$ , isto é, a energia no raio de equilíbrio, no oitavo estado eletrônico ( $a:(1)1_g$ ) é da ordem de aproximadamente 100 vezes menor em comparação ao estado fundamental ( $X:(1)0_g^+$ ), respectivamente 0,092240765 e 0,001102479 hartree. Por este motivo, a função analítica qBO não conseguiu caracterizar as CEPs em todos os pontos e foi preciso encontrar uma nova função analítica para atingir este objetivo. A função de Rydberg Generalizada foi a melhor escolha, pois esta permite fixar  $D_e$  na equação (2) para obter

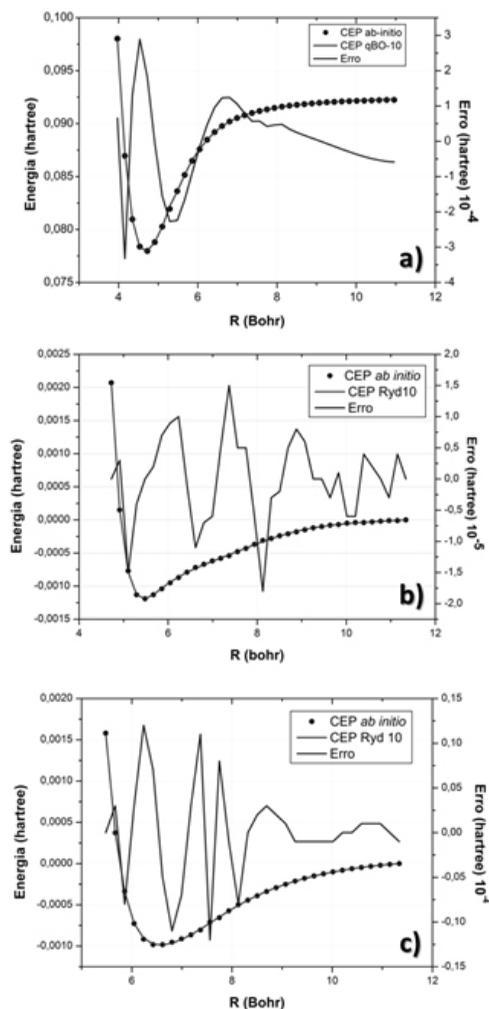
um melhor ajuste. Para estes estados, os ajustes obedeceram ao critério de que em cada ponto da CEP, o valor ajustado deve diferir no máximo até o erro químico aceitável (abaixo de 1 kcal/mol  $\sim 0,0016$  hartree). Na Figura 1, são apresentados as CEPs *ab initio* e ajustada para três estados eletrônicos  $A':(1)2_u$ ,  $B'':(2)1_u$  e  $a:(1)1_g$ , respectivamente. Para não proliferar a quantidade de figuras, apenas estas três CEPs serão mostradas na Figura 1.

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os parâmetros de ajuste para alguns estados eletrônicos, usando a função qBO de grau 10 e Rydberg generalizada de grau 10. Os demais estados não serão apresentados por economia de espaço, mas podem ser encontrados na referência<sup>13</sup>. Nas Tabelas

4 e 5 são apresentados as constantes espectroscópicas vibracionais dos estados eletrônicos  $X:(1)0_g^+$ ,  $A':(1)2_u$ ,  $B'':(2)1_u$  e  $a:(1)1_g$  obtidos, usando o método DVR e Dunham, respectivamente. Os valores sem colchetes foram calculados, usando a massa reduzida da referência<sup>11</sup> e em colchetes da referência<sup>12</sup>.

**Tabela 1.** Parâmetros otimizados da CEP qBO para o sistema Cl2 nos estados eletrônicos  $X:(1)0_g^+$  e  $A':(1)2_u$ .

$[\alpha_j]$ (hartree)	$X:(1)0_g^+$	$A':(1)2_u$
$\alpha_1$	0,00552	0,01473
$\alpha_2$	-0,33159	-0,11016
$\alpha_3$	0,26640	0,25978
$\alpha_4$	-0,01584	-0,08206
$\alpha_5$	-0,00948	-0,43750
$\alpha_6$	-0,01311	0,34131
$\alpha_7$	-0,00207	0,15918
$\alpha_8$	0,00634	-0,24486
$\alpha_9$	0,00448	0,11278
$\alpha_{10}$	-0,00288	-0,02753
$\beta$ (bohr <sup>-1</sup> )	0,65289	0,31148
$R_e$ (bohr)	3,73800	4,63821
$q$	0,80933	2,07271
$\chi^2$	$1,19 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-5}$



**Figura 1.** Ajuste da CEP dos estados eletrônicos a)  $A'':(1)2_u$ , b)  $B'':(2)1_u$  e c)  $a:(1)1_g$  da molécula de Cl2.

Na Tabela 3, são apresentados o espectro puramente vibracional ( $J=0$ ) e rovibracional ( $J=1$ ) para os estados eletrônicos  $X:(1)0_g^+$ ,  $A':(1)2_u$ ,  $B'':(2)1_u$  e  $a:(1)1_g$ . Observa-se que as energias rovibracionais, se comparadas aos valores obtidos no estado fundamental ( $X:(1)0_g^+$ ), são da ordem de 102 à 103cm<sup>-1</sup> menores e como o poço de potencial ( $D_e$ ) é menos profundo da ordem de 102 a 103 hartree menor, estes resultados já eram esperados.

**Tabela 2.** Parâmetros otimizados da CEP Rydberg generalizada para o sistema Cl<sub>2</sub> nos estados eletrônicos B<sup>''</sup>:(2)1<sub>u</sub> e a:(1)1<sub>g</sub>.

$[c_j]$ (bohr <sup>-1</sup> )	B <sup>''</sup> :(2)1 <sub>u</sub>	a:(1)1 <sub>g</sub>
$c_1$	1,77174	1,15757
$c_2$	-0,15153	0,77253
$c_3$	0,96879	0,34234
$c_4$	0,28181	-0,07263
$c_5$	-0,32572	-0,00713
$c_6$	0,19313	0,04613
$c_7$	-0,00204	-0,01098
$c_8$	-0,00209	-0,00003
$c_9$	0,006788	0,00028
$c_{10}$	-0,00063	-0,00001
$R_e$ (bohr)	5,44430	6,57058
$D_e$ (hartree)	0,00110	0,00110
$\chi^2$	$1,32 \times 10^{-9}$	$7,21 \times 10^{-9}$

Cabe destacar que o espaçamento entre os níveis vibracionais vão diminuindo com o aumento de  $v$  até o contínuo para valores muito altos de  $v$ , devido à anarmonicidade das CEPs, conforme as energias aproximam-se cada vez mais da dissociação do Cl<sub>2</sub>. Além disso, é perceptível que a diferença entre as energias rovibracionais ( $J=1$ ) e vibracionais ( $J=0$ ) é pequena, da ordem de 100 cm<sup>-1</sup>, e deve-se à contribuição rotacional do movimento da molécula. Esta pequena diferença é esperada, pois os movimentos de rotação estão na faixa de micro-ondas e as vibrações no infravermelho.

## Conclusões

Neste trabalho, foram calculadas as propriedades dinâmicas do sistema diatômico Cl<sub>2</sub> no estado

fundamental e em 20 estados eletrônicos excitados. As frequências vibracionais fundamentais ( $\omega_e$ ), constante anarmônica ( $\omega_e x_e$ ) e constante rotacional ( $B_e$ ) estão em excelente acordo com os dados experimentais disponíveis na literatura para estado fundamental (X:(1)0<sub>g</sub><sup>+</sup>) e para os quatro primeiros estados excitados (A<sup>'</sup>:(1)2<sub>u</sub><sup>+</sup>, A:(1)1<sub>u</sub><sup>+</sup>, B<sup>'</sup>:(1)0<sub>u</sub><sup>-</sup> e B:(1)0<sub>u</sub><sup>+</sup>). Isso sugere que as outras constantes espectroscópicas  $\omega_e y_e$ ,  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$  também apresentam acurácia semelhante.

Para os 16 estados eletrônicos excitados restantes, dados experimentais não estão disponíveis, mas novamente, o sucesso da metodologia adotada para os estados eletrônicos vastamente estudados, tanto teórico, quanto experimentalmente também deve apresentar a mesma precisão para as constantes espectroscópicas e as energias rovibracionais. Além disso, algumas constantes espectroscópicas como  $\omega_e y_e$ ,  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$  estão sendo apresentadas pela primeira vez.

**Tabela 3.** Espectro vibracional e rovibracional da molécula Cl<sub>2</sub> (em cm<sup>-1</sup>) dos estados eletrônicos X:(1)0<sub>g</sub><sup>+</sup>, A<sup>'</sup>:(1)2<sub>u</sub><sup>+</sup>, B<sup>''</sup>:(2)1<sub>u</sub> e a:(1)1<sub>g</sub>.

$v$	$J$	X:(1)0 <sub>g</sub> <sup>+</sup>	A <sup>'</sup> :(1)2 <sub>u</sub> <sup>+</sup>	B <sup>''</sup> :(2)1 <sub>u</sub>	a:(1)1 <sub>g</sub>
0	0	279,50 [281,41]	125,77 [126,62]	35,38 [36,61]	19,83 [19,97]
	1	834,26 [839,94]	369,73 [372,18]	89,69 [90,17]	57,16 [57,54]
	2	1383,53 [1392,89]	602,72 [606,62]	27,73 [128,32]	91,96 [92,54]
	3	1927,23 [1940,21]	824,83 [830,02]	58,27 [158,97]	23,32 [124,04]
	4	2465,31 [2481,81]	1036,12 [1042,47]	85,44 [186,25]	50,62 [151,41]
	5	2997,68 [3017,64]	1236,67 [1244,02]	109,97 [210,87]	73,68 [174,48]
1	0	279,99 [281,91]	126,08 [126,94]	35,59 [35,83]	19,98 [20,12]
	1	834,74 [840,43]	370,03 [372,49]	89,87 [90,36]	57,31 [57,69]
	2	1384,01 [1393,38]	603,02 [606,92]	27,91 [128,90]	92,10 [92,68]
	3	1927,71 [1940,69]	825,15 [830,32]	58,42 [159,13]	23,45 [124,17]
	4	2465,78 [2482,29]	1036,41 [1042,76]	85,58 [186,40]	50,74 [151,53]
	5	2998,15 [3018,12]	1236,96 [1244,31]	110,11 [211,00]	73,78 [174,59]

As CEPs, ajustadas pelas funções analíticas qBO e Rydberg, no presente trabalho, reproduzem com ótima precisão os potenciais para cada estado eletrônico estudado. Isso pode ser notado, quando se observa que

muitas constantes espectroscópicas calculadas, seja pelo método DVR, solucionando o conjunto de equações espectroscópicas Eq. (4), seja pelo método de Dunham, são próximas entre si. Estas CEPs bem precisas são de fundamental importância para diversos estudos, incluindo colisões atômicas, previsão de estruturas de clusters e reatividade química.

**Tabela 4.** Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm<sup>-1</sup>) dos estados eletrônicos X:(1)0<sub>g</sub><sup>+</sup>, A<sup>+</sup>:(1)2<sub>u</sub>, B<sup>+</sup>:(2)1<sub>u</sub> e a:(1)1<sub>g</sub> calculados

Estado		$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e \times 10^{-3}$	$-\gamma_e \times 10^{-6}$
X:(1)0 <sub>g</sub> <sup>+</sup>	Este trabalho	560,19 [564,03]	2,70 [2,73]	-1,20 [-1,10]	1,61 [1,64]	1,91 [2,02]
	Exp. [12]	564,9	2,72		1,7	
	Exp. [14]	563	2,86			
	Teór. [3]	549,7	2,78			
A <sup>+</sup> :(1)2 <sub>u</sub>	Este trabalho	254,99 [256,74]	5,53 [5,61]	1,21 [1,24]	2,69 [2,74]	3,77 [3,87]
	Exp. [15]	258	5,46			
	Teór. [3]	244	4,21			
B <sup>+</sup> :(2)1 <sub>u</sub>	Este trabalho	78,97 [79,46]	14,50 [14,87]	1,46 [1,48]	13,16 [13,27]	49,61 [53,16]
	Teór. [3]					
a:(1)1 <sub>g</sub>	Este trabalho	38,98 [39,25]	0,58 [0,59]	-0,15 [-0,15]	4,02 [4,10]	46,30 [49,39]
	Teór. [3]	42	2,23			

**Tabela 5.** Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm<sup>-1</sup>) dos estados eletrônicos X:(1)0<sub>g</sub><sup>+</sup>, A<sup>+</sup>:(1)2<sub>u</sub>, B<sup>+</sup>:(2)1<sub>u</sub> e a:(1)1<sub>g</sub> calculados via método de Dunham.

Estado		$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$B_e$	$\alpha_e \times 10^{-3}$
X:(1)0 <sub>g</sub> <sup>+</sup>	Este trabalho	559,71 [563,55]	2,70 [2,74]	0,243 [0,246]	1,613 [1,646]
	Exp. [11]	564,9	2,72	0,244	1,7
	Exp. [14]			0,244	
	Teór. [3]	563	2,86	0,244	
A <sup>+</sup> :(1)2 <sub>u</sub>	Este trabalho	258,00 [259,77]	5,46 [5,53]	0,158 [0,160]	2,647 [2,702]
	Exp. [15]	258	5,46	0,163	
	Teór. [3]	244	4,21	0,158	
B <sup>+</sup> :(2)1 <sub>u</sub>	Este trabalho	78,97 [79,46]	14,50 [14,87]	1,46 [1,48]	13,16 [13,27]
	Teór. [3]	84	9,06		
a:(1)1 <sub>g</sub>	Este trabalho	38,98 [39,25]	0,58 [0,59]	-0,15 [-0,15]	4,02 [4,10]
	Teór. [3]	42	2,23	0,080	

## Referências

1. Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. Chem. Phys. 57, 279, **1981**.
2. Tuckett, R. P.; Peyerimhoff, S. D. Chem. Phys. 83, 203, **1984**.
3. Macedo, L. G. M.; de Jong, W. A. J. Chem. Phys. 128, 041101, **2008**.
4. Whitnell, R.M.; Light, J. C. J. Chem. Phys. 89(6), 3674, **1988**.
5. Murrell, J. N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A.J.C. Molecular Potential Energy Functions, John Wiley and Sons. **1984**.
6. Borges, E. P. J. Phys. a-Math. Gen. 31(23), 5281-5288, **1998**.
7. Mundim, K. C.; Delavy, V. C. T. Processos Químicos- SENAI. Ano 2 no4, 09-23, **2008**.
8. Neto, J. J. S. Brazil J. Phys. 28(1), 1-11, **1998**.
9. Dunham, J. L.; Phys. Rev. 41, 721, **1932**.
10. Martins, J. S.; Martins, J. B. L.; Silva, G. M.; Gargano, R. Processos Químicos-SENAI. Ano 6 no11, 39-45, **2012**.
11. RADZIG, A. A.; SMIRNOV, B. M.; Reference Data on Atoms, Molecules and Ions. Springer-Verlag, Moscow, **1980**.
12. Herzberg, G. Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules. Van Norstrand Reinhold Company, **1950**.
13. Machado, D. F. S. Cálculo das Energias e constantes Espectroscópicas Rovibracionais da Molécula Cl<sub>2</sub> no seus Estados Eletrônicos Fundamental e Excitados. Dissertação de Mestrado, UnB **2013**.
14. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database N.69 (2010) National Institute of Standards and Technology. <http://webbook.nist.gov>. Acessado em 28 de Março de **2014**.
15. Tellinghuisen, P. C.; Guo, B. C.; Chakraborty, D. K.; Tellinghuisen, J. The D<sup>+</sup>-J<sup>+</sup> Transition in Cl<sub>2</sub>. J. Mol. Spectrosc. 128(1):268-277, **1988**.

Daniel F. S. Machado<sup>1</sup>,  
 Thiago O. Lopes<sup>1</sup>, Alan R.  
 Baggio<sup>1</sup>, Valter H. C. Silva<sup>2</sup> &  
 Heibbe C. B. de Oliveira<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 04478, Brasília, DF, CEP 70904-970, Brasil

<sup>2</sup> Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Estadual de Goiás, CP 459, CEP 75001-970 Anápolis, GO, Brasil.

\*E-mail: heibbe@unb.br

# Extração de Oleresina de Cúrcuma Utilizando Extrator Super Acelerado

Pedro P. P. Lúcio, Maria A. B. Gonçalves, Celso J. Moura, Anna Paula M. Santos & Reinaldo G. Nogueira

A cúrcuma (*Curcuma longa* L.), conhecida como açafrão, é uma espécie originária da Índia e possui grande potencial de utilização nos mercados de corantes, medicinal e alimentício. Essa cultura é praticada por pequenos agricultores, como no município de Mara Rosa, e seu beneficiamento ocorre de forma artesanal, tornando-se fonte de renda de grande parte dos trabalhadores da região. Com a finalidade de otimizar o processo de obtenção da oleoresina e do conteúdo de curcumina, presente na oleoresina, foram realizados experimentos de extração, utilizando-se um extrator super acelerado. Foram utilizados dois solventes em três temperatura diferentes. Os resultados estão apresentados em gráficos.

**Palavras-chave:** *açafrão; oleoresina; extrator acelerado.*

The curcuma (long *Curcuma* L.), known as saffron, it is an original species of India with great use potential in the markets of colors, medicinal and nutritious. That culture is practiced by small farmers as in the municipal district of Rosa Mara and its improvement happens in a craft way, becoming source pays of the workers' of the area great part. With the purpose of optimizing the process of obtaining of oleoresin and the content of curcumin present in the oleoresin, extraction experiments were accomplished being used an extractor super accelerated. Two solvents were used in three different temperature. The results are presented in graphs.

**Keywords:** *saffron; oleoresin; accelerated extractor.*

## Introdução

A cúrcuma (*Curcuma longa* L.) é uma planta herbácea, rizomatosa, da família Zingiberaceae, conhecida popularmente, no Brasil, como cúrcuma, cúrcuma, açafrão, ou ainda, açafrão-da-índia<sup>1</sup>. No Brasil, a cúrcuma é cultivada principalmente em Goiás, onde parte da produção é utilizada na culinária. No município de Mara Rosa (GO), essa cultura tem sido conduzida por pequenos produtores, normalmente empregando mão-de-obra familiar, constituindo importante fonte de renda para a população. Seu cultivo tem sido feito de forma empírica, somente com experiências de produtores. O beneficiamento da cúrcuma é feito de forma artesanal, ela é distribuída para todo o Brasil. A grande demanda da cúrcuma (*Curcuma longa* L.) na indústria de alimentos tem despertado interesse na ampliação da cultura e na obtenção de produtos e sub-produtos em grande escala, tais como, a oleoresina e a curcumina, com qualidade e custo competitivos no mercado.

As oleoresinas são misturas de compostos como óleos voláteis, materiais resinosos e graxos não voláteis, pigmentos e outros ingredientes ativos, extraídos por solventes adequados. O uso de oleoresinas tem aumentado significativamente na indústria de alimentos, especialmente, em alimentos congelados, semi-prontos e suplementos de alimentos (molhos, cremes, etc.), por facilidade de processamento, (mistura, sabor uniforme e economia) e ser livre de contaminação microbiana<sup>2</sup>.

A oleoresina de cúrcuma, por exemplo, tem como função principal colorir os alimentos e, como função secundária, fornecer aroma condimentado a determinados alimentos, como mostarda e picles. Os principais componentes responsáveis pela cor na cúrcuma e na oleoresina são a curcumina (1,7-bis (4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadieno e dois curcuminóides (desmetoxi-curcumina e bis-desmetoxi-curcumina). A curcumina é um pó cristalino amarelo-laranja, insolúvel em água e éter, mas solúvel em etanol e ácido acético glacial. A cúrcuma também fornece de 2-6 % de óleo volátil, composto principalmente das cetonas sesquiterpênicas turmerona e ar-turmerona<sup>2,3</sup>.

Recentemente, tem sido observado um grande interesse pelo potencial terapêutico das plantas medicinais<sup>4</sup>. Estudos mostram que a curcumina é um agente bactericida e protege contra o câncer, pois inibe a peroxidação lipídica<sup>2</sup>.

Atualmente, a extração de substâncias sólidas não voláteis ocorre por meio de solventes adequados, aplicando-se diversos processos físicos. Estes processos apresentam algumas desvantagens, tais como, a possibilidade de alterações químicas das substâncias pelo solvente ou por impurezas nele contidas (ex.: éter contendo peróxidos); a necessidade eventual de elevação da temperatura que poderá prejudicar substâncias termolábeis e induzir reações adversas; e a necessidade de eliminação do solvente<sup>5</sup>.

Substâncias líquidas e voláteis, por sua vez, normalmente, são extraídas por destilação ou sublimação, necessitando aquecimento com seus inconvenientes; por hidrodestilação (destilação bifásica) que, além do aquecimento, traz o inconveniente do insumo ficar em contato com água quente (ebulição, hidrólise, etc); por expressão mecânica, sempre acompanhada por contaminantes e impurezas; por absorção dos vapores em substratos lipófilos (euflerage – processo pouco econômico e demorado); e por adsorção em adsorventes adequados, de execução semelhante ao anterior<sup>5</sup>. Neste trabalho, foi estudado o efeito da temperatura e do solvente sobre a extração de óleo de cúrcuma, utilizando um extrator acelerado para viabilizar a sua produção.

## Materiais e Métodos

Os efeitos foram avaliados de rendimentos totais de extração da oleoresina e teor de curcumina nos extratos. O experimento foi conduzido no laboratório de extração no setor de Engenharia de Alimentos da UFG. Foram utilizados rizomas de cúrcuma, produzidos na região de Mara Rosa – GO, *in natura*. Os rizomas foram higienizados e armazenados em embalagens plásticas e acondicionadas em temperatura ambiente com pouca luz.

Para as extrações da oleoresina, foi utilizado um extrator superacelerado (ASE 150 Accelerated Solvent Extractor modelo), que tem como princípio de funcionamento a utilização de nitrogênio pressurizado.

O extrator é um sistema de célula simples, utilizado para extrair óleo, a partir de amostras sólidas ou semissólidas em que é possível controlar a quantidade de solvente, temperatura, número de ciclos (quantidade de vezes que o material é lavado). As amostras, de aproximadamente 40g, previamente trituradas, foram colocadas no extrator em processador de alimentos. Após a trituração, a massa obtida era levada para o extrator superacelerado dispersado dos solventes álcool etílico e acetona, nas proporções de 71,4% de álcool e 28,6% de massa de cúrcuma. O equipamento foi programado para trabalhar nas temperaturas de 50, 60, e 70° C, e para cada solvente, foram realizadas as extrações em cada temperatura.

As amostras foram submetidas a 1700 PSI, utilizando-se 100 ml de solvente nas 3 temperaturas e programado em 3 ciclos (em cada ciclo passa 1/3 do solvente). O tempo médio de cada extração é de 25 minutos e o óleo foi extraído em frasco coletor.

Após a extração, a mistura solvente e óleos (extrato) foi levada em recipiente aberto para estufa à temperatura de 55°C para evaporação dos solventes. Após a evaporação, o material remanescente foi pesado em balança semi-analítica e, assim, calculada a massa de produto obtido e, a seguir, calculou-se o rendimento do óleo extraído no extrator superacelerado.

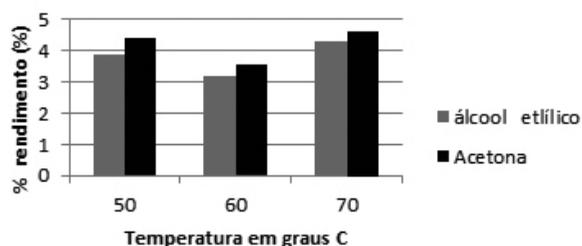
O experimento foi realizado em três repetições, sendo realizada cada repetição em dias diferentes, porém, com a utilização dos dois solventes e as três temperaturas. O produto obtido foi analisado com a finalidade de determinar os curcuminóides existentes na oleoresina e expressos em termos de curcumina. Os resultados foram obtidos, a partir de uma curva padrão construída com soluções de curcumina (MERK, 97% de pureza). A determinação da curcumina foi feita, segundo a metodologia preconizada pela ABNT6.

A oleoresina, coletada durante as extrações, foi transferida para um balão volumétrico de 100ml, cujo o volume foi completado com álcool etílico 96%. Desta solução, foram tiradas alíquotas para leituras de absorvância num comprimento de onda de 425 nm, em espectrofotômetro marca biospectrum (Espectrofotometro SP-220). Essas leituras foram comparadas com a curva padrão para determinação do teor de curcumina.

## Resultados e Discussão

Uma das vantagens do equipamento utilizado é que a operação ocorre em alta pressão, permitindo que as extrações ocorram em temperaturas mais baixas, preservando as propriedades dos produtos.

A Figura 1 apresenta os resultados de rendimento de oleoresina das extrações, obtidos a partir de rizomas *in natura* de cúrcuma. Pode-se observar que as extrações, em que foi utilizada a acetona, apresentaram rendimentos maiores do que quando foi utilizado o álcool etílico, nas três temperaturas testadas. As extrações, utilizando a temperatura de 70°C, apresentaram os maiores rendimentos.



**Figura 1.** Rendimento de oleoresina de cúrcuma obtido, a partir do rizoma *in natura* extraído em extrator acelerado, utilizando como solvente álcool etílico e acetona em três temperaturas diferentes.

Chassagnez e outros 2 obtiveram rendimentos que variaram de 3,15 a 6,51%, ligeiramente superiores aos apresentados neste trabalho que foram de 3,2 a 4,6%. Um fator a ser considerado é que o equipamento (extrator Superacelerado) apresenta uma complexidade operacional, mas é menos complexo do que o sistema de extração por fluidos supercríticos, método tradicional para extração de curcuminóides, a partir da cúrcuma. Além disso, o custo e o tempo de extração são inferiores ao do extrator de CO<sub>2</sub> supercrítico.

O rendimento de curcumina, obtido da extração em extrator acelerado, utilizando acetona e álcool etílico como solventes em três diferentes temperaturas, pode ser visto na Figura 2.

Pode ser visto que na temperatura de 50° C, o rendimento foi maior do que a 60 e 70° C, quando utilizou-se acetona como solvente. Se comparar os dois solventes, álcool etílico e acetona, vê-se que a 50°C o

rendimento do álcool foi superior ao da acetona, no entanto, com o solvente álcool, houve queda gradativa no rendimento com o aumento da temperatura. Já a extração com acetona, o melhor rendimento foi obtido a 60° C e reduzindo quando a temperatura foi 70° C. De acordo com o gráfico da Figura 2, verificou-se que o rendimento de curcumina, obtido a partir da oleoresina de cúrcuma nas três temperaturas, decresceu com o aumento da temperatura.

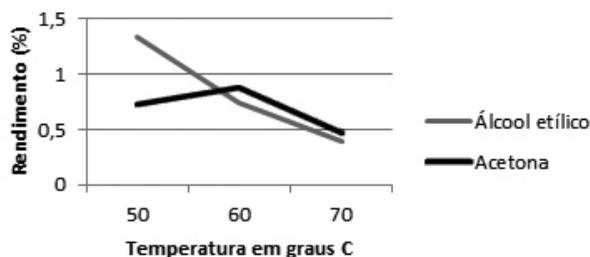


Figura 2 – Rendimento de curcumina obtido, a partir do produto da oleoresina extraída pelo extrator acelerado, utilizando álcool etílico e acetona como solventes em três temperaturas diferentes.

## Conclusões

As análises desenvolvidas permitiram observar que a variação de temperatura e o tipo de solvente utilizado alteram o rendimento da oleoresina e, portanto, devem ser usados como critério de avaliação.

Outro ponto importante, possível de ser observado, e que pode ser identificado como grande vantagem da utilização do extrator acelerado, quando comparado com outros extratores, é que o primeiro exige uma quantidade menor de solvente, tem um tempo de processamento também menor e um custo operacional inferior.

## Referências

1. Maia, N. B.; Bovi, O. A.; Duarte, F. R.; Soria, L. G. & Almeida, J. A. R. Influência de tipos de rizomas de multiplicação no crescimento de cúrcuma. *Bragantia*, Campinas, 54(1):33-37, 1995
2. Chassagnez, A. L.M.; Corrêa, N. C. F.; Meireles, M. A. A. Extração de oleoresina de cúrcuma (*Curcuma longa* L) com CO<sub>2</sub> supercrítico. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* vol. 17 n. 4 Campinas Dec. 1997
3. Filho, C. R. M. S.; Souza, A. G.; Conceição, M. M.; Silva,

T.G.; S. T. M. S.; Ribeiro, A. P. L.. Avaliação da bioatividade dos extratos de cúrcuma (*Curcuma longa* L., Zingiberaceae) em *Artemia salina* e *Biomphalaria glabrata*. *Revista Brasileira de Farmacognosia Brazilian Journal of Pharmacognosy* 19(4): 919-923, Out./Dez. 2009

4. Yunes, R.; Pedrosa, R. C.; Filho, V. C.. Fármacos e fitoterápicos: a necessidade do desenvolvimento da indústria de fitoterápicos e fitofármacos no Brasil. *Química Nova*. V. 24, n.1 147-152, 2001.
5. Maul, A. A.; Wasicky, R.; Bacchi, E. M.. Extração por fluido supercrítico. *Revista Brasileira de Farmacognosia*. Vol.5 n.2 São Paulo 1996
6. Associação Brasileira De Normas Técnicas. 1996. Determinação do teor de curcumina - Método de ensaio, ABNT NBR 13624:1996.

Pedro P. P. Lúcio\*, Maria A. B. Gonçalves, Celso J. Moura, Anna Paula M. Santos & Reinaldo G. Nogueira

Universidade Federal de Goiás (UFG), Caixa Postal 131, CEP 74690-900, Goiânia, GO, Brasil,

\*E-mail: pppalominolucio@gmail.com

# Síntese de Derivados Pirazolidínicos e Avaliação da Atividade Antibacteriana

Lucas D. Dias, Thiago R. Freitas, Andreza S. Figueredo, Diorgenes P. Santana, Plínio L. F. Naves, Gilberto L. B. de Aquino & Luciano M. Lião

Pirazóis são compostos heterocíclicos de cinco membros e são protótipos no desenvolvimento de compostos com bioatividade. Neste trabalho, uma série de 3,5-diaril-diidropirazóis e seus derivados 1-acetilados, tendo uma unidade 4-hidroxifenila e diferentes anéis fenilas substituídos, foram sintetizados e avaliados quanto à sua atividade antibacteriana *in vitro*. Os pirazóis foram sintetizados, a partir das correspondentes chalconas obtidas por meio da reação geral de condensação aldólica de Claisen-Schmidt via catálises ácida e/ou básica. Os testes biológicos foram realizados, utilizando método espectrofotométrico em microplacas para avaliação da atividade antibacteriana. Alguns protótipos demonstraram atividade antibacteriana com CMI (concentração inibitória mínima), variando entre 62,5 a 250 µg/mL.

**Palavras chave:** *pirazóis; condensação de claisen-Schmidt; atividade antibacteriana.*

Pyrazoles are heterocyclic compounds of five members and lead in the development of compounds with potential bioactivity. In this work, a series of 3,5-diaryl-diidropyrazoles and their corresponding derivatives 1-acetylated with a 4-hydroxyphenyl unit and different substituted phenyl rings were synthesized and evaluated as to its antibacterial activity. The pyrazoles were synthesized from corresponding chalcones obtained from a Claisen-Schmidt reaction by acid or basic catalysis. Biological assays were performed using spectrophotometric method in microplates for evaluation of the antibacterial activity of the obtained compounds. Some prototypes showed antibacterial activity with MIC values (minimum inhibitory concentration) between 62,5 and 250 µg/mL.

**Keywords:** *pyrazoles; claisen-schmidt condensation; antibacterial activity.*

## Introdução

Os pirazóis são compostos que apresentam um anel de cinco membros, contendo dois átomos de nitrogênio adjacentes, sendo utilizados em síntese orgânica como moléculas protótipo para o desenvolvimento de diversos derivados com atividade biológica<sup>1</sup>. Moléculas que possuem o núcleo pirazolidínico são dificilmente encontradas na natureza, tendo na literatura poucos relatos de moléculas obtidas a partir de extratos vegetais<sup>2</sup>.

Os pirazóis possuem um largo espectro de atividade biológica, tais como, antimicrobiana<sup>3, 4, 5</sup>, antifúngica<sup>6</sup>, anti-inflamatória e analgésica<sup>7</sup>, anticonvulsivante<sup>8,9,10</sup>, antitumoral<sup>11</sup>, anti-hipertensiva<sup>12</sup>, anticâncer<sup>13,14</sup> antidepressiva<sup>15</sup> e antioxidante<sup>16</sup>.

Muitos métodos são utilizados para a preparação desses compostos e seus derivados. Dentre eles, os mais frequentes envolvem a condensação de um  $\beta$ -cetoéster ou de uma cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada (ex.: chalcona) com hidrazina substituída ou não substituída, chalconas podem ser obtidas por meio da reação de condensação aldólica de Claisen-Schmidt entre acetofenonas e aldeídos aromáticos via catálises ácida e/ou básica<sup>17</sup>. A vasta aplicabilidade dos pirazóis e seus derivados na indústria farmacêutica e o problema recorrente de resistência bacteriana aos agentes terapêuticos, disponíveis no mercado, justificam a avaliação da eficácia desses compostos no tratamento de infecções microbianas<sup>18</sup>.

Dentre os derivados das chalconas que apresentam atividade antibacteriana, os pirazóis têm se destacado, provavelmente devido ao grande número de ligações polarizadas contidas na estrutura dessas moléculas que podem aumentar as interações com os sítios específicos das bactérias<sup>19</sup>. Nesse contexto, diversas pesquisas têm sido realizadas com intuito de avaliar o potencial antibacteriano de chalconas e seus derivados pirazolidínicos. Alguns pirazóis como as arilfurilpirazolininas, N-acetilpirazolininas e N-fenilpirazolininas apresentam atividade antibacteriana sobre espécies como *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus Subtilis* e *Pseudomonasaeruginosa*<sup>20</sup>.

Neste trabalho, uma série de 3,5-diaril-diidropirazóis e seus correspondentes derivados 1-acetilados tendo uma unidade 4-hidroxifenila e diferentes anéis fenilas substituídos foram sintetizadas e avaliadas quanto à sua atividade antibacteriana.

## Materiais e Métodos

Todos os reagentes e solventes foram adquiridos

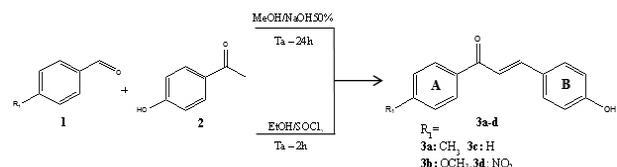
da sigma-aldrich e utilizados sem tratamento prévio. A evolução das reações foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando cromatoplasacas de sílica gel 160 HF254 (*Merck*), com 0,20nm de espessura. As manchas foram visualizadas, utilizando radiação na região do UV (254 e 360 nm) e solução de vanilina ácida como revelador. Para determinação do grau de pureza dos produtos, foi utilizada cromatografia em fase gasosa (CG) em cromatógrafo VARIAN-3900, equipado com uma coluna capilar Factor Four 1ms (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25  $\mu$ m de espessura do filme) e detector de ionização em chama. O ponto de fusão foi determinado em aparelho Microquímica MQAPF-301.

As estruturas das chalconas e pirazóis sintetizados foram confirmadas por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear e Infravermelho. Os espectros de <sup>1</sup>H RMN e <sup>13</sup>C RMN foram obtidos em espectrômetro Bruker Avance III 500 (11,75 T), operando a 500 MHz <sup>1</sup>H e 125 MHz <sup>13</sup>C, equipado com uma sonda de 5 mm de detecção inversa com gradiente de campo. Os deslocamentos químicos foram expressos em valores adimensionais ( $\delta$  = ppm) em relação a um padrão interno de tetrametilsilano. As constantes de acoplamento (J) foram expressas em Hertz (Hz).

As multiplicidades dos sinais foram expressas conforme descrito: s=singlete, d=dubleto, dd=duplo dubleto, t=tripleto e m=multiplete. A visualização dos espectros foi realizada por meio do programa ACD LABS 12.0. Os espectros, na região do infravermelho, foram obtidos, a partir de pastilhas de KBr em equipamento FT-IR PERKINELMER 1620, com varredura na região de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## Síntese de Chalconas

As chalconas utilizadas como precursoras para a síntese da série de pirazóis, descrita nesse trabalho, foram sintetizadas mediante a reação geral de condensação aldólica de Claisen-Schmidt, com diferentes aldeídos aromáticos substituídos e a p-hidroxacetofenona 2 via catálise ácida ou básica, conforme procedimentos 1 e 2 (esquema 1).



Esquema 1: Síntese de chalconas

**Procedimento 1:** Síntese das chalconas 3a-c via catálise básica.

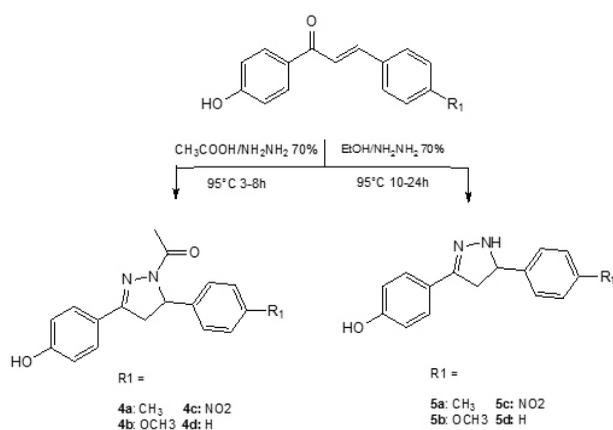
As acetofenonas foram dissolvidas em metanol sobre banho de gelo, com agitação. A seguir, foi adicionada solução metanólica de NaOH (50% p/v) e, em seguida, os benzaldeídos substituídos. A solução resultante foi agitada à temperatura ambiente durante 24 horas. Após esse tempo, o meio reacional foi vertido em água gelada e acidificado com solução de HCl 50%<sup>21</sup>.

**Procedimento 2:** Síntese da chalcona 3d via catálise ácida.

A chalcona foi sintetizada, utilizando SOCl<sub>2</sub> como catalisador. A mistura de cetona e aldeído aromático, em quantidades equimolares, foi mantida sob agitação em etanol por 2h. Após esse tempo, foi deixada em repouso por 12 horas e, então, vertida em água gelada. O precipitado foi filtrado e lavado com etanol a frio<sup>22</sup>.

## Síntese de Pirazóis

A partir da série de chalconas 3a-d, foram sintetizadas duas séries de pirazóis cuja diferença está na presença ou não de um grupo acetila ligado a um dos átomos de nitrogênio (esquema 2). Os procedimentos utilizados são descritos a seguir:



Esquema 2. Síntese dos pirazóis

**Procedimento 3:** Síntese de Pirazóis acetilados 4a-d

A série de pirazóis acetilados foi sintetizada, a partir de uma solução contendo chalcona (0,33mmol) em ácido acético (3 mL) e hidrato de hidrazina 70% (0,2mL, 0,33mmol), em excesso de 10 vezes. A reação ocorreu em refluxo por um período de 3-8h. Em seguida, foi deixada em repouso por 12 horas e, então, vertida em água gelada. O precipitado resultante foi filtrado, lavado com água e purificado por recristalização ou cromatografia *flash*, quando necessário<sup>23</sup>.

**Procedimento 4:** Síntese de Pirazóis não acetilados 5a-d

A série de pirazóis não acetilados foi sintetizada, a partir de uma solução contendo chalcona (0,33mmol) em etanol absoluto 99,5% (3 mL) e hidrato de hidrazina 70% (0,2mL, 0,33mmol) em excesso de 5 vezes, e mantido sob refluxo por intervalos que variaram de 10 a 24h. A seguir, foi deixada em repouso por 12 horas e, então, vertida em água gelada. O precipitado resultante foi filtrado, lavado com água e purificado por recristalização ou cromatografia *flash*, quando necessário<sup>23</sup>.

As estruturas das chalconas e pirazóis sintetizados foram confirmadas por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C e de Infravermelho.

### (2E)-1-(4-metilfenil)-3-(4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona (3a)

Sólido amarelo (474,0 mg, 79,0%); pf: 162,4-165,7°C; RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz): δ: 2.46 (s, 3 H), 5.71 (s, 1 H), 6.91 (d, 2H, J=8.85 Hz), 7.32 (d, 2H, J=7,93 Hz), 7.43 (d, 1H, J=15.87 Hz), 7.58 (d, 2H, J=8.24 Hz), 7.79 (d, 1H, J=15.56 Hz), 7.95 (d, 2H, J=8.24 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ 24,20 (CH<sub>3</sub>Ph), Anel Ph. (119,51; 122,29; 130,32; 132,22; 132,94; 134,35; 149,13; 164,18), olefina (122,29; 147,63), 194,89 (C=O). IV (KBr) 3201 (OH), 1650 (C=O) cm<sup>-1</sup>; Fórmula molecular: C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>.

### (2E)-1-(4-metoxifenil)-3-(4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona (3b)

Sólido amarelo (432,0mg, 72%); pf: 173,0-174,8°C; RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz): δ: 3.92 (s, 3H), 5.43 (s, 1H), 6.91 (d, 2H, J=8.55 Hz), 7.01 (d, 2H, J=9,16 Hz), 7.45 (d, 1H, J=15.56 Hz), 7.58 (d, 2H, J=8.54 Hz), 7.79 (d, 1H, J=15.56 Hz), 8.06 (d, 2H, J=8.85 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ: 55.48 (OCH<sub>3</sub>Ph), anel Ph. (113.83; 115,95;

128,01;130,31; 130,71; 131.36; 163,157,80; 34), olefina (119,69; 143.81), 188.92 (C=O). IV (KBr) 3208 (OH), 1680 (C=O)cm<sup>-1</sup>; Fórmula molecular: C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>.

#### (2E)-1-fenil-3-(3-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona (3c)

Sólido amarelo (524,0mg, 81%); pf:135,8-136,1°C; RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz): δ: 6,84 (d, 2H, J=8,76 Hz), 7,55 (d,1H, J=14.96 Hz), 7,58 (d, 2H, J=8,75 Hz), 7,65 (d, 1H, J=14.96 Hz), 7,72 (d, 2H, J=8.85 Hz), 8,10 (d, 2H, J=8.85 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>4</sub>, 125 MHz): δ Anel Ph. (115,68; 117,96; 126,05; 129,21; 130,82; 147,01; 150,10; 160,80), olefina (123,39; 143,37), 189,54 (C=O). IV (KBr) 3223 (OH), 1624 (C=O) cm<sup>-1</sup>; Fórmula molecular: C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>.

#### (2E)-1-(4-nitrofenil)-3-(4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona (3d)

Sólido alaranjado (435mg, 87%); pf:162,0-163,9°C; RMN-<sup>1</sup>H (METANOL-d<sub>4</sub>, 500 MHz): δ: 4,56 (s, 1H), 6,88 (d, 2H, J=8,55 Hz), 7,58 (d,1H, J=15.56 Hz), 7,67 (d, 2H, J=8,55 Hz), 7,82 (d, 1H, J=15.87 Hz), 8,26 (d, 2H, J=8.85 Hz), 8,40 (d, 2H, J=8.85 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (METANOL-d<sub>4</sub>, 125 MHz): δ: Anel Ph. (115,68; 117,96; 126,05; 129,21; 130,82; 147,01;150,10; 160,80), olefina (123,39; 143,37), 189,54 (C=O). IV (KBr) 3206 (OH), 1694 (C=O) cm<sup>-1</sup>; Fórmula molecular: C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>.

#### 1-acetil-3-(4-metilfenil)-5-(4-hidroxifenil) 4,5-dihidro-1H-pirazol (4a)

Sólido marrom (79,5 mg, 89%); pf:202-204°C; RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 2,17 (s, 3H), 2,43 (s, 3H), 3,12 (dd, 1H, J=17.70, J=10.80 HZ), 3,66 (dd, 1H, J=17.70, J=10.80 HZ), 5,49 (dd, 1H, J=11,60, J=7,02 HZ), 6,58 (d, 1H, J = 8,54 Hz), 6,99 (d, 1H, J = 8.54 Hz) 7,22 (d, 1H, J = 8.85 Hz), 7,62 (d, 1H, J = 8.24 Hz); RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz):δ: AnelPh (127,09; 127,09; 128,83; 129,71; 129,85; 133,35; 141,08, 155,03, 156,08, 160,45), 21,75(CH<sub>3</sub>), 31,15 (CH<sub>3</sub>), 99,58(C=N), 42,71(CH<sub>2</sub>), 59,90(CH), 169,46 (C=O); IV (KBr) 3242 (OH), 1647 (C=O), 1590 (C=N) cm<sup>-1</sup>; Fórmula molecular: C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 1-acetil-3-(4 -metoxifenil)-5-(4-hidroxifenil) 4,5-dihidro-1H-pirazol (4b)

Sólido branco (43,0 mg, 43%); pf:203,8-205,4°C;

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ s 2,42 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 3,11 (dd, 1H, J=17.55, J=10.58 HZ), 3,65 (dd, 1H, J=17.70, J=10.54 HZ), 5,48 (dd, 1H, J=11,60, J=7,14 HZ), 6,59 (d, 1H, J = 8,24 Hz), 6,93 (d, 1H, J = 8.54 Hz) 7,00 (d, 1H, J = 8.54 Hz), 7,67 (d, 1H, J = 8.54 Hz); IV (KBr) 3278 (OH), 1601 (C=O), 1575 (C=N) cm<sup>-1</sup>; Fórmula molecular: C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 1-acetil -3-(4-nitrofenil)-5-(4-hidroxifenil) 4,5-dihidro-1H-pirazol (4c)

Sólido amarelo (89,8 mg, 89,8%); pf:198,6-200,2°C; RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ s 2,31 (s, 3H), 3,16 (dd, 1H, J=18.01, J=11.06 HZ), 3,84 (dd, 1H, J=18.01, J=11.08 HZ), 5,48 (dd, 1H, J=11,75, J=8,02 HZ), 6,69 (d, 1H, J = 8,54 Hz), 6,99 (d, 1H, J = 8.54 Hz), 8,02 (d, 1H, J = 8.54 Hz), 8,29 (d, 1H, J = 8.54 Hz); IV (KBr) 3201 (OH), 1674 (C=O), 1530 (C=N) cm<sup>-1</sup>; Fórmula molecular: C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### 1-acetil-3-(fenil)-5-(4-hidroxifenil) 4,5-dihidro-1H-pirazol (4d)

Sólido marrom (81,0 mg, 81 %); pf:218,9-220,1°C; RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ s 2,44 (s, 3H), 3,15 (dd, 1H, J=17.70, J=11.13 HZ), 3,66 (dd, 1H, J=17.70, J=11.13 HZ), 5,49 (dd, 1H, J=11,75, J=8,09 HZ), 6,61 (d, 1H, J = 8,54 Hz), 7,00 (d, 1H, J = 8.54 Hz), 7,43 (d, 1H, J = 8.54 Hz), 7,74 (d, 1H, J = 8.54 Hz); IV (KBr) 3208 (OH), 1678 (C=O), 1545 (C=N) cm<sup>-1</sup>; Fórmula molecular: C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 3-(4-metilfenil)-5-(4-hidroxifenil) 4,5-dihidro-1H-pirazoles (5a)

Sólido amarelo ( 57,33mg, 81,9%); pf:180,2-181,3°C; RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ s 2,29 (s, 3H), 9,34 (s, 1H), 2,71 (dd, 1H, J=16.17, J=10.65 HZ), 3,28 (dd, 1H, J=16.17, J=10.62 HZ), 4,66 (dd, 1H, J=10,68, J=6,89 HZ), 6,99 (d, 1H, J = 8,24 Hz), 7,13 (d, 1H, J = 8.24 Hz) 7,15 (d, 1H, J = 8.24 Hz), 7,48 (d, 1H, J = 8.24 Hz); RMN-13C (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ Anel Ph (127,09; 127,09; 128,83; 129,71; 129,85; 133,35; 141,08, 155,03, 156,08, 160,45), 20,63(CH<sub>3</sub>), 114,78(C=N), 40,32(CH<sub>2</sub>), 63,0(CH); IV (KBr) 3210 (OH), 3601 (N-H), 1569 (C=N) cm<sup>-1</sup>; Fórmula molecular: C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O.

#### 3-(4-metoxifenil)-5-(4-hidroxifenil) 4,5-dihidro-1H-

### pirazoles (5b)

Sólido amarelo (57,4 mg, 82%); pf:148,3-152,4°C; RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ s 3,75 (s, 3H), 9,34 (s, 1H), 2,71 (dd, 1H, J=16.17, J=10.58 Hz), 3.28 (dd, 1H, J=16.17, J=10.56 Hz), 4,64 (dd, 1H, J=10,53, J=6,78 Hz), 6,99 (d, 1H, J = 8,54 Hz), 6,91 (d, 1H, J = 8.54 Hz) 7,14 (d, 1H, J = 8.54 Hz), 7,53 (d, 1H, J = 8.54 Hz); RMN-13C (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ: Anel Ph (127,09; 127,09; 128,83; 129,71; 129,85; 133,35; 141,08, 155,03, 156,08, 160,45), 63,18 (CH), 113,83 (C=N), 40,67(CH<sub>2</sub>), 55,04(CH<sub>3</sub>); IV (KBr) 3259 (OH), 3589 (N-H), 1540 (C=N) cm<sup>-1</sup>; Fórmula molecular: C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 3-(4-nitrofenil)-5-(4-hidroxifenil) 4,5-dihidro-1H-pirazoles (5c)

Sólido alaranjado (58,1 mg, 83%); pf:185,2-187,3°C; RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 9,42 (s, 1H), 2,83 (dd, 1H, J=16.33, J=10.66 Hz), 3.39 (dd, 1H, J=16.40, J=10.65 Hz), 4,83 (dd, 1H, J=10,83, J=6,88 Hz), 6,72 (d, 1H, J = 8,24 Hz), 7,15 (d, 1H, J = 8.24 Hz) 7,79 (d, 1H, J = 8.24 Hz), 8,20 (d, 1H, J = 8.24 Hz); RMN-13C (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ Anel Ph (127,09; 127,09; 128,83; 129,71; 129,85; 133,35; 141,08, 155,03, 156,08, 160,45), 114,94(C=N), 39,67(CH<sub>2</sub>), 63,85(CH); IV (KBr) 3189 (OH), 3609 (N-H), 1532 (C=N) cm<sup>-1</sup>; Fórmula molecular: C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

### 3-(fenil)-5-(4-hidroxifenil) 4,5-dihidro-1H-pirazoles (5d)

Sólido branco (64,4 mg, 92%); pf:165,2-167,3°C; RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 9,38 (s, 1H), 2,77 (dd, 1H, J=16.33, J=10.63 Hz), 3.39 (dd, 1H, J=16.17, J=10.62 Hz), 4,71 (dd, 1H, J=10,53, J=7,52 Hz), 6,72 (d, 1H, J = 8,24 Hz), 7,18 (d, 1H, J = 8.24 Hz) 7,36 (d, 1H, J = 8.24 Hz), 7,62 (d, 1H, J = 8.24 Hz); RMN-13C (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ Anel Ph (127,09; 127,09; 128,83; 129,71; 129,85; 133,35; 141,08, 155,03, 156,08, 160,45), 115,10(C=N), 40,50(CH<sub>2</sub>), 63,42(CH); IV (KBr) 3212 (OH), 3687 (N-H), 1645 (C=N) cm<sup>-1</sup>; Fórmula molecular: C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O.

## Avaliação da Atividade Antibacteriana

A suscetibilidade de espécies de bactérias gram positivas e gram negativas, frente aos compostos

sintetizados, foram testadas, seguindo metodologia proposta pela *Clinical and Laboratory Standards Institute* <sup>24</sup>, com modificações. As cepas foram plaqueadas em caldo Ágar Muller Hinton (CMH) e incubadas por 24 horas a 35°C.

Os pirazóis foram dissolvidos em dimetilsulfóxido (DMSO). A seguir, 250 µL dessa solução primária foi transferida para um tubo contendo 250 µL de Solução diluição (SD) (ácido clorídrico 0,1N com 1 gota de Tween 80). Os 500 µL dessa nova solução foram diluídos em 2 mL de caldo Muller Hinton (CMH) para obtenção da primeira concentração. Posteriormente, com auxílio de pipeta multicanal, foram feitas sucessivas diluições na microplaca para se obter as diferentes concentrações de pirazóis (1000; 250; 62,5; 15,6; 3,9 µg/mL).

Para preparação do inóculo, 5 colônias pequenas foram suspensas em 5mL de solução fisiológica estéril, seguido de diluição (1/1000), em caldo Muller Hinton, obtendo, assim, uma concentração aproximada de 5x10<sup>5</sup> UFC/mL. A suspensão foi ajustada para que sua turbidez coincidissem com a da solução padrão McFarland de 0,5.

Para realização dos testes, 75 µL do inóculo ajustado foram transferidos para cada poço contendo as soluções de pirazóis e a mistura incubada a 35°C por 24 horas. A Concentração Mínima Inibitória foi definida como a menor concentração do composto que resultou em supressões da atividade metabólica bacteriana, em relação ao controle, possibilitando a quantificação da inibição antibacteriana. Para avaliar a ocorrência de inibição, foi utilizado leitor de microplacas Elisa em 254 nm. Como controles, foram utilizados poços contendo apenas as soluções de pirazóis ou colônias de bactérias.

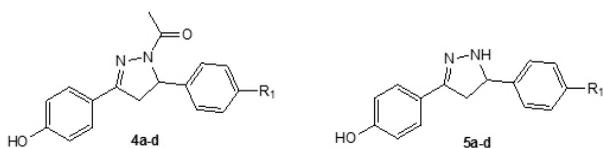
## Resultado e Discussões

As chalconas (3a-c) foram sintetizadas, de acordo com procedimento 1, no esquema 1 <sup>25, 26</sup> por meio da condensação aldólica de Claisen-Schmidt via catálise básica. As chalconas (2E)-1-(4-metilfenil)-3-(4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona (3a), (2E)-1-(4-metoxifenil)-3-(4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona (3b), (2E)-1-fenil-3-(3-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona (3c) e apresentaram 79%, 72% e 81% de rendimento,

respectivamente. A chalcona (2E)-1-(4-nitrofenil)-3-(4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona (3d) foi sintetizada de acordo com o procedimento 2, esquema 1 via catálise ácida e apresentou 87% de rendimento<sup>25,26</sup>. Os Pirazóis acetilados (4a-d), Figura 1, foram sintetizados de acordo com o procedimento 3, descrito no esquema 2 e os rendimentos das sínteses e os resultados da avaliação antibacteriana dos pirazóis estão descritos na Tabela 1.

As sínteses foram realizadas utilizando chalcona e hidrazina em meio ácido sobre refluxo com temperatura de 95°C<sup>25</sup>. O tempo médio de reação variou entre 3-8 horas. Fatores como a estrutura e a posição dos substituintes possui significativa influência sobre a taxa de conversão dos reagentes. Assim, como a utilização de ácido acético e o solvente também influencia o rendimento da reação, pois o ácido transfere próton às moléculas dos derivados pirazolidínicos, dificultando a sua precipitação em meio aquoso<sup>26</sup>.

O procedimento proposto para síntese dos pirazóis acetilados envolve a formação da hidrazina acetilada, com subsequente ataque nucleofílico do nitrogênio sobre a ligação carbono-carbono na posição β em relação carbonil acetônica. A acidez do meio reacional favorece a protonação da carbonila, aumentando a reatividade do carbono β, favorecendo a adição a dupla ligação, via adição de Michael. Geralmente, grupamentos doadores de elétrons, substituindo o anel aromático, podem dificultar a reação, porque tendem a diminuir a eletrofilicidade do carbono β, enquanto, grupamentos retiradores de elétrons aumentam significativamente o caráter positivo do carbono β, facilitando a reação. Após, uma sequência de reações intramolecular ocorre à formação do pirazol<sup>26</sup>.



**Figura 1.** Estrutura básica dos pirazóis acetilados (4a-d) e não acetilados (5a-d).

Os derivados pirazolidínicos não acetilados (5a-d) foram sintetizados, de acordo com o procedimento 4, apresentado no esquema 2, com rendimentos em concordância com a literatura, variando entre 82 e 92%<sup>25,26</sup>. Os rendimentos das sínteses e os resultados da avaliação antibacteriana dos pirazóis estão descritos na tabela 1.

As sínteses foram realizadas, utilizando chalcona e hidrazina em meio etanólico sobre refluxo com temperatura de 95°C<sup>25</sup>. O tempo médio de reação variou entre 10- 24 h. Fatores como a estrutura e a posição dos substituintes mostraram ter profunda influência sobre a taxa da reação<sup>26</sup>.

**Tabela 1.** Concentração mínima inibitória (CMI) dos pirazóis acetilados/não acetilados sintetizados.

Compostos	R <sub>1</sub>	Rendimento(%) (Procedimento)	CMI (µg/mL)					
			Cepas					
			<i>P.aeruginosa</i> ATCC9027	<i>B.cepacia</i> ATCC17759	<i>E. coli</i> ATCC25312	<i>E. coli</i> ATCC8739	<i>S. aureus</i> ATCC6538	<i>M.linus</i> ATCC14028
4a	CH <sub>3</sub>	89(III)	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
4b	OCH <sub>3</sub>	43(III)	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
4c	NO <sub>2</sub>	89,8(III)	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
4d	H	81(III)	>1000	>1000	>1000	1000	1000	1000
5a	CH <sub>3</sub>	81,9(IV)	1000	1000	NR	1000	250	1000
5b	OCH <sub>3</sub>	82(IV)	1000	1000	NR	1000	250	250
5c	NO <sub>2</sub>	83(IV)	1000	1000	NR	250	62,5	62,5
5d	H	92(IV)	250	1000	NR	250	62,5	62,5

\* NR: Não realizado; <sup>III</sup> Pirazóis acetilados: Chalcona (0,33mmol), ácido acético (3mL), hidrato de hidrazina 70% (0,2mL, 0,33mmol), temperatura: 95 °C, tempo da reação em refluxo: 3-8h; <sup>IV</sup> Pirazóis não acetilados: Chalcona (0,33mmol), etanol absoluto 99,5% (3mL), hidrato de hidrazina 70% (0,2mL, 0,33mmol), temperatura: 95°C, tempo da reação em refluxo: 10-24h.

#### ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DOS PIRAZÓIS

O objetivo principal dos ensaios foi avaliar a capacidade dos pirazóis sintetizados de inibir o crescimento bacteriano das cepas selecionadas. Concomitantemente, foi possível avaliar a influência dos grupos substituintes no anel A sobre a Concentração Mínima Inibitória, bem como o aumento ou diminuição desta provocada pela presença do grupo acetila ligado ao anel pirazolidínico.

A princípio, a CMI dos pirazóis avaliados foi determinada por leitura visual, após 24 horas de incubação, observando-se a turvação dos poços. Para confirmar os resultados, foi utilizado leitor de microplacas Elisa em 254nm. O crescimento nos poços contendo as soluções

com os pirazóis foi comparado àquele observado nos poços controle, contendo somente a bactéria ou somente o pirazol. Os testes foram considerados válidos quando houve crescimento máximo de 10% em relação ao poço controle com a bactéria. Dessa forma, a absorvância do poço contendo o ativo, menos a absorvância do poço contendo somente o pirazol, dividido pela observada no poço controle contendo apenas bactéria, deveria ser menor ou igual a 10%.

A resazurina (7-hidroxi-3H-fenoxazina-3-ona-10-óxido), um indicador de óxido-redução utilizado na avaliação da viabilidade de células microbianas, foi utilizada para evidenciar a presença de bactérias nos poços. Essa substância de cor azul, na presença de células viáveis, é oxidada a resofurina, de coloração vermelha. Quando não existiam mais bactérias vivas no poço, este permanecia azul<sup>27</sup>. Análise da relação estrutura atividade dos compostos avaliados frente aos valores de inibição de crescimento obtidos evidencia que a inserção do grupamento acetila ligado ao anel pirazolidínico (4a-d), não contribuiu para a atividade antibacteriana. Todos os pirazóis acetilados apresentaram CMIs, maiores ou iguais a 1000 µg/mL, para todas as cepas avaliadas, não sendo consideradas relevantes.

Os compostos 5c e 5d demonstraram boa atividade, especialmente, sobre as espécies: *Staphylococcus aureus* e *Micrococcus luteus*, para as quais a inibição foi alcançada na concentração de 62,5 µg/mL. Esses compostos têm como característica a presença de grupo retirador de elétrons NO<sub>2</sub> (5c) ou ausência de substituinte ligado ao anel A (5d). Esses resultados, comparados aos dos compostos 5a e 5b com substituintes R1: CH<sub>3</sub> e OCH<sub>3</sub>, respectivamente, permitem sugerir que a presença de grupos retiradores de elétrons gera um aumento da atividade biológica analisada.

Sobre a maior atividade antibacteriana dos pirazóis não acetilados em espécies gram-positivas é possível que isso ocorra devido às diferenças estruturais existentes entre a parede celular de bactérias gram-positivas e gram-negativas. Nessas últimas, a parede celular é muito mais complexa, dificultando a penetração de possíveis substâncias antibacterianas, sendo assim, compostos mais lipofílicos podem apresentar maior atividade, por ter sua absorção favorecida<sup>27</sup>.

Por fim, vale ressaltar que a escolha de manter fixa

a hidroxila livre na posição para do anel B deve-se ao fato de derivados pirazolidínicos com esse grupo terem apresentado alta atividade antibacteriana<sup>28</sup>. A hidroxila livre nessa posição tem como característica interagir com receptores enzimáticos, responsáveis por importantes processos metabólicos bacterianos, mediante ligações de hidrogênio e também aumentar o caráter hidrofílico da molécula, facilitando a dissolução em meio aquoso, e não interferindo na capacidade destas moléculas por meio das barreiras lipofílicas, possibilitando o seu transporte para o interior da célula<sup>29</sup>.

O controle do caráter lipofílico e hidrofílico das moléculas é importante para aumentar a atividade antibacteriana, sendo o controle lipofílico um parâmetro fundamental, já que a permeabilidade da membrana celular tem influência na entrada e saída do fármaco<sup>19</sup>.

## Conclusão

A síntese dos pirazóis mostrou-se um procedimento extremamente simples e altamente eficaz, resultando na formação dos produtos com rendimentos apreciáveis. Os espectros de RMN confirmaram a formação dos produtos.

A metodologia proposta pela *Clinical and Laboratory Standards Institute*<sup>24</sup> com modificações, para a determinação da atividade antibacteriana, mostrou-se muito eficiente, pois é extremamente seletiva e muito simples de se realizar.

## Agradecimentos

Este trabalho teve apoio técnico do Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Técnico (CAPES) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG).

## Referências

1. Tomilov, Y.U., Okonnishnikova, G.P., Shulishov, E.V., Nfedov, O.M. Russ. Chem. Touro. **1995**, 44, 2114.
2. Bhaskarreddy D; Chandrasekhar B. N; Padmavathi V; Sumathi R. P; Synthesis, **1998**, 41, 491.
3. Ali, M.A., Shaharyar, M., Siddiqui, A.A., Sriram, D., Yogeewari, P., Clercq, E.D. Acta Pol. Pharm. **2007**, 63, 435.
4. Shaharyar, M., Siddiqui, A.A., Ali, M.A. Bioorg. Med. Chem. Lett. **2006**, 16, 4571.

5. Bizzarri, B., Manna, F., Bolasco, A., Secci, D., Chimenti, P., Granese, A., Rivanera, D., Lilli, D., Scaltrito, M.M., Brenciaglia, M.I. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, 15, 603.
6. Nielsen, S.F., Christensen, S.B., Cruciani, G., Kharazmi, A., Liljefors, T. *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 4819.
7. Ballesteros, J.F., Sanz, M.J., Ubeda, A., Miranda, M.A., Iborra, S., Paya, M., Alcaraz, M. *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 2794.
8. Parmar, S.S., Pandey, B.R., Dwivedi, C., Harbinson, R.D. *J. Pharm. Sci.* **1974**, 63, 1152.
9. Soni, N., Pande, K., Kalsi, R., Grupta, T.K., Parmar, S.S., Barthwal, J.P. *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.* **1987**, 56, 129.
10. Batulin, Y.M. *Farmakol. Toksikol.* **1968**, 31, 533.
11. Johnson, M., Younglove, B.B., Lee, L., LeBlanc, R., Holt, H.Jr., Hills, P., Mackay, H., Brown, T., Mooberry, S.L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, 17, 5897.
12. Turan-Zitouni, G., Chevallet, P., Kilic, F.S., Erol, K. *Eur. J. Med. Chem.* **2000**, 35, 635.
13. Manna, F., Chimenti, F., Fioravanti, R., Bolasco, A., Secci, D., Chimenti, P., Ferlinib, C., Scambia, G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, 15, 4632.
14. Roecker, A.J., Coleman, P.J., Mercer, S.P., Schreier, J.D., Buser, C.A., Walsh, E.S., Hamilton, K., Lobell, R.B., Tao, W., Diehl, R.E., South, V.J., Davide, J.P., Kohl, N.E., Yan, Y., Kuo, L.C., Li, C., Fernandez-Metzler, C., Mahan, E.A., Prueksaritanont, T., Hartmana, G.D. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, 17, 5677.
15. Prasad, Y.R., Rao, A.L., Prasoona, K., Murali, K., Kumar, P.R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, 15, 5030.
16. Jeong, T.S., Kim, K.S., Kim, J.R., Cho, K.H., Lee, S., Lee, W.S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, 14, 2719.
17. Claramunt, R.M., Cornago, P., Torres, V., Pinilla, E., Torres, M.R., Samat, A., Lokshin, V., Valés, M., Elguero, J. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6881.
18. Murphy, S.T., Case, H.L., Ellsworth, E., Hagen, S., Huband, M., Joannides, T., Limberakis, C., Marotti, K.R., Ottolini, A.M., Rauckhorst, M., Starr, J., Stier, M., Taylor, C., Zhu, T., Blaser, A., Denny, W.A., Lu, G.L., Smail, J.B., Rivault, F. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, 17, 2150.
19. Nowakowska, Z., Kedzia, B., Wyrzykiewicz, E. *II Farmaco* **2001**, 56, 325.
20. Holla, B.S., Akberali, P.M., Shivananda, M.K. *II Farmaco* **2000**, 55, 256.
21. Domeneghini, L.C. Em obtenção de Chalconas Sintéticas com Potencial Atividade Biológica. Dissertação Florianópolis: Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, **2006**.
22. Jayapal, M.R., Prasad, S.K., Sreedhar, Y.N. *J. Chem. Pharm. Res.* **2010**, 2, 127.
23. Bhat, B.A., Dhar, K.L., Puri, S.C., Saxena, A.K., Shanmugavel, M., Qazi, G.N. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, 15, 3177.
24. and Laboratory Standards. Padrões de desempenho para disco antimicrobianos e testes de sensibilidade de diluição de bactérias isoladas de animais. Padrão aprovado, 2ª ed. Documento NCCLS M31-A2. Clinical and Laboratory Standards Institute, Wayne, PA; **2002**.
25. Badri, N.A., Deepika, S.T., Mugdha, T., Asish, K.S., Ramarão, G.H., Ghorpate, S.B., Mahabir, P.K. *Chem. Biol. Drug Des.* **2010**, 45, 430.
26. LeBlanc, R., Dickson, J., Brown, T., Stewart, M., Pati, H.N., VanDerveer, D., Arman, H., Harris, J., Pennington, W., Holt, H.L., Lee, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, 13, 6025.
27. Palomino, J.C., Martin, A., Camacho, M., Guerra, H., Swings, J., Portaels, F. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2002**, 46, 2720.
28. Kromann, H., Larsen, M., Boesen, T., Scronning, K., Nielsen, S.F. *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, 39, 993.
29. Belofsky, G., Percivill, D., Lewis, K., Tegos, G.P., Ekart, J. *J. Nat. Prod.* **2004**, 67, 481.

Lucas D. Dias<sup>1</sup>, Thiago R. Freitas<sup>1</sup>, Andreza S. Figueredo<sup>1</sup>, Diorgenes P. Santana<sup>1</sup>, Plínio L. F. Naves<sup>1</sup>, Gilberto L. B. de Aquino<sup>1</sup> & Luciano M. Lião<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Unidade de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Br 153, Nº 3105 Fazenda Barreiro do Meio - Campus Henrique Santillo 75.132-903, Anápolis-GO, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, 74001-970, Goiânia-GO, Brasil.

\*E-mail: gilberto.benedito@eug.br

# Estudos de Viabilidade Econômica da Utilização dos Óleos e Gorduras Residuais para Produção de Biodiesel no Brasil.

Rubia P. L. Camargo & Cláudia R. R. Carvalho

A escassez de fontes não renováveis e a geração de resíduos fazem com que estudos sejam realizados para tentar minimizar estes impactos. A produção de óleos e gorduras residuais (OGR) e o seu descarte inadequado geram a necessidade de sua utilização, sendo uma delas a produção de Biodiesel, o que auxilia na produção de fontes renováveis de energia. Este artigo analisou estudos da viabilidade econômica da fabricação de Biodiesel por OGR, comparado com o óleo de soja, e verificou que logística correta e conscientização da população podem resultar em um biodiesel de ótima qualidade e custo mais baixo.

**Palavras-chave:** *Biodiesel; resíduos; OGR*

The scarcity of non-renewable resources and waste generation causes is done to try to minimize these impacts. The production of waste oils and fats (OGR) and its improper disposal, makes it necessary to use, one being the production of biodiesel, which assists in the production of renewable energy. This article studies examined the economic feasibility of production of Biodiesel by OGR, compared with soybean oil, and checking that the correct logistics, an awareness of the population may result in a biodiesel great quality and at lower cost.

**Keywords:** *Biodiesel; waste; OGR*

## Introdução

O crescimento populacional leva à necessidade de maior produção de alimentos, consequência de maior consumo de matéria-prima e exacerbada geração de resíduos, hoje um problema mundial. Os óleos e gorduras refinados são muito utilizados em lanchonetes, restaurantes, cozinhas (industriais e domésticas), para cocção de vários tipos de alimentos, geralmente, utilizados por várias vezes até que se oxidem. Assim, geram mais de 400 substâncias químicas diferentes<sup>1</sup>, tornando-se “rançosos”, escurecendo e ficando mais viscosos, comprometendo a qualidade do óleo e do alimento. Sendo assim, é necessária a sua troca, gerando, então, os óleos e gorduras residuais (OGR) que, quando despejados de forma inadequada, ocasionam muitos problemas, tanto à rede de esgoto, quanto ao meio ambiente.

Dessa forma, faz-se necessário que os óleos de gorduras residuais tenham destino diferente do que o lançamento nas tubulações de esgotos das cidades, uma vez que 1 litro de óleo pode contaminar 25 mil litros de água<sup>2</sup>. Assim, é preciso a criação de uma logística reversa eficaz de coleta deste óleo para evitar esta contaminação gerada pela população. Dentre as possíveis aplicações para esse agente poluente, tem-se o uso como insumo para a produção de massa para vidraceiro; produção de ração para animais; produção de sabão e uso na produção de biodiesel.

Levando em consideração a importância do uso de energias renováveis, devido à possível escassez de fontes não renováveis, como por exemplo, o petróleo, há a necessidade cada vez maior de produção de biocombustíveis, como o biodiesel. Este precisa ser economicamente viável, estar e ser capaz de competir, tanto em qualidade, quanto em custo com o diesel. Com isso, este artigo avaliará estudos de viabilidade econômica realizados sobre biodiesel produzido por OGR, devido o custo de produção de biodiesel ainda ser tão alto, o que não o deixa tão atrativo, havendo a necessidade de pesquisas na produção de biodiesel de outras matérias-primas, não só o óleo de soja.

## Óleo e Gordura Residual

Os Óleos e Gorduras Residuais (OGRs), depois de formados e utilizados, geralmente, são despejados na rede de esgoto, gerando uma série de implicações negativas de ordem ambiental e econômica, tais como quando<sup>2</sup>:

- Lançados diretamente em aterros sanitários, podem impermeabilizar o solo, o que impede que as águas pluviais penetrem e cheguem ao lençol freático;
- Sofrem decomposição por microrganismos, o que gera a produção de metano, principal composto que ajuda no aumento do efeito estufa, além de poder reter vinte vezes mais energia que o dióxido de carbono;
- Lançados diretamente na rede de esgoto, o que pode causar o entupimento desta, além do mau cheiro exalado pelo seu acúmulo, sendo que, para sua retirada, é necessária a utilização de produtos químicos nocivos à qualidade da água;
- Em contato com os mananciais e, por serem mais leves que a água, formam uma nata sobrenadante, que impede a passagem de luz solar, fator essencial à oxigenação do manancial.

Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados (produção > 100kg /mês), revela um valor da oferta brasileira superior à 30.000 toneladas anuais.<sup>6</sup>

Após coletados, os OGRs são resíduos de grande variedade e baixa qualidade, sendo, então, necessária destinação correta e a possibilidade de se produzir um biocombustível de boa qualidade e de custo baixo, para que realmente se torne, competitivo como se espera. A produção de biodiesel por OGR tem aproveitamento em 88%, sendo que 2 %, após a filtração, consistem em matéria sólida e 10%, após o processo reacional, convertem-se em glicerina, o que mostra que sua reciclagem é viável.<sup>7</sup>

## Biodiesel e sua Produção

O biodiesel é um combustível renovável, derivado de óleos vegetais – tais como óleos de mamona, palma (dendê), girassol, algodão, soja, pinhão-manso, amendoim, microalgas, babaçu e demais oleaginosas, bem como óleos e gorduras residuais - ou de gorduras animais; obtido por meio de processo de transesterificação (Figura 1), formado pela reação de um álcool com um catalisador, que resulta em mono-álquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, sendo um combustível alternativo de queima limpa e que pode ser utilizado em motores do ciclo diesel, em qualquer concentração de mistura com o óleo diesel.



**Figura 1:** Reação de transesterificação<sup>30</sup>

A produção acumulada de biodiesel, até março de 2013, foi de 671.859 m<sup>3</sup>, representando um aumento de 6,9% em relação à produção do mesmo período de 2012. O estado com maior participação na produção de biodiesel no primeiro trimestre de 2013 foi o Rio Grande do Sul (27%), seguido de Goiás (21%) e Mato Grosso (14%). Já em termos regionais, o Centro-Oeste respondeu por 41% da oferta total de biodiesel (276.031 m<sup>3</sup>), seguido pelas regiões Sul (34% da produção, com 224.863 m<sup>3</sup>) e Nordeste (12%, com 83.112 m<sup>3</sup>).<sup>3-31</sup>

Mundialmente, adotou-se uma nomenclatura para padronizar a concentração do Biodiesel na mistura Diesel/ Biodiesel, sendo o Biodiesel BXX, em que XX é a percentagem em volume do Biodiesel, por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de Biodiesel, respectivamente.<sup>4</sup> O biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, comparado com o óleo diesel, considerando-se a reabsorção pelas plantas.<sup>5</sup> Ressalta-se que ele pode ser usado em qualquer motor diesel.

## Referencial Empírico

Em algumas pesquisas realizadas no Brasil sobre aproveitamento de OGR, Rocha<sup>8</sup> analisou e realizou um estudo de caso sobre a cadeia produtiva dos óleos de gorduras residuais com foco nos agentes coletores de resíduos urbanos da cidade de Fortaleza. Este estudo propôs elaborar e aplicar uma metodologia de análise da cadeia logística reversa dos óleos de cozinha, visando contribuir para a sua estruturação e fortalecimento, considerando geradores residenciais e empresariais urbanos, bem como fortalecer e ampliar a gama de insumos para a produção de biodiesel. Tal estudo teve o objetivo de responder à questão-chave de como garantir a sustentabilidade dos benefícios socioeconômicos, oriundos da produção de biodiesel, ou outros produtos,

a partir do uso do OGR como insumo. Utilizou-se como metodologia uma técnica de Preferência Declarada, para identificar as variáveis-chaves que levariam os geradores domiciliares de OGR da cidade de Fortaleza a transacionarem com o resíduo, e pelo modelo PLFC (Problema de Localização de Facilidades Capacitado), para localizar ETPO's (Estações de Tratamento Primário) nesta mesma cidade.

Sousa et al<sup>9</sup>, analisaram a potencialidade da produção de biodiesel, utilizando óleos vegetais e gorduras residuais na Universidade de Santa Cruz do Sul (UESC). Inicialmente, foram coletados dados, tendo como fontes de pesquisa IBGE e FAO, para produção, área plantada, área colhida, exportação e importação de mamona e dendê. Elaborou-se um orçamento inicial baseado na Planta Piloto instalada na UESC, estruturando os coeficientes técnicos e níveis de preço para cada matéria-prima e insumo, determinando, então, o custo de produção da firma, que foram classificados em fixos e variáveis. A partir dos níveis de custo e receita, construiu-se o fluxo de caixa, que permitiu o cálculo dos indicadores econômicos<sup>9</sup>: Valor Presente Líquido (VLP), Taxa Interna de Retorno (TIR) e a relação Benefício/Custo (B/C), para analisar a viabilidade de investimentos da natureza proposta no trabalho. Utilizou-se uma taxa de desconto de 14,5% (Banco do Nordeste do Brasil) e considerou-se um fluxo de caixa para 15 anos, vida média dos equipamentos utilizados na unidade de produção. O custo total de produção do biodiesel empregando OGR apresentou-se menor comparativamente à mamona e dendê e o custo médio (R\$/L) de OGR, mamona e dendê foram de R\$ 1,05 (0,48US\$ L-1), R\$ 1,43(0,66 US\$ L-1) e R\$ 1,49(0,69 US\$ L-1), respectivamente.

Sousa Jr<sup>10</sup> descreveu as características físico-químicas, organolépticas e recicláveis dos OGR e o seu gerenciamento no Brasil, discutindo comparativamente as formas de reciclagem dos OGR no Brasil e traçando um panorama da reciclagem. Verificou que a coleta seletiva para OGR é o melhor resultado encontrado para esse tipo de material em termos de gerenciamento de resíduos e reciclagem, mas, é claro, que no Brasil, apesar de existirem vários projetos e iniciativas bem-sucedidos de coleta de OGR, a sua coleta e reciclagem ainda é tímida e precisa muito da iniciativa pública e privada para que esse tipo de reciclagem cresça e possa chegar à totalidade (ou quase) do OGR consumido.

Barbosa e Pasqualetto<sup>11</sup> revisaram sobre o aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel, e para obter os excelentes resultados que o biodiesel de OGR possui, é inevitável que o óleo de fritura, que traz consigo muitas impurezas, oriundas do próprio processo de cocção de alimentos, necessite proceder de uma pré-purificação e secagem dos óleos antes da reação de transesterificação. Com a instalação de uma pequena unidade de produção de biodiesel, utilizando o óleo residual de fritura como matéria-prima para essa produção, a instituição, estaria ajudando a preservar o meio ambiente e garantindo a qualidade de vida da população. Assim, sob dois aspectos, o ambiental, na diminuição da contaminação de rios e emissão de gases poluidores, e por não ser descartado na rede de esgoto e o econômico, por evitar gastos e na produção de biocombustíveis.

Hocevar<sup>5</sup> discorreu sobre o biocombustível de óleos e gorduras residuais – a realidade do sonho, em que expõe a existência de um produto com excelentes perspectivas para se tornar uma “estrela do mercado”, o biodiesel, pois atende às necessidades ambientais, e tem tecnologia conhecida. No entanto, não se pode afirmar que o OGR será uma excelente matéria-prima, devido suas dificuldades logísticas para coleta e distribuição para fabricação do biodiesel, e que este deva ser produzido a partir de outras fontes, como palma e dendê.

Alvarenga e Soares<sup>12</sup>, por meio de um questionário, trabalhou a geração de OGRs nos estabelecimentos comerciais da cidade de Itabira-MG, avaliando e discutindo a potencialidade de produção de biodiesel, o retorno financeiro e fatores logísticos. Verificou-se que, para a cidade de Itabira, não há produção suficiente de OGR, inviabilizando, no momento, a produção de biodiesel em grande escala. Contudo, em relação à simulação feita com os custos de produção do biocombustível, os valores encontrados são compatíveis aos do mercado consumidor.

Christoff<sup>13</sup> avaliou a viabilidade econômica da instalação de uma planta piloto para produção de biodiesel de OGR na cidade de Guaratuba, disponibilizado pelos principais estabelecimentos comerciais (restaurantes, lanchonetes e hotéis) que se dispuseram a doar este OGR dessa cidade. Na baixa temporada, (abril - novembro) o volume médio de OGR doado corresponde a 2.400 L por mês e em alta temporada (dezembro - março), 5.700 L por mês. Com a análise de viabilidade, verificou-se que

para converter o OGR em biocombustível, o investimento necessário para implantação de uma mini usina com capacidade de produção aproximada de 10.000 litros/mês, seria em torno de R\$ 115.000,00. Baseando-se neste custo e na quantidade de biodiesel produzida, foi possível estimar o custo de produção de um litro de biodiesel. Em baixa temporada, este custo equivale a R\$ 1,52/L de biodiesel; em alta temporada, o custo diminui para R\$ 0,84/L de biodiesel. Analisou-se ser economicamente viável, pois a prefeitura economizará por ano R\$ 21.000,00 e o retorno do investimento se dará em 5 anos.

## Legislação

Existem alguns documentos legais que foram desenvolvidos para auxiliar essas ações e outras que ainda estão em trâmite legal:

### GOVERNO FEDERAL<sup>14-17</sup>

- a) Lei nº 12305/2010 e Decreto nº 6.514/2008 – Chamada Lei de crimes ambientais, que considera como crime ambiental lançar qualquer resíduo, sólido, líquido ou gasoso, detritos, óleos ou substâncias oleosas, sendo que a multa varia de 5 mil a 50 milhões de reais.
- b) Resolução do CONAMA nº 357/2005 – Determina o limite máximo de 50 mg L<sup>-1</sup> para lançamento de óleos e gorduras nos corpos d’água.
- c) Informe técnico nº 11/2004, da Anvisa – Sobre Boas práticas de Fabricação para utilização e descarte de óleos e gorduras utilizados em frituras, com objetivo de atingir o uso doméstico, pequenos comerciantes, restaurantes e outros. É apenas informe que em geral ressalva que o ideal é não haver reutilização do óleo de fritura.
- d) Cartilha de Boas práticas de Fabricação para Serviços de Alimentação, da Anvisa

### ESTADO DE SÃO PAULO<sup>18-19</sup>

- a) Lei estadual nº 12.047/2005 – institui o Programa Estadual de tratamento e reciclagem de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal e uso culinário
- b) Lei estadual nº 12.528/2007 – Torna obrigatória a implantação do processo de coleta seletiva de lixo em shopping centers, condomínios residenciais... (não regulamentada)

## ESTADO DO RIO DE JANEIRO<sup>20</sup>

- a) Lei estadual nº 5.065/2007 - institui o Programa Estadual de tratamento e reciclagem de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal e uso culinário (não regulamentada)

## DISTRITO FEDERAL<sup>21-22</sup>

- a) Lei nº PL 255/2007 - Decreta a obrigatoriedade de manter recipientes próprios destinados ao recolhimento dos óleos utilizados
- b) Decreto nº 31.858/2010 – Regulamentou o projeto acima - Programa Recóleo.

## ESTADO DO PARANÁ<sup>17-23</sup>

- a) Cartilha de Boas práticas de Fabricação para Serviços de Alimentação, da Anvisa
- b) Lei estadual nº 16.393/2010 – Programa de incentivo a reciclagem do óleo de cozinha para a produção de Biodiesel, através da desoneração progressiva no pagamento de impostos estaduais.

Existem leis e decretos para evitar e proibir a poluição das águas com o descarte de óleos e gorduras residuais. Algumas cartilhas, como a da Anvisa, ensinam como deve ser armazenado e descartado, o que falta são mais ações de Educação Ambiental, e campanhas, para conscientização da população.

## Metodologia

Durante o estudo serão estimadas e analisadas as perspectivas de desempenho financeiro da produção do biodiesel de OGR, relacionadas com o produto final, tais como o custo do produto, a análise de suas características e outras variáveis, como, custos de produção, tipos de matérias-primas utilizadas no processo, demanda que existe no mercado, preço final do produto. Será feito um comparativo com a produção de biodiesel produzido por matérias-primas tradicionais, para que se tenha a base de comparação para a viabilidade econômica, levantando informações a respeito dos dados já citados, como visto no referencial empírico.

Também se pretende identificar as ações públicas e privadas relacionadas a aproveitamento de OGR, identificar as principais dificuldades e soluções inerentes

a essas ações, propondo, ao final, um conjunto de estratégias sociais e econômicas que teoricamente permitam viabilizar a coleta e o uso de OGR para a produção de biodiesel.

Dessa forma, busca-se, neste trabalho, relacionar um aspecto socioeconômico a um aspecto químico de produção de biocombustíveis, sendo que ambos visam confirmar a possibilidade da produção de biodiesel de OGR, o que demonstra a sua importância socioeconômica.

## Resultados e Discussão

### CUSTO DO PRODUTO – BIODIESEL DE OGR

Para que o biodiesel se torne mais competitivo e possa ser utilizado em uma grande concentração, deve-se reduzir o seu valor (R\$), e para isso é necessário controlar o seu custo durante sua produção, pois, ainda não possui o mesmo custo que o do diesel, de acordo com o Gráfico 1.<sup>3</sup>

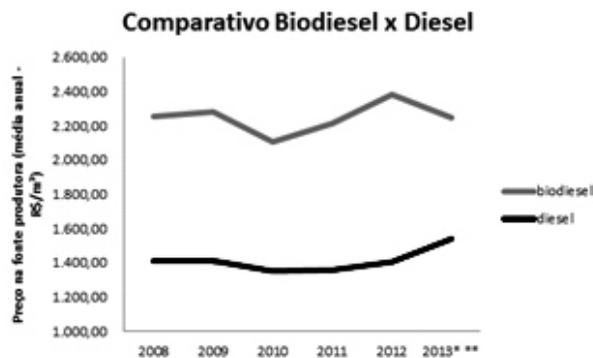


Gráfico 1: Gráfico comparativo dos preços do biodiesel e do diesel na fonte produtora (média anual).

Verifica-se, que o preço na fonte produtora (R\$/m³), o valor do biodiesel (varia de 2.100,00 a 2.400,00), e o diesel (1.400,00 a 1.600,00), nos últimos seis anos, comprovando a necessidade de pesquisas e utilização de novas matérias-primas que reduzam este custo.

Uma das maneiras é transferindo ao campo as conquistas tecnológicas consolidadas com matérias-primas como a mamona, palma, girassol amendoim, canola e outras, reduzindo dependências da soja, criando condições para maiores inserções regionais na cadeia

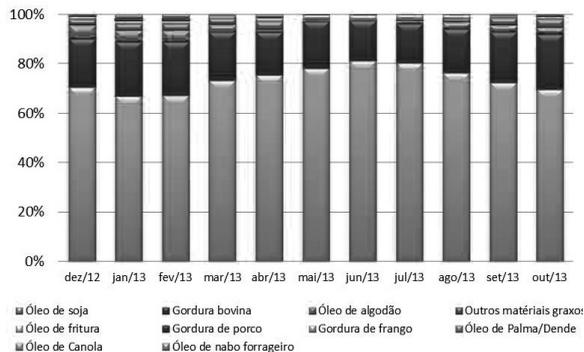
produtiva do biodiesel.

Utilizar o exemplo do etanol, é fortalecer a competitividade da cadeia produtiva em seu conjunto, dando uso econômico para todos os produtos (glicerina, farelo, álcool...); melhorar a qualidade do biodiesel desenvolvendo catalisadores, aditivos para a sua conservação e a produção do biodiesel “mais verde” com a substituição do metanol pelo etanol.<sup>25</sup>

**MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR OGR NO BRASIL**

Dentre as matérias-primas mais utilizadas, estão o óleo de soja, sebo bovino e óleo de algodão. (Gráfico2)<sup>26</sup> Do total, cerca de 60 a 70% da produção de biodiesel é com óleo de soja, devido a sua facilidade de plantação e produção. Os OGR estão presentes em “outros” devido a

Matérias Primas utilizadas para produção de biodiesel



sua quantidade utilizada ser bem pequena.

Gráfico 2: Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.

O principal desafio é reduzir o custo de produção, começando com as matérias-primas que definem 80% do custo. A busca por matérias-primas que consigam baratear o custo do biodiesel, dentre elas, os óleos e gorduras residuais, são uma excelente alternativa, conforme Zhang<sup>27</sup> e Phan<sup>28</sup>, devido seu custo ser cerca de 1,5 a 3 vezes mais baixo que óleos vegetais refinados. Para isso, é necessário avaliar o volume estimado de geração de OGR e sua utilização para produção de Biodiesel. Conforme mostrado no Gráfico 326, a quantidade de

OGR utilizados para produção de Biodiesel ainda é muito pequena, variando de 0,93 a 1,44%. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo<sup>26</sup>, a região Sudeste ainda é a que mais produz biodiesel a partir de OGR, em média, 7,6% nos últimos 6 meses, de todas as suas matérias-primas utilizadas, conforme Gráfico 4.<sup>26</sup>

Óleos e gorduras residuais

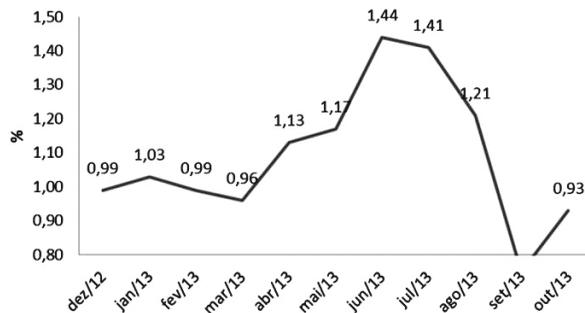


Gráfico 3: Variação de utilização de OGR para fabricação de Biodiesel no Brasil.

Percentual de óleos e gorduras residuais utilizados pra produção de biodiesel por região

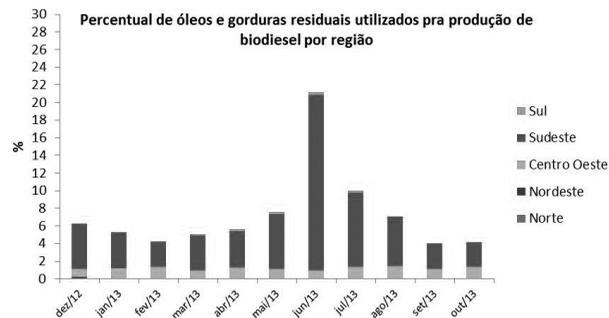


Gráfico 4: Percentual de óleos e gorduras residuais utilizados para produção de biodiesel por região

A reciclagem de OGRs no Brasil vem ganhando espaço, conforme mostra o Gráfico 3 acima, mas ainda é muito pouco para que se consiga produzir o suficiente de Biodiesel de OGR. O retorno do OGR ao ciclo produtivo, ao invés de ser despejado no ambiente ou esgoto, não é somente ecologicamente correto e lucrativo, mas também beneficia todos os cidadãos

brasileiros, de modo que o prejuízo para tratamento da água é repassado por meio de impostos e contas mensais de água. Nesse sentido, Sousa *et al*<sup>9</sup> observaram alguns problemas para se produzir biodiesel, a partir de OGR, sendo que as dificuldades englobam desde problemas técnico-científicos, aspectos culturais, como ausência de responsabilidade ambiental por parte da população, até as dificuldades inerentes à logística de coleta, tanto nas pequenas ou nas grandes cidades. Isso comprova a necessidade de implantação de mais projetos e iniciativas que englobem desde a educação e conscientização da população à coleta e à logística da própria coleta e da distribuição às indústrias.

O fluxo ideal deve começar com o consumidor (doméstico, comercial ou industrial), que utiliza o óleo para fritura e depois é acondicionado corretamente em frascos de plástico. Empresas previamente preparadas e recicladoras, tratam e purificam esse OGR utilizado e o vendem a indústrias de biodiesel; que passa, então, pelo processo de transformação em Biodiesel.

## Ações Públicas e Privadas

De acordo com a Tabela 1, existem muitos programas e iniciativas realizados em cada estado, desde ações privadas como públicas, mas resultados concretos ainda são poucos, como por exemplo, no Centro-Oeste que existe junto ao ProNEA – Programa Nacional de Educação Ambiental um Compromisso da cidade de Goiânia do dia 15 de abril de 2004 e que está dentro da 3ª edição do ProNEA de Brasília, em que a cidade garante seu compromisso em atuar junto ao trabalho de Educação ambiental, formando profissionais, educadores, na abrangência institucional e política, na comunicação (divulgação, bibliotecas, propagandas, iniciativas, bancos de dados de informações...), financiamentos e eventos.

Verificou-se que a região que mais tem incentivado a coleta de OGR é a região Sudeste, constatado, tanto pelos números obtidos pela ANP, quanto pelas iniciativas públicas e privadas. (Tabela 2)<sup>26</sup>, seguida da região Centro-Oeste que mostra um exemplo de campanha com incentivo financeiro da Saneago – Saneamento de Goiás SA, a qual lançou “Olho no óleo”, em que a pessoa, ao entregar o óleo de cozinha usado em um ponto de coleta, recebe um bônus em

forma de crédito na fatura de água e esgoto, referente à quantidade de óleo entregue.<sup>29</sup>

## DEMANDA DE OGR NO MERCADO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE OGR

Não há nenhuma legislação específica sobre a coleta ou utilização do OGR. Com isso, a coleta ou modelo de troca é realizado de acordo com costume ou necessidade de cada local, seguindo um critério particular e por estes motivos é difícil calcular o volume de OGR descartado.

Há vários estudos que verificaram que as estimativas de coleta de OGR variam de 2,45 a 8,6 litros per capita por ano. A média é de 4,85 litros per capita por ano e, considerando que são em média 198,7 milhões de brasileiros e se todo OGR gerado for coletado, serão em torno de 993,5 milhões de litros / ano, prontos para serem transformados em Biodiesel. Cerca de 80% do OGR é transformado em biodiesel, tem-se 875 milhões de litros / ano de Biodiesel de OGR, volume ainda modesto em frente à demanda de 2,3 bilhões de litros necessários a mistura B5.

## COMPARATIVO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ALGUMAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para se realizar um comparativo, é necessário conhecer as etapas da produção de biodiesel de óleo de soja e de OGR. Para se produzir o biodiesel de óleo de soja, é necessário que a soja passe por três etapas, armazenamento dos grãos, preparação dos grãos e extração do óleo bruto, para, então, depois de passar por um processo de transesterificação, produzir o biodiesel.

Para o de OGR, é necessário se coletar o óleo nas residências, postos de coletas ou comércios, que pode ser por doação, troca ou compra e, então, depois de alguns processos, filtração, decantação, esterificação e a transesterificação. De acordo com a Tabela 2, verifica-se que realmente é mais viável economicamente produzir Biodiesel de OGR, sendo que a diferença entre o custo da produção de biodiesel de óleo de soja (R\$ 2,92) e o de OGR (R\$ 2,05) em média, é de R\$ 0,87. Se for calculado baseado nos valores estimados no Item 3, em que a produção de biodiesel de OGR pode ser em média se 875 milhões de litros / ano a diferença pode ser aproximadamente R\$ 760 milhões, o que irá gerar uma economia considerável.

Tabela 1: Projetos e iniciativas de aproveitamento de OGR para a produção de biodiesel no Brasil.

Estado	Responsável	Projeto/Iniciativa
São Paulo	Bioauto São Paulo - Reciclagem de Oleo Vegetal	Programa de Reciclagem de Oleo Vegetal [1]
	DAJAC- Reciclagem de Oleo vegetal Ltda	Não identificado [2]
	Disk Oleo - Grupo Arantes	Não identificado [3]
	Granol - Indústria, comércio e Exportação AS	GrandDiesel [4]
	Instituto Conhecimento e vida - Com Vida	Ambiente Limpo [5]
	Ladatel/USP e Biodiesel Brasil Ltda	Biodiesel em Casa e nas Escolas [6]
	Oleo & Oleo Empreendimentos ambientais Ltda	Programa 4 x 1 [7]
	Prefeitura Municipal de Indaiatuba, SAAE, Feagri e Inhah	Programa Biodiesel Urbano [8]
	Remodela- Cooperativa de Processamento	Projeto Biodiesel [9]
	Assistência Social de resgate e Amparo a criança (ASSISBRAC)	Não Possui um Projeto [10]
Instituto Pensamento Nacional das Bases Empresariais (PNBE)	Programa Bióleo [11]	
Sindipan, Aipan, e IDPC (Entidades do ramo de panificação)	Campanha de recolhimento de óleo usado [12]	
Paraná	Associação dos Fumicultores do Brasil (AFUBRA)	Programa de Coleta de Oleo Saturado [14]
	BF Ambiental (Empresa do Grupo Big Frango)	Eco Oleo - Programa de coleta e reciclagem de óleo vegetal [15]
Santa Catarina	Associação dos Fumicultores do Brasil (AFUBRA)	Programa de coleta de Oleo Saturado [16]
Rio Grande do Sul	Associação dos Fumicultores do Brasil (AFUBRA)	Programa de coleta de Oleo Saturado [17]
	Cooperativa Mista de Fumicultores do Brasil Ltda.	Não identificado [18]
	Biotechnos Projetos Autossustentáveis Ltda	BioPlanet [19]
Rio de Janeiro	Cooperativa Disque Oleo Vegetal Usado	Oleo pela Natureza [20]
	Ecoleta- Comércio e Serviços de Reciclagem	Projeto Viva óleo [21]
	Instituto Ambiental Reciclar (IAR)	Pequenas Atitudes para grandes Soluções [22]
Ceará	Prefeitura Municipal de Volta Redonda	Eco Oleo [23]
	Cooperativa Socioambiental e de reciclagem de Quixadá	O-Limpo [24]
Brasília	EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária	Biofrito [25]
Goiás	Granol - Indústria, Comércio e Exportação AS	GrandDiesel [26]
Minas Gerais	Ladatel/USP e Biodiesel Brasil Ltda	Biodiesel em Casa e nas Escolas [27]
	Recóleo Coleta de Oleos Ltda	Recóleo [28]
Bahia	Associação Brasileira de Bares e Restaurantes - Bahias	Projeto Papa Oleo [28]

Referencias Tabela 2: [1] [www.bioauto.com.br/institucional\\_objetivos.php](http://www.bioauto.com.br/institucional_objetivos.php); [2] [www.dajac.com.br](http://www.dajac.com.br); [3] [www.disqueoleo.com.br](http://www.disqueoleo.com.br); [4] [www.granol.com.br](http://www.granol.com.br); [5] [www.redebomdia.com.br/Noticias/Dia-a-dia/5364/Projetos+ajudam+a+dar+fim+ao+oleode+cozinha+usado](http://www.redebomdia.com.br/Noticias/Dia-a-dia/5364/Projetos+ajudam+a+dar+fim+ao+oleode+cozinha+usado); [6] [www.biodieselbrasil.com.br/saibamais\\_escolas.asp](http://www.biodieselbrasil.com.br/saibamais_escolas.asp); [7] [www.oleooleo.com.br](http://www.oleooleo.com.br); [8] [www.indaiatuba.sp.gov.br/gabinete/biodiesel/](http://www.indaiatuba.sp.gov.br/gabinete/biodiesel/); [9] [www.remodela.com.br](http://www.remodela.com.br); [10] [www.assisbrac.org.br](http://www.assisbrac.org.br); [11] [www.institutopnbe.org.br/website/index.asp?cod=1856&idi=1&moe=76](http://www.institutopnbe.org.br/website/index.asp?cod=1856&idi=1&moe=76); [12] [www.sindipan.org.br/asp/reaproveitamentoDeOleo.asp](http://www.sindipan.org.br/asp/reaproveitamentoDeOleo.asp); [13] [www.grupopaodeacucar.com.br](http://www.grupopaodeacucar.com.br); [14] [www.afubra.com.br](http://www.afubra.com.br); [15] [www.londrix.com.br/noticias.php?id=63105](http://www.londrix.com.br/noticias.php?id=63105); [16] [www.afubra.com.br](http://www.afubra.com.br); [17] [www.afubra.com.br](http://www.afubra.com.br); [18] [www.diarioregionalrs.com.br](http://www.diarioregionalrs.com.br); [19] [www.biotechnos.net](http://www.biotechnos.net); [20] [www.disqueoleo.com.br](http://www.disqueoleo.com.br); [21] [www.vivaoleo.com.br](http://www.vivaoleo.com.br); [22] [www.iar.org.br](http://www.iar.org.br); [23] [www.portalvr.com/projetos/ecoleo.php](http://www.portalvr.com/projetos/ecoleo.php); [24] [www.quixada.ce.gov.br](http://www.quixada.ce.gov.br); [25] [www.cnpae.embrapa.br](http://www.cnpae.embrapa.br); [26] [www.granol.com.br](http://www.granol.com.br); [27] [www.biodieselbrasil.com.br/saibamais\\_escolas.asp](http://www.biodieselbrasil.com.br/saibamais_escolas.asp); [28] [www.recoleo.com.br/discuss.htm](http://www.recoleo.com.br/discuss.htm); [29] [www.abrasel.com.br/docs/manual-papa-oleo.pdf](http://www.abrasel.com.br/docs/manual-papa-oleo.pdf)

**Tabela 2:** Comparativo da produção de Biodiesel óleo de soja x OGR

Matéria Prima	Custo do óleo bruto	Custo do Biodiesel	Total
OGR <sup>9</sup>	1,00	1,05	2,05
Soja <sup>21</sup>	1,95	0,97	2,92

## Considerações Finais

A necessidade de redução de custo do Biodiesel é indiscutível, para que ele se torne realmente competitivo como o mercado econômico almeja. O biodiesel é justificado por externalidades positivas, como o meio ambiente, geração de emprego, segurança. Todo produto deve ser de fácil utilização, além de compatível com as preocupações de preservação do meio ambiente, apoiar-se em tecnologia conhecida no sentido de ser facilmente fabricado (manufaturável), agradar aos clientes e ser “vendável”.

Já o OGR necessita de uma logística eficaz para conseguir produzir um biodiesel de baixo custo e com quantidade suficiente que justifique sua produção e investimento, com isso, para ser viável economicamente, o biodiesel de OGR precisa mudar a rota atual, que inclui a produção de sabão, de massa de vidraceiro e de ração para animais, entre outros.

## Referências

1. Corsini, M. da s., Jorge, N., Miguel, A. M. R., Vicente, e., Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura, Química Nova, Vol. 31, 956-961, **2008**.
2. Sabesp – Companhia De Saneamento Básico Do Estado De São Paulo. Programa de Reciclagem de Óleo de Fritura – PROL. 2011. Disponível em <[http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp\\_doctos/programa\\_reciclagem\\_oleo\\_completo.pdf](http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/programa_reciclagem_oleo_completo.pdf)> Acesso em: 28/09/2013
3. Abiove- Associação Brasileira Das Indústrias De Óleos Vegetais Complexo Biodiesel: Comparativo biodiesel e diesel. Disponível em <http://www.abiove.com.br> Acessado em 17/06/13 a.
4. Yang, W.M., Maghbouli A, Li J, Chou S.K., Chua K.J. Performance, combustion and emission characteristics of biodiesel derived from waste cooking oils. Department of Mechanical Engineering, National University of Singapore, Singapore, Applied Energy 112, **2013**.
5. Hocevar, L., Biocombustível de óleos e gorduras residuais – a realidade do sonho. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel (2. : 2005 : Varginha, MG). Anais do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel: biodiesel: combustível ecológico / editores Pedro Castro Neto, Antônio Carlos Fraga. - Lavras: UFLA. 988. **2005**.
6. Parente, E. J. S.. Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecbio, Fortaleza, CE , **2003**.
7. Associação Nacional De Conservação Da Natureza (QUERCUS) Centro de Informação de Resíduos. Estratégia para gestão de óleos alimentares usados. Portugal. **2002**
8. Rocha, M. S. Análise da cadeia produtiva dos óleos de gordura residuais com foco nos agentes coletadores de resíduos urbanos: estudo de caso de Fortaleza. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós -Graduação, Fortaleza, **2010**.
9. Sousa, G. S., Pires, M.M., Alves. J.M., Análise da Potencialidade da produção de biodiesel utilizando óleos vegetais e gorduras residuais. Anais da 58ª Reunião Anual da SBPC - Florianópolis, SC – Julho, **2006**.
10. Sousa Jr, M. A.; Análise das características físico-químicas, organolépticas e recicláveis dos óleos e gorduras residuais e seu gerenciamento no Brasil. 140. Dissertação de Mestrado. Salvador. **2011**.
11. Barbosa, G. N., Pasqualetto, A. Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel. Universidade Católica de Goiás (UCG). 18 p. **2007**.
12. Alvarenga, B. M.; Soares, M. A. Potencialidade de produção de biodiesel por óleos e gorduras residuais na cidade de Itabira-MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 6., 2009. Montes Claros. Biodiesel: inovação tecnológica – anais. Lavras: UFLA, **2009**
13. Christoff, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia. Curitiba, **2007**.
14. Lei nº 12305, de 2 de agosto de **2010**. Institui a política nacional de resíduos sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.
15. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 3 ago. 2010. BRASIL. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 22/08/2013.
16. Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Informe Técnico nº. 11 de 05/10/2004. Dispõe sobre Boas Práticas de Fabricação para utilização e descarte de óleos utilizados em frituras. Disponível em: [www.anvisa.gov.br/alimento/informes](http://www.anvisa.gov.br/alimento/informes). Acesso em 18 de novembro de **2013**.
17. Anvisa: < <http://www.anvisa.gov.br>>, Acesso em 20 de novembro de **2013**.

18. Lei nº 12047, de 21 de setembro de 2005. Institui programa estadual de tratamento e reciclagem de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal e uso culinário. Assessoria Técnico Legislativa, São Paulo, SP, 21 set. **2005**
19. Lei Estadual nº 12528/07, de 02 de janeiro de **2007**. Obriga a implantação do processo de coleta seletiva de lixo em “shopping centers” e outros estabelecimentos que especifica, do Estado de São Paulo
20. Lei nº 5065, de 05 de julho de 2007. Institui o programa estadual de tratamento e reciclagem de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal e de uso culinário. Diário Oficial do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 05 jul. **2007**.
21. Lei PI nº 255/07, altera o decreto-lei n.º 257, de 29 de maio de 1970, que dispõe sobre a finalidade e organização básica do instituto de assistência médica ao servidor público estadual-iampspe- na redação dada pela lei n.º 2.815, de 23 de abril de **1981**
22. Decreto nº 31858/10, de 30 de junho de 2010. Regulamenta a execução do Programa de Tratamento e Reciclagem de Óleos e Gorduras Vegetais ou animais, de uso doméstico ou industrial, utilizados na fritura dos alimentos no âmbito do distrito Federal, criado pela Lei nº 4.134, de 05 de maio de **2008**
23. Lei nº 16393, de 2 de fevereiro de **2010**. Institui, no estado do Paraná, o programa de incentivo à reciclagem do óleo de cozinha para a produção de biodiesel, através da desoneração progressiva no pagamento de impostos estaduais, conforme especifica. Diário Oficial do Estado do Paraná, Curitiba/PR,
24. 02 fev. 2010. Woiler, S.; Mathias, F. W. Projetos: Planejamento, Elaboração e Análise. São Paulo: Atlas, 2ª ed. **2008**
25. Accarini, J.H., “Consolidação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel no Brasil”, Seminário investimentos em Biodiesel, Rio de Janeiro, **2006**.
26. Agência Nacional do Petróleo, ANP **2013**.
27. Zhang, J., Jiang, L., Acid-catalyzed esterification of Zanthoxylum bungeanum seed oil with high free fatty acids for biodiesel production, Bioresource Technology, Vol. 99, 8995-8998, **2008**.
28. Phan, a. N., phan, T. M., Biodiesel production from waste cooking oils, Fuel, 3490-3496, **2008**.
29. Saneago – Saneamento Goiás SA. Disponível em <http://www.saneago.com.br/relacionamento/> Visualizado em 29/09/**2013**.
30. Moretto, E.; Fett, R.; Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, Varela Editora e Livraria Ltda, **1998**.
31. Abiove- Associação Brasileira Das Indústrias De Óleos Vegetais Complexo Soja: Evolução das cotações médias. Disponível em <http://www.abiove.com.br> Acessado em 17/06/**13** b.

Rubia P. L. Camargo\* &  
Cláudia R. R. Carvalho

Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO 74001-970, Brasil

\*E-mail: [ruluchetti@gmail.com](mailto:ruluchetti@gmail.com)

# O Estudo de Estabilidade do Processo da Eletropolimerização de Pirróis N-Substituídos

Volodymyr V. Tkach, Vasyl V. Nechyporuk & Petró I. Yagodynets

A descrição matemática da eletrossíntese de polímeros condutores de pirróis N-substituídos vem sendo apresentada. O modelo matemático, correspondente à eletrossíntese, foi analisado por meio da teoria de estabilidade linear e da análise de bifurcações. Foram derivadas as condições de estabilidade de estado estacionário estável e das instabilidades oscilatória e monotônica.

**Palavras-chave:** *polipirrol; isomerização; eletropolimerização; oscilações eletroquímicas; estado estacionário estável.*

The mathematical description for the electrosynthesis of conducting polymers of N-substituted pyrroles is presented. The mathematical model, corresponding to the electrochemical synthesis was analyzed by linear stability theory and bifurcation analysis. The steady-state stability conditions and the conditions for oscillatory and monotonic instabilities were also inferred.

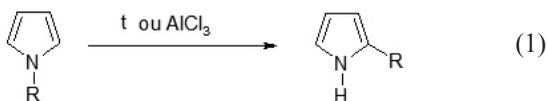
**Keywords:** *polypyrrole; isomerization; electropolymerization; electrochemical oscillations; stable steady-state.*

## Introdução

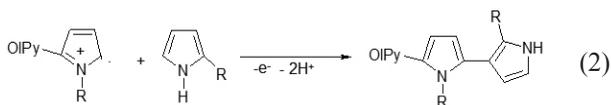
Polipirrol é um dos polímeros condutores mais usados<sup>1-10</sup>, haja vista que, dentre outros polímeros condutores, ele tem várias vantagens, como o valor relativamente baixo do potencial de polimerização do monômero, relativamente baixo custo da síntese e a facilidade de modificação.

Muitos trabalhos descritivos têm sido publicados sobre vários processos de síntese e aplicações dos polipirróis, sendo os seus resultados reunidos no trabalho de revisão<sup>1</sup>. Usualmente, são polimerizados os derivados pirrólicos substituídos nas posições 3-4, pois as posições 2 e 5 são as da ligação de anéis monoméricos mais favorável para a condutividade (fato confirmado não só para polipirróis, mas também para politiofenos,<sup>11,13</sup>) e a morfologia do polímero<sup>1</sup>.

A N-substituição de pirrol também não favorece as mencionadas características do polímero<sup>14,15</sup>. Além das dificuldades estéricas do sistema conjugado, existe a possibilidade da isomerização do monômero N-substituído segundo o esquema:



Sendo R geralmente um substituinte doador de elétrons, como Alk, Ar ou MgHal. Menosprezar-se-ia o processo de isomerização, por ser relativamente mais lento que o de eletropolimerização, se o mecanismo deste não fosse influenciado por aquele. Tal influência se revela na aparição de ligações 2-3' e 3-3' na estrutura do polímero resultante, segundo:



no caso de acoplamento 2-3'. Pode também ocorrer o 2-2', seguido pelo 3'-2''. Assim sendo, na estrutura de polímero, pode acontecer um sinergismo ou adição de influências da isomerização (e a inclusão do isômero na cadeia) e do substituinte no heteroátomo na morfologia, condutividade, bem como nas outras propriedades do polímero.

O processo da eletropolimerização de pirrol<sup>5,10</sup>, tiofeno<sup>13</sup> e indol<sup>16</sup> é acompanhado por instabilidades eletroquímicas, como o comportamento oscilatório, trecho N-formado no voltamperograma (instabilidade monotônica). Nos casos dos sistemas, observados por Das<sup>9,10,13</sup> para tiofeno e pirrol, as oscilações do parâmetro eletroquímico acompanharam-se por mudanças na superfície polimérica. Também foram observadas as oscilações no sistema do dito “paradoxo de politiofeno”<sup>17</sup>.

Embora uma explicação empírica possa ser logicamente inferida e argumentada, ela não tem um fundamento rijo, o qual fornece um modelo matemático, capaz de descrever adequadamente os processos no sistema. Outrossim, uma interpretação fenomenológica, às vezes, é válida apenas para um sistema concreto, não sendo, às vezes, seguramente aplicado aos outros sistemas (por exemplo, ser válida para 1-metilpirrol e não para os outros substituintes na posição 1), sendo o mencionado problema também resolvido pela modelagem (com a aplicação da teoria de semelhança). Destarte, seria um erro interpretar o estudo de estabilidade como um “exercício de matemática com poucas aplicações químicas”.

Antes, foram feitas várias tentativas de descrever matematicamente o processo de eletropolimerização de um composto heterocíclico para vários casos<sup>18,21</sup>. Neste trabalho, descrever-se-á matematicamente a eletrossíntese do polímero do pirrol N-substituído no modo potenciostático, acompanhada pela isomerização do monômero.

## O Sistema e o Modelo

Para descrever matematicamente o processo da eletropolimerização potenciostática do pirrol N-substituído, introduzimos 3 variáveis:  $c$  – a concentração do monômero na camada pré-superficial;  $\Theta$  – o grau de recobrimento da superfície do ânodo;  $c^*$  – a concentração do isômero do monômero inicial.

Para simplificar a modelagem, supõe-se que o líquido esteja intensamente agitado (para menosprezar o fluxo de convecção), que o eletrólito de suporte esteja em excesso (para menosprezar a influência do fluxo de migração e a participação do dopante). Outrossim, supõe-se que o perfil concentracional do monômero na camada pré-superficial seja linear e que a espessura da camada seja constante e igual a  $\delta$ . A isomerização é suposta a ser reação de ordem um. O monômero difunde-se na camada pré-superficial e também entre lá, saindo da superfície por meio da dessorção. Ele sai dela através da adsorção e também se isomeriza. Destarte, a equação de balanço dele será descrita como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{D}{\delta} (c_i - c_0) + r_{-1} - r_1 - r_{iso} \right) \quad (3)$$

Sendo  $r_1$ ,  $r_{-1}$  e  $r_{iso}$  as velocidades de adsorção, dessorção e isomerização do monômero,  $D$  o seu coeficiente de difusão,  $c_i$  a sua concentração no interior da solução. O monômero entra na superfície por meio de adsorção e sai por meio da dessorção. Além disso, ele é polimerizado eletroquimicamente. Posto assim, a sua equação de balanço pode escrever-se como:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G_{max}} (r_1 - r_{-1} - r_2) \quad (4)$$

Sendo  $G_{max}$  a concentração superficial máxima do monômero na superfície,  $r_2$  a velocidade da eletropolimerização.

O isômero do monômero é formado por meio da isomerização, participando na reação da eletropolimerização. Assim sendo, a equação de balanço será descrita como:

$$\frac{dc^*}{dt} = \frac{2}{\delta} (r_{iso} - r_2) \quad (5)$$

As velocidades de respectivas reações podem descrever-se como:

$$r_{iso} = k_{iso} c \quad (6)$$

$$r_2 = k_2 \theta^x c^{*y} \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) \quad (7)$$

$$r_1 = k_1 \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RTG_{max1}} \gamma\right) \exp(a(\theta_h)) c(1 - \theta) \quad (8)$$

$$r_{-1} = k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RTG_{max1}} (1 - \gamma)\right) \exp(-a\theta) \quad (9)$$

Sendo as variáveis  $k$ , as constantes de velocidades de respectivas reações,  $\phi_0$  e  $\phi_1$  os saltos de potencial na dupla camada, relativos ao potencial de carga zero, correspondentes às partes livre e ocupada pelo monômero da superfície,  $K_0$  e  $K_1$  as capacitâncias das partes correspondentes da DC.

Como os isômeros, na copolimerização, têm as velocidades iguais de homo e hetero-acoplamento, no presente modelo este fator é menosprezado.

## Resultados e Discussão

As resoluções numerais de um sistema de equações diferenciais dariam uma interpretação exata do comportamento de um processo que ele descreve. Para aplicá-lo a um sistema concreto, obtendo-se-lhe os resultados de análise, é preciso o conhecimento de valores exatos, neste caso, das constantes das reações químicas e eletroquímicas que fazem parte dele. Como se trata de um modelo geral, abrangendo os processos de cinética semelhante e haja vista que, *a priori*, não se dispõe de valores exatos de constantes das dadas reações, o sistema de equações diferenciais<sup>3,5</sup> analisar-se-á por meio da teoria de estabilidade linear.

A matriz funcional de Jacobi, cujos elementos são descritos para o estado estacionário, pode descrever-se como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (10)$$

Sendo:

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{D}{\delta} - \frac{v_1}{c} - k_{so} \right) \quad (11)$$

$$a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{v_1}{1-\theta} - \alpha_1 v_1 - \alpha_1 v_1 + \frac{v_1}{\theta} \right) \quad (12)$$

$$a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial c^*} = 0 \quad (13)$$

$$a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c} = G_{\text{máx}}^{-1} \frac{v_1}{c} \quad (14)$$

$$a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = G_{\text{máx}}^{-1} \left( -\frac{v_1}{1-\theta} + \alpha_1 v_1 + \alpha_1 v_1 - \frac{v_1}{\theta} - k_2 x \Theta^{-1} c^{*y-1} \exp\left(\frac{nF}{RT} \phi_0\right) - k_2 \Theta^x c^{*y} \exp\left(\frac{nF}{RT} \phi_0 (K_0 - K_1) + K_1 \phi_0\right) \right) \quad (15)$$

$$a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial c^*} = y G_{\text{máx}}^{-1} \left( -k_2 \Theta^x c^{*y-1} \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) \right) \quad (16)$$

$$a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c} = \frac{2k_{so}}{\delta} \quad (17)$$

$$a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = \frac{2}{\delta} \left( -k_2 x \Theta^{-1} c^{*y} \exp\left(\frac{nF}{RT} \phi_0\right) - k_2 \Theta^x c^{*y} \exp\left(\frac{nF}{RT} \phi_0 (K_0 - K_1) + K_1 \phi_0\right) \right) \quad (18)$$

$$a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial c^*} = \frac{2y}{\delta} \left( -k_2 \Theta^x c^{*y-1} \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) \right) \quad (19)$$

O estado estacionário estável: para determinar as condições do estado estacionário estável, será usado o critério de Routh e Hurwitz. A equação característica do sistema de equações<sup>3,5</sup> pode ser descrita como:

$$\Phi^3 + A\Phi^2 + B\Phi + \Gamma = 0 \quad (20)$$

Sendo que:

$$A = -(a_{11} + a_{22} + a_{33}) \quad (21)$$

$$B = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{32} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \quad (22)$$

$$\Gamma = - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \quad (23)$$

O critério de Rauss e Gurwitz requer que, para um estado estacionário estável, os menores dos membros da diagonal principal da matriz de Gurwitz

$$\begin{pmatrix} A & 1 & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{pmatrix} \quad (24)$$

sejam positivos. Os menores dos membros da diagonal principal da matriz:

$$\Delta_1 = A, \Delta_2 = \begin{vmatrix} A & 1 \\ \Gamma & B \end{vmatrix}, \Delta_3 = \begin{vmatrix} A & 1 & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{vmatrix} \quad (25)$$

Haja vista que  $\Delta_3 = \Gamma \Delta_2$ , podemos formar a condição do estado estacionário estável como  $C > 0$ .

A fim de simplificar a análise do jacobiano, introduzem-se as novas variáveis:

$$\frac{D}{\delta} = \kappa - \text{parâmetro de difusão};$$

$$-\frac{v_1}{1-\theta} + \alpha_1 v_1 + \alpha_1 v_1 - \frac{v_1}{\theta} = V_s - \text{parâmetro do comportamento superficial};$$

$$\frac{v_1}{c} = g - \text{parâmetro da velocidade de adsorção};$$

$$k_2 x \Theta^{x-1} c^{*y} \exp\left(\frac{nF}{RT} \phi_0\right) + k_2 \Theta^x c^{*y} \exp\left(\frac{nF}{RT} \phi_0 (K_0 - K_1) + K_1 \phi_0\right) = V_p - \text{parâmetro de eletropolimerização};$$

$$k_2 \Theta^x c^{*y-1} \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) = Y - \text{parâmetro de influência da eletropolimerização à concentração do monômero isomerizado}.$$

Haja vista as expressões<sup>26,30</sup>, o jacobiano descrever-se-á como:

$$\frac{4}{\delta^2 G_{\max}} \begin{vmatrix} -\kappa - g - k_{iso} & -V_S & 0 \\ g & V_S - V_P & -Y \\ k_{iso} & -V_P & -Y \end{vmatrix} \quad (26)$$

E o determinante, destarte, será igual a:

$$\frac{4V_S Y}{\delta^2 G_{\max}} (2g + 2k_{iso} + \kappa) = -\Gamma \quad (27)$$

O requisito de estabilidade do estado estacionário é  $\Gamma > 0$ . Visto que as variáveis  $Y$  e  $g$  e as constantes  $\delta$ ,  $G_{\max}$ ,  $k_{iso}$  sempre têm valores positivos, a única variável, capaz de assumir valores negativos (assumindo-os para a maioria dos sistemas), é o parâmetro do comportamento de partículas adsorvidas  $V_S$ . Ele é negativo, se os fatores de necessidade de certo número de sítios de adsorção dão mais influência ao comportamento superficial que os da atração de partículas adsorvidas (matematicamente,  $(v_1 / (1-\theta)) + v_{-1} / \theta > a_1 v_1 + a_{-1} v_{-1}$ ). Por exemplo, se a interação de partículas na superfície for repelente ( $\alpha_1 < 0$ ,  $\alpha_2 < 0$ ), o estado estacionário será estável, pois  $V_S$  terá valor negativo. Disso, pode-se inferir que, para garantir a estabilidade do estado estacionário (e, sendo assim, a ausência de desvios do mecanismo principal do processo), é preciso fazer com que as partículas adsorvidas se repilam. Admite-se, porém, a estabilidade do estado estacionário no caso da atração relativamente fraca entre as partículas na superfície. Isto vai ao encontro dos dados experimentais<sup>1-4; 11-12, 17</sup> e teóricos (para os sistemas semelhantes)<sup>18,21</sup>.

O aumento das influências da reação de isomerização (por exemplo, alto valor da sua velocidade padrão kiso nas condições do processo), da velocidade de adsorção ( $g$ ) e da difusão ( $\kappa$ ), sendo válida a condição de a interação de partículas adsorvidas ser repelente, afasta o valor do determinante do zero, aumentando, assim, a estabilidade do estado estacionário.

Vale dar atenção ao fato de o parâmetro da eletropolimerização  $V_P$  estar ausente da expressão

resumida do determinante. Assim sendo, o processo da eletropolimerização, independentemente de como ele ocorre, quase não dá influências à estabilidade do estado estacionário do sistema em geral (só contribuindo, em condições adicionais, para a instabilidade oscilatória), o que não acontece noutros sistemas semelhantes<sup>18,21</sup>. Esta conclusão pode parecer bem curiosa, haja vista os casos descritos para os sistemas sem processo de isomerização.

Caso a influência de partículas adsorvidas equivalha à da necessidade de certo número de sítios de adsorção (matematicamente,  $V_S=0$ ), satisfar-se-á a condição principal da bifurcação de sela e nó (bifurcação monotônica).

$$\frac{4V_S Y}{\delta^2 G_{\max}} (2g + 2k_{iso} + \kappa) = 0 \quad (28)$$

O fato da ocorrência desta bifurcação revela-se pelo trecho N-formado do voltamperograma do processo da eletropolimerização, que define para o certo valor da corrente elétrica os 3 possíveis valores do potencial, correspondentes aos estados estacionários, sendo cada qual instável. Tal trecho foi observado nos vários casos da eletropolimerização<sup>1-17</sup> e a presença da bifurcação foi confirmada teoricamente nos trabalhos<sup>18-21</sup>.

O comportamento oscilatório por meio da bifurcação de Hopf acontece na condição de

$$\frac{\Gamma}{A} - B = 0 \quad (29)$$

aplicando-se a condição adicional de  $\Gamma > 0$ . Para a sua ocorrência, é preciso (não sendo bastante) haver elementos positivos na diagonal principal da matriz de Jacobi. Como as únicas condições, sob as quais a diagonal tem elementos positivos, são  $V_S > 0$  e  $V_P < 0$ , pode-se afirmar que a condição oscilatória só pode ser causada pela atração relativamente forte entre as partículas na superfície (instabilidade superficial, matematicamente expressa pela positividade do parâmetro  $V_S$ , suposta no trabalho<sup>13</sup> e confirmada teoricamente em<sup>18-21</sup>) e a influência da eletropolimerização à dupla camada elétrica (instabilidade eletroquímica, matematicamente

expressa pela negatividade do parâmetro  $V_p$ ), observada experimentalmente<sup>1-17</sup> sob a forma da diferença da amplitude de oscilações em condições diferentes e confirmada teoricamente em<sup>18-21</sup>, observada no caso da negatividade da variável  $\phi_0$ . Assim sendo, para o sistema de eletropolimerização de pirróis N-substituídos, a possível ocorrência da instabilidade oscilatória é causada pelos mesmos fatores que noutros casos de eletropolimerização.

O modelo apresentado é válido para o caso de inferioridade ou igualdade do potencial de polimerização do monômero inicial ao do monômero isomerizado. Usualmente, os potenciais de eletropolimerização de isômeros não são muito diferentes, mas há casos da diferença nas capacidades de eletropolimerização, capaz de ser causada, por exemplo, pelos fatores estéricos, sendo o monômero isomerizado mais ativo (como no caso do substituinte aromático). Para tais, o modelo sofrerá alterações e será descrito como:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{\Delta(c_b - c)}{\delta} - r_{iso} - r_2 \right) \\ \frac{dc^*}{dt} = \frac{2}{\delta} (r_{iso} + r_{-1} - r_1) \\ \frac{d\theta^*}{dt} = \frac{1}{G_{max}} (r_1 - r_{-1} - r_2) \end{cases} \quad (30)$$

Neste caso, o modelo apresentará mais semelhanças com os descritos em<sup>18-21</sup> e a eletropolimerização terá mais contribuição na estabilidade do estado estacionário.

## Conclusões

O comportamento do sistema com a eletropolimerização de pirróis N-substituídos, embora seja, em geral, semelhante ao dos outros sistemas de eletropolimerização, tem diferenças em aspectos da estabilidade do estado estacionário

A estabilidade do estado estacionário e a ocorrência de instabilidades monotônica e oscilatória são regidas pelo fator superficial. Sendo a interação de partículas adsorvidas repelente ou atrativa (relativamente fraca), o estado estacionário será estável e os processos de adsorção, isomerização e difusão dão impacto positivo à estabilidade do estado estacionário. A instabilidade monotônica acontece ao equivalerem às influências dos fatores da presença de sítios ativos de adsorção do

monômero e dos da interação de partículas adsorvidas.

A instabilidade oscilatória pode ser causada pela interação atrativa relativamente forte de partículas adsorvidas e pelo efeito da eletropolimerização sobre a dupla camada elétrica. As causas mencionadas são comuns para todos os sistemas com a eletropolimerização. Foi confirmada a presença de estruturas dissipativas temporais, cuja existência é mantida pela difusão de monômero e pela formação do polímero final.

Para o caso de o isômero ser mais ativo na eletropolimerização que o monômero inicial, o modelo aparece alterado, dando a eletropolimerização mais impacto à estabilidade do estado estacionário.

## Referências

1. S.Sadki, P.Schottland, N. Brodie, G.Saboraud, Chem. Soc. Rev, 29 (2000), 283-293.
2. O. Korostynska, K. Arshak, E. Gill, A. Arshak. Sensors. – 7(2008), 3027 – 3042
3. J.P.Tosar Rovira. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a elétrodos modificados de oro: polipirrol, y detección electroquímica de secuencias complementarias, Tes. Lic. Bioquím., Universidad de la República, Montevideo, 2008.
4. A.F. Diaz., K.K.Kanazawa, G.P.Gardini., Electrochemical polymerization of pyrrole, J Chem. Soc. Chem. Comm, 42(1979), 635 - 636
5. M.S. Ba-Shammakh. “Electropolymerization of pyrrole on mild steel for corrosion protection”, Thes. Ph. D. King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dharan, Saudi Arabia
6. A.S.Liu, M.A.S. Oliveira. J. Braz. Chem Soc, 18( 2007), 143 – 152
7. Lemos Castagno K.R., “Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100”, Tés. D. Sc. UFRGS., Porto Alegre, 2007
8. M Bazzaoui, EA Bazzaoui, L Martins, JI Martins. Synth. Met.,130(2002), 73-83
9. I.Das, N. Goel, S. K. Gupta, N.R. Agrawal”, J. Electroanal. Chem, 670(2012), 1 – 10
10. Das, N. Goel, N.R. Agrawal, S. K. Gupta, J. Phys. Chem, 114(2010), 12888 – 12896
11. J. Roncali.: Chem. Rev, 92 (1992), 711 – 738
12. E.Mackenzie Peters. Preparation and properties of electrically conducting polymers formed by electropolymerization of heterocyclic compounds. Thes. Deg. M.Sc. Chem.–SFU, Canada (1987).
13. I.Das, N.R.Agrawal, S.A.Ansari, S.K.Gupta Ind. J. Chem, 47A(2008), 1798-1803.
14. A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan and W. Y. J. Lee, J.

Electroanal. Chem., 129(1981), 115.

15. A. Merz, R. Schwartz and R. Schropp, Adv. Mater., 6(1992), 409
16. D. Sazou, Synth. Met., 130(2002), 45-54
17. K.Aoki, I. Mukoyama, J.Chen, Russ. J. of Electrochem, 3(2004), 319 – 324
18. V.Tkach, V. Nechyporuk e P.Yagodynets', Ciên. Tecn. Mat, 24(2012), 54 – 58
19. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', Tecn. Met. Mat. Min, 10(2013), 249 – 256
20. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', Afinidad, 70( 2013), 73 – 77.
21. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets'. Avances en Química, 8(2013), 9-15

---

## Volodymyr V. Tkach\*, Vasyl V. Nechyporuk & Petró I. Yagodynets

Universidade Nacional de Chernivtsi, Ucrânia

\*E-mail: nightwatcher2401@gmail.com



# Avaliação da Capacidade de Adsorção de Oxiânions de Cromo (VI) em Quitosana

Jean Rodrigues de Sousa & Roberta Signini

O trabalho consistiu em estudar o processo de adsorção de oxiânions de cromo (VI), a partir de isotermas de adsorção, utilizando quitosana como adsorvente, visto que a quitosana é um material de baixo custo. Realizou-se um estudo de tempo de equilíbrio por medidas condutimétricas de sete dias. Foram utilizadas as isotermas de Langmüir, Freundlich e Temkin para avaliar a capacidade de adsorção de oxiânions de cromo (VI) pela quitosana. A partir da isoterma de Freundlich, tem que o valor de  $K_F$  foi de 3,9 e o valor de  $n$  foi de 1,9. Dos resultados obtidos, a partir da isoterma de Langmuir, tem-se que o valor  $K_L$  foi  $0,02 \text{ L mg}^{-1}$  e  $q_{\text{max}}$  foi de  $55,8 \text{ mg.g}^{-1}$ . O parâmetro de equilíbrio  $R_L$  foi de 0,37 e o calor de adsorção ( $\Delta H$ ) foi de  $9,7 \text{ kJ/mol}$ . Da isoterma de Temkin, tem que o valor  $K_T$  foi  $0,16 \text{ (L g}^{-1})$  e  $B_T$  13,9. Os resultados sugerem que a quitosana possui boa afinidade pelos oxiânions de cromo (VI) e que a adsorção é favorável.

**Palavras chave:** *Adsorção; cromo ,quitosana.*

The work consisted in studying the adsorption of oxyanions of chromium (VI) from adsorption isotherms using chitosan as adsorbent. We conducted a study of the equilibrium time by conductivity a measurement which was seven days. The isotherms of Langmuir, Freundlich and Temkin were used to evaluate the adsorption capacity of oxyanions of chromium (VI) by chitosan. From the Freundlich isotherm has the value of  $K_F$  was 3.9 and the value of  $n$  was 1.9. The results obtained from the Langmuir isotherm has the  $K_L$  value was  $0.02 \text{ L mg}^{-1}$  and  $q_{\text{max}}$  was  $55.8 \text{ mg g}^{-1}$ . The balance  $R_L$  parameter was 0.37 and the heat of adsorption ( $\Delta H$ ) was  $9.7 \text{ kJ / mol}$ . Of the Temkin isotherm has the  $K_T$  value was  $0.16 \text{ (g L}^{-1})$  and  $B_T$  13.9. Results suggest that the chitosan has a good affinity for oxyanions of chromium (VI) and the adsorption is favorable.

**Keywords:** *Adsorption; chromium, chitosan.*

## Introdução

A contaminação da água por metais tóxicos tem sido um grande problema para o meio ambiente, uma vez que eles são muito tóxicos e não biodegradáveis, mesmo em pequenas concentrações<sup>1</sup>.

O cromo pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação, no entanto, as formas mais estáveis e frequentemente encontradas na natureza são a trivalente e hexavalente. Altas concentrações de cromo são letais, principalmente, na forma hexavalente<sup>2</sup>. O cromo (III) é a forma mais importante e mais estável e ainda um nutriente essencial. Porém, em concentrações altas, pode oxidar a cromo (VI) em soluções alcalinas e afetar a saúde humana<sup>3</sup>. O cromo e seus compostos são amplamente usados em revestimentos, curtumes, corantes, cimento e indústrias de fotografia, produzindo uma grande quantidade de poluentes tóxicos<sup>4</sup>.

O cromo (VI) é principalmente removido de águas residuais, após a sua redução para cromo (III), ocorrendo uma nova precipitação de hidróxido de cromo (III), esse processo gera um lodo inorgânico de difícil tratamento, portanto, é necessário desenvolver novos processos eficazes e viáveis economicamente para o tratamento de efluentes contendo o cromo<sup>5-7</sup>. A adsorção é um desses processos<sup>3</sup>.

O processo de adsorção têm sido uma das opções que pode ser usada no tratamento de águas e efluentes<sup>8</sup>. Entretanto, o alto custo dos materiais encontrados comercialmente (resinas de troca iônica, resinas quelantes e carvão ativado) pode inviabilizar o seu largo emprego industrial<sup>8</sup>. Uma alternativa eficaz e de baixo custo são os materiais de origem biológica, chamados de bioadsorventes<sup>8</sup>. Dentre esses materiais biológicos, pode-se destacar a quitosana como um efetivo adsorvente de íons metálicos.

A quitosana é um polissacarídeo biodegradável, hidrofílico, atóxico e biocompatível, obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina, um dos polímeros mais abundantes e rejeito da indústria pesqueira<sup>9</sup>. Quitosana e derivados apresentam a capacidade de interagir com diferentes substâncias, tais como lipídeos, proteínas, corantes, íons metálicos, herbicidas e pesticidas<sup>10</sup>. O que indica potenciais aplicações voltadas para a concentração, recuperação, análise e separação dessas substâncias bem

como para a descontaminação de efluentes industriais. De fato, a capacidade da quitosana e de seus derivados, em formar complexos com íons metálicos, desperta muito interesse com relação a sua utilização em processos de adsorção<sup>10</sup>. Neste trabalho, fez-se um estudo de adsorção de oxianions de cromo(IV) em quitosana para avaliar a sua capacidade adsorptiva.

## Metodologia

Para as análises de infravermelho das amostras de quitosana e quitosana complexada com oxianions de cromo (VI), foram feitas pastilhas preparadas em KBr na proporção de 1:100 amostra/KBr. Após, as amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho no espectrofotômetro Frontier (FT-IR/MID/NEAR/NIR) da Perkin Elmer.

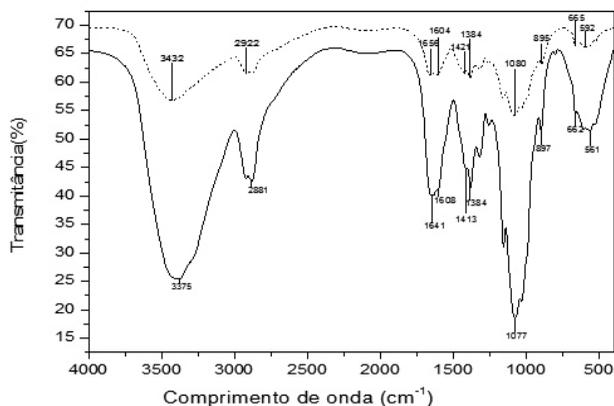
O tempo de equilíbrio de adsorção dos íons oxianions de cromo (VI) pela quitosana foi avaliada por medidas em condutivímetro mcA 150. Amostras de 50 mg de quitosana foram adicionadas em recipientes contendo 100 mg L<sup>-1</sup> de solução de íons oxianions de cromo (VI). A solução de oxianions foi preparada a partir do sal de cromato de potássio comercial. A suspensão foi mantida sob agitação e temperatura constante e foram feitas medidas da condutividade da solução de tempos em tempos, a fim de obter um gráfico de condutância em função do tempo para observar o tempo de equilíbrio da adsorção do cromo (VI) pela quitosana.

O estudo de equilíbrio para a construção de isotermas foi conduzido à temperatura de 25°C, utilizando 50 mg de quitosana e variando a quantidade dos oxianions de cromo (VI) de 60, 70, 80, 90 e 100 mg L<sup>-1</sup>. A solução de oxianions foi preparada, a partir do sal de cromato de potássio comercial. As suspensões foram mantidas em um banho Maria termostatizado metabólico tipo Dubnoff com agitação pendular durante um período do tempo de equilíbrio. Após esse período, a solução foi filtrada em papel de filtro e guardada para análise por espectroscopia de absorção atômica, utilizando o espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst400 da Perkin Elmer). Com os resultados obtidos, foram construídos os gráficos das isotermas de Langmuir (Ceq/q *versus* Ceq), Freundlich (log q *versus* Ceq) e Temkin(q *versus* lnCeq).

## Resultados e Discussão

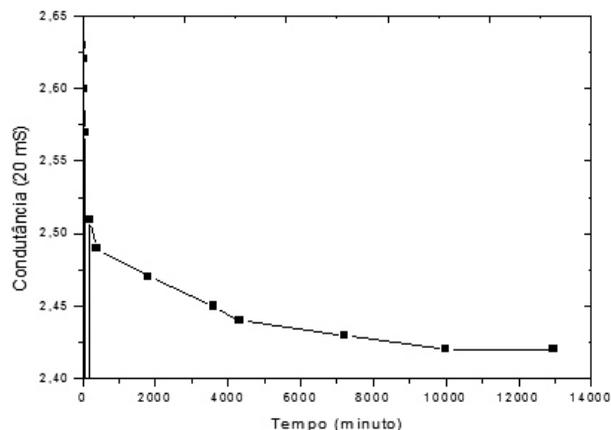
Pela análise do espectro de infravermelho das amostras de quitosana (figura 1), são observadas as seguintes bandas características: banda de estiramento axial de  $\text{-OH}$  em torno de  $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ , à qual está sobreposta a banda de estiramento axial do  $\text{-NH}$ ; banda de deformação angular de  $\text{-NH}$  em torno de  $1600\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  (banda de amida II); banda de deformação axial de  $\text{C=O}$  em torno de  $1670\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  (banda de amida I); banda de deformação angular do grupo  $\text{-CH}_3$  em torno de  $1380\text{ cm}^{-1}$ ; banda de deformação axial dos grupos  $\text{-CH}$  e  $\text{-CH}_2$  em torno de  $2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ ; banda de deformação axial, em torno de  $1420\text{ cm}^{-1}$  do grupo  $\text{C-N}$  de amidas e deformação axial, em torno de  $1350\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  do grupo  $\text{C-N}$  de aminos.

Observou-se a diminuição da intensidade das seguintes bandas no espectro de infravermelho da amostra de quitosana complexada com oxianions de cromo (VI), em relação ao espectro de infravermelho da amostra de quitosana: banda de estiramento axial de  $\text{-OH}$  ( $3375/3432\text{ cm}^{-1}$ ); banda de deformação angular de  $\text{-NH}$  ( $1608/1604\text{ cm}^{-1}$ ) e banda de deformação axial do grupo  $\text{C-N}$  de aminos ( $1077/1080\text{ cm}^{-1}$ ), esses decréscimos sugerem que o cromo esteja interagindo com tais grupamentos.



**Figura 1:** Espectro de absorção na região do infravermelho para a quitosana (\_\_\_\_) e quitosana complexada (-----) com cromo (VI)

O tempo de equilíbrio de adsorção dos oxianions de cromo (VI) em quitosana foi de 7 dias, o qual pode ser observado na Figura 2. A partir do tempo de equilíbrio, não foi observada uma mudança significativa na condutividade iônica da solução contendo oxianions de cromo (VI), indicando uma relação de equilíbrio, na qual a adsorção dos oxianions de cromo (VI) tornou-se constante. Nesse ponto, todos os sítios de ligação estavam sendo ocupados, sendo assim, os oxianions de cromo (VI) não poderiam mais ser adsorvidos. Observa-se que, à medida em que o tempo vai aumentando, a condutância vai diminuindo até chegar a um ponto em que esta começa a ficar constante, a partir desse ponto, é atingido o máximo de adsorção de oxianions de cromo (VI) pela quitosana. A partir do tempo de equilíbrio, foi realizado o estudo da isoterma de adsorção.



**Figura 2:** Gráfico de condutividade x tempo para determinação do tempo de equilíbrio

O estudo de adsorção de íons baseia-se nas isotermas de adsorção. A isoterma de Langmuir mostra que a adsorção é em monocamada numa superfície homogênea (sítios iguais) e eles são independentes uns dos outros, não havendo interação entre as moléculas adsorvidas, bem como o adsorvente é saturado depois que uma camada de molécula de adsorvato forma na sua superfície<sup>11,12</sup>.

A construção da isoterma de Langmuir se faz a partir de um gráfico  $C_{eq}/q$  versus  $C_{eq}$ . Por meio da linearização da isoterma de Langmuir (equação 1) é

possível determinar a constante de Langmuir ( $K_L$ ) e a quantidade máxima de metal adsorvido ( $q_{max}$ ).

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

Sendo:  $C_{eq}$  é a concentração no equilíbrio ( $mg L^{-1}$ );  $q$  é a capacidade 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 importante característica da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional denominada parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) (equação 2).

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \times C_0)} \quad (2)$$

Sendo:  $R_L$  o parâmetro de equilíbrio;  $K_L$  a constante de Langmuir ( $L mg^{-1}$ );  $C_0$  a concentração inicial mais alta do metal ( $mg L^{-1}$ ). O valor de  $R_L$  indica o tipo da isoterma se a isoterma é irreversível ( $R_L = 0$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) ou desfavorável ( $R_L > 1$ )<sup>13</sup>.

E por meio da constante de Langmuir ( $K_L$ ), pode-se calcular o calor de adsorção ( $\Delta H$ )<sup>14</sup> (equação 3).

$$\Delta H = -R \times T \times \log K_L \quad (3)$$

Sendo:  $\Delta H$  ( $kJ mol^{-1}$ ) o calor de adsorção;  $R$  a constante universal dos gases ( $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ );  $T$  a temperatura em kelvin (298 K).

A isoterma de Freundlich descreve adsorção, na qual o adsorvato tem uma superfície heterogênea com sítios de adsorção com diferentes energias de adsorção (multicamadas), as quais variam em função da superfície de cobertura<sup>12,15</sup>. É uma equação exponencial, portanto, assume-se que com o aumento da concentração do adsorvato, o mesmo acontece com a quantidade adsorvida sobre a superfície do adsorvente<sup>16</sup>. Esse modelo descreve

um processo reversível e não fica restrito à formação de monocamada<sup>17</sup>. A construção da isoterma de Freundlich se faz a partir de um gráfico de  $\log q$  versus  $\log C_{eq}$ . E, por meio da linearização da isoterma (equação 4), pode-se encontrar os valores da constante de Freundlich ( $K_F$ ) e o fator de linearidade ( $n$ ).

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log C_{eq} \quad (4)$$

Sendo:  $C_{eq}$  é a concentração no equilíbrio ( $mg L^{-1}$ );  $q$  é a quantidade do metal adsorvido ( $mg g^{-1}$ );  $1/n$  é a constante adimensional relacionada com a intensidade da adsorção (fator de linearidade);  $K_F$  é a constante de Freundlich. O valor de  $1/n$  indica o tipo de isoterma, se é irreversível ( $1/n = 0$ ), favorável ( $0 < 1/n < 1$ ) e desfavorável ( $1/n > 1$ )<sup>13</sup>. Pelo valor de  $1/n$  também é possível descrever a intensidade de adsorção ou a heterogeneidade da superfície. O valor de  $1/n$  estando entre 0 e 1, o processo de adsorção é descrito por quimisorção. Quanto mais próximo de 0, o valor de  $1/n$ , mais heterogênea é a superfície da fase sólida<sup>18</sup>.

A isoterma de Temkin é baseada no calor de adsorção de íons, devido as interações que ocorrem entre o adsorvato e o adsorvente<sup>19</sup>. Outra característica relevante do modelo de Temkin é que a adsorção é descrita por uma distribuição homogênea das energias de ligação de todos os sítios de adsorção<sup>18</sup>.

A partir da isoterma linearizada de Temkin (equação 5) é possível construir a isoterma de Temkin e encontrar as constantes  $K_T$  e  $B_T$ .

$$q = B_T \times \ln K_T + B_T \times \ln C_{eq} \quad (5)$$

Sendo:  $C_{eq}$  é a concentração em equilíbrio ( $mg L^{-1}$ ),  $B_T = R_T/b$  é adimensional e está relacionada ao calor de adsorção;  $K_T$  é a constante da isoterma de Temkin ( $L g^{-1}$ );  $b$  é a constante de energia da isoterma de Temkin ( $J. mol^{-1}$ );  $R$  ( $8,314 J. mol^{-1}. K^{-1}$ ) é a constante universal dos gases;  $T$  (K) é a temperatura.

A Tabela 1 demonstra os resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica, referente às concentrações iniciais ( $C_0$ ), as médias das concentrações

de equilíbrio ( $C_{eq}$ ) e conseqüentemente a quantidade de oxianions de cromo (VI) adsorvida, em miligramas de oxianions de cromo (VI) por gramas de quitosana para cada diferente concentraçãõ. Sendo que, a quantidade de oxianions de cromo (VI) adsorvidos pode ser calculada por meio da equaçãõ (6).

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{M} \quad (6)$$

Sendo :  $C_0$  concentraçãõ inicial de oxianions de cromo (VI) na soluçãõ ( $mg L^{-1}$ ) ;  $C_{eq}$  a concentraçãõ de oxianions de cromo (VI) no equilíbriõ ( $mg L^{-1}$ ) ;  $V$  (L) volume da soluçãõ ;  $M$  (g) a massa do adsorvente.

**Tabela 1:** Resultados da análise de absorçãõ atômica e porcentagem de adsorçãõ de oxianions de cromo (VI) em quitosana.

Amostra ( $mg L^{-1}$ )	$C_0$ ( $mg L^{-1}$ )	Média $C_{eq}$ ( $mg L^{-1}$ )	$q$ ( $mg g^{-1}$ )	(%) Remoçãõ de oxianions de cromo (VI)
60	55,21	32,08	22,48	41,89
70	67,06	39,02	25,98	41,81
80	74,20	44,97	27,83	39,39
90	80,61	50,53	29,47	37,32
100	86,59	55,12	29,87	36,34

A taxa de remoçãõ está entre 36 e 42% de oxianions de cromo (VI), demonstrado que o aumento da concentraçãõ não interfere significativamente na remoçãõ do oxianions de cromo(VI).

Os resultados do estudo de adsorçãõ de oxianions de cromo (VI), aplicando os modelos matemáticos de Langmüir, Freundlich e Temkin estão apresentados na Tabela 2. Levando em consideraçãõ o coeficiente de correlaçãõ  $R^2$ , o modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi o de Temkin, pois o valor encontrado do coeficiente de correlaçãõ ( $R^2$ ) foi 0,9729, sendo o que mais se aproximou de 1 já que a isoterma de Langmuir apresentou um coeficiente de correlaçãõ ( $R^2$ ) de 0,96695 e a isoterma de Freundlich um valor de ( $R^2$ ) igual a 0,96574.

A partir da isoterma de Freundlich (equaçãõ 4), obteve-

se um valor de  $n$  igual 1,9 e  $K_F$  (constante de Freundlich) igual a 3,9. Se  $n$  for maior que 1,0, significa que a adsorçãõ é favorável a uma concentraçãõ elevada, mas desfavorável em menores concentrações<sup>20</sup> ou, de uma forma mais geral, para valores de  $n$  entre 1 e 10, a adsorçãõ é considerada favorável<sup>21</sup>. Sendo assim, a adsorçãõ de oxianions de cromo (VI) em quitosana é favorável. Fato que também é confirmado pelo parâmetro de equilíbriõ,  $R_L$  (equaçãõ 2), a qual considera o processo de adsorçãõ favorável valores de  $R_L$  entre 0 e 1, sendo que neste o trabalho o valor de  $R_L$  foi de 0,37. O valor de  $R_L$  indica o tipo da isoterma se a isoterma é irreversível ( $R_L = 0$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) ou desfavorável ( $R_L > 1$ )<sup>13,22</sup>.

Por meio da isoterma de Langmuir (equaçãõ 1), observou-se que capacidade máxima adsorvida ( $q_{max}$ ) foi de 55,8  $mg$  de oxianions de cromo (VI) por grama de quitosana. O valor de  $q_{max}$  encontrado neste trabalho é semelhante ao encontrado por Thinh et al.<sup>23</sup> que utilizaram nanopartículas magnéticas de quitosana para remover o cromo (VI) de soluções aquosas e obtiveram uma capacidade máxima adsorvida de 55,80  $mg g^{-1}$ . Essa capacidade máxima de adsorçãõ foi próxima aos valores encontrados por Schmuhl, Krieg, Keizer<sup>24</sup> que utilizaram quitosana na remoçãõ de cromo (VI), obtendo uma capacidade máxima adsorvida de 78  $mg g^{-1}$ . Essa capacidade de adsorçãõ foi ligeiramente superior ao encontrado por Udaybaskar, Iyengar, Rao<sup>25</sup> os quais fizeram estudos de interaçãõ entre a quitosana e o cromo, obtendo uma  $q_{max}$  de 32  $mg g^{-1}$  e Hu et al.<sup>26</sup> que utilizaram resina de quitosana magnética entrecruzada com etilenodiamina modificada para a adsorçãõ de cromo (VI) e obtiveram uma capacidade máxima adsorvida de 51,81  $mg g^{-1}$ , e ficando um pouco abaixo do valor encontrado por Rojas et al.<sup>27</sup> que utilizaram quitosana entrecruzada com glutaraldeído na adsorçãõ de cromo, obtendo uma  $q_{max}$  de 215  $mg g^{-1}$ . As diferenças nos valores de  $q_{max}$  deve-se ao fato que são utilizados adsorventes diferentes, apesar de todos estes adsorventes serem derivados de quitosana.

Também, a partir da isoterma de Langmüir, observou-se que a constante de Langmüir ( $K_L$ ) foi de 0,02  $L mg^{-1}$ . O calor de adsorçãõ  $\Delta H$  (equaçãõ 3) que também pode ser calculado a partir de isotermas<sup>14</sup>, foi calculado a partir da isoterma de Langmuir, obtendo um  $\Delta H$  de 9,7  $kJ mol^{-1}$ , indicando que pela isoterma de Langmüir o processo de adsorçãõ é uma adsorçãõ física, devido ao baixo valor de calor de adsorçãõ, e que o processo é endotérmico.

E já na isoterma de Temkin (equação 5) observou-se que o valor de  $K_T$  (constante de Temkin) foi de  $0,16 \text{ L g}^{-1}$  e o valor de  $B_T$  foi de 13,9. Por meio da isoterma de Temkin, pode-se perceber que o calor de adsorção das moléculas diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente devido às interações existentes.

## Considerações Finais

O valor obtido de  $n$  por meio do modelo de Freundlich e de  $R_L$  (parâmetro de equilíbrio) sugere-se que o processo de adsorção de oxianions de cromo (IV) em quitosana é favorável. A quitosana apresentou boa afinidade com os oxianions de cromo (VI), mostrando um valor de quantidade máxima de metal adsorvido ( $q_{\text{max}}$ ) igual a 55,8 mg de oxianions de cromo (VI) por g de quitosana. O processo de adsorção de oxianions de cromo (VI) pela quitosana foi classificado como adsorção física, possuindo baixos calores de adsorção. Entre as isotermas estudadas - Langmüir, Freundlich e Temkin - a que melhor se ajustou aos resultados de adsorção foi a isoterma de Temkin. Com isso, sugere-se que a quitosana é um meio eficaz e viável para a remoção de metais tóxicos nesse caso o cromo (VI) de águas residuais.

## Referências

- Rapsomanikis, S.; Craig, P.J.; Anal. Chim. Acta **1991**, 28, 563.
- Lalvani, S.B.; Wiltowski, T.; Hubner, A.; Weston, A.; Mandich, N.; Carbon **1998**, 36, 1219.
- Wanngah, W.S.; Endud, C.S.; Mayanar, R.; React. Funct. Polym. **2002**, 50, 181.
- Raji, C.; Anirudhan, T.S.; Water Res. **1998**, 32, 3772.
- Sharma, C.D.; Forster, F.C.; Water Res. **1993**, 27, 1201.
- Bailey, S.E.; Olin, T.J.; Bricka, R.M.; Adrian, D.D.; Water Res. **1999**, 33, 2469.
- Babel, S.; Kurniawan, T.A.; Hazard, J.; J. Hazard. Mater. **2003**, 97, 219.
- Costa, C.A.; Schneider, I.A.; Rubio, J.; Engenharia Sanitária e Ambiental **2000**, 5, 19.
- Lee, T.S.; Mi, L.F.; Shen, J.Y.; Shyu, S.S.; Polymer **2001**, 42, 1879.
- Ngah, W.S.; Teong, L.C.; Hanafiah, M.A.K.M.; Carbohydr. Polym. **2011**, 83, 1446.
- Atkins, P.; De Paula J.; Físico-química, 8th ed., LTC; Rio de Janeiro, **2008**.
- Walker, G.M.; Watherley, L.R.; Chem. Eng. J. **2001**, 83, 201.
- Sadeghi-Kiakhani, M.; Arami, M.; Gharanjig, K.; Journal of Environmental Chemical Engineering **2013**, 1, 406.
- Chaves, T.F.; Queiroz, Z.F.; Sousa, D.N.R.; Girão, J.H.S.; Rodrigues, E.A.; Quim. Nova **2009**, 32, 1378.
- Li, Y.H.; Di, Z.; Wu, D.; Luan, Z.; Zhu, Y.; Water Res. **2005**, 39, 605.
- Allen, S.J.; Gan, Q.; Matthews, R.; Johnson, P.A.; Bioresour. Technol. **2003**, 88, 143.
- Ozcan, A.S.; Ozcan, A.; J. Colloid Interface Sci. **2004**, 276, 39.
- Patrulea, V.; Negrulescu, A.; Mincea, M.M.; Pitulice, L.D.; Spiridon, O.B.; Ostafe, V.; Bioresource **2013**, 8, 1147.
- Hena, S.; J. Hazard. Mater. **2010**, 181, 474.
- Yan, H.; Dai, J.; Yang, Z.; Yang, H.; Cheng, R.; Chem. Eng. J. **2011**, 174, 586.
- Soares, J.L.; Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, **1998**.
- Fungaro, D.A.; Da Silva, M.G.; Quim. Nova **2002**, 25, 1081.
- Thinh, N.N.; Hanh, P.T.B.; Ha, L.T.T.; Anh, L.H.; Hoang, T.V.; Hoang, V.D.; Dang, L.H.; Khoi, N.V.; Lam, T.D.; Materials Science and Engineering C **2013**, 33, 1214.
- Schmuhl, R.; Krieg, H.M.; Keizer, K.; Water SA **2001**, 27, 1.
- Udaybhaskar, P.; Iyengar, L.; Rao, A.V.S.P.; J. Appl. Polym. Sci. **1990**, 39, 739.
- Hu, X.; Wang, J.; Liu, Y.; Li, X.; Zeng, G.; Bao, Z.; Zeng, X.; Chen, A.; Long, F.; J. Hazard. Mater. **2011**, 185, 306.
- Rojas, G.; Silva, J.; Flores, J.A.; Rodriguez, A.; Ly, M.; Maldonado, H.; Sep. Purif. Technol. **2005**, 44, 31.

## Jean Rodrigues de Sousa & 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

## Avaliação de Crescimento Vegetativo, da Morfologia Floral e da Entomofauna Visitante, em *Crambe Abyssinica Hochst*

Marcelo R. Zucchi, Jovan M. Rios, Wander G. de Souza & Ediney A. Dias

O crambe (*Crambe abyssinica Hochst*) é membro da família *Brassicaceae*, próximo à canola e mostarda. O único membro cultivado é a espécie *Crambe abyssinica*, com estudos ainda em desenvolvimento para cultivo agrícola. Os estudos sobre o crescimento vegetativo, a biologia floral e os insetos visitantes são praticamente inexistentes para essa espécie. O objetivo deste estudo foi avaliar o desempenho da cultura em termos de crescimento vegetativo das plantas e produtividade de grãos (frutos) em populações implantadas em duas épocas do ano na cidade de Ipameri – GO, avaliar a morfologia floral e os insetos visitantes dessa cultura nessa região.

**Palavras-chave:** *crescimento vegetativo; morfologia floral; insetos polinizadores*

The crambe (*Crambe abyssinica Hochst*) is a member of the *Brassicaceae* family, near canola and mustard. The only member is the cultivated species *Crambe abyssinica*, with further studies in development for agricultural cultivation. Studies on the vegetative growth, floral biology and the visiting insects are virtually nonexistent for this species. The purpose of this study the performance of the crop in terms of vegetative growth and grain yield (fruit) in populations implanted in two seasons in the city was to evaluate Ipameri - GO assess the floral morphology and insect visitors of this culture that region.

**Keywords:** *vegetative growth; floral morphology; pollinators*

## Introdução

O crambe (*Crambe abyssinica Hochst*) é um membro da família *Brassicaceae*, próximo à canola e mostarda. De acordo com Desai (2004), o gênero *Crambe* contém cerca de trinta espécies, a maioria sendo ervas perenes, embora, algumas sejam arbustos ou anuais, tendo como local de origem a Etiópia, país africano de clima quente e seco, com exemplares distribuídos principalmente na região do Mediterrâneo, Euro-Sibéria e na região Turco-Iraniana.

O único membro cultivado é a espécie *Crambe abyssinica*. Esta é uma planta herbácea anual, com altura média variando de 0,60 a 0,90 m, cuja haste ramifica-se próxima ao solo para formar trinta ou mais ramos, que de novo se ramificam, formando ramos terciários (DESAI et al., 1997). Conforme Oplinger et al. (2008), as folhas são ovais e assimétricas, com o limbo de aproximadamente 10 cm de comprimento e 7,6 cm de largura, com superfície lisa. O pecíolo possui em torno de 20 cm de comprimento e é pubescente. As flores são brancas ou amarelas, posicionadas nos longos racemos, com a duração do período de floração em torno de 35 dias, e a colheita realizada entre 90 e 95 dias. As sementes estão localizadas em pequenas cápsulas e cada cápsula contém uma só semente esférica de cor marrom-esverdeada e de 0.8-2.6 mm de diâmetro. A cápsula, em geral, permanece sobre a semente após a colheita. Segundo Bispo et al. (2010), a semente apresenta um teor oleaginoso, variando de 36 a 38%, com potencial para fins de produção de biodiesel.

Até hoje, o crambe ainda está em desenvolvimento como cultura agrícola e não é amplamente cultivado. Desde a década de 1950, vem-se tentando desenvolver a produção comercial do óleo com alto teor de ácido erúico existente no crambe, mas esta espécie ainda não se tornou uma cultura agrícola estabelecida (MEIJER et al., 1999). Na década de 90, instituições norte-americanas empenharam-se na busca por culturas alternativas não alimentícias voltadas para a produção de óleo e, então, desenvolveram pesquisas e parcerias com produtores, agroindústrias e cientistas para a implantação da cultura do crambe (CRAMBE, 2008). Neste mesmo período, foram trazidos ao Brasil materiais provenientes do México, os quais foram selecionados por pesquisadores

da Fundação Mato Grosso do Sul, resultando a primeira cultivar de crambe (FMS Brilhante) no país, produtiva e adaptada às condições brasileiras (PITOL et al., 2010).

Inicialmente, as pesquisas brasileiras tinham como objetivo analisar as vantagens do crambe como forrageira para a rotação de culturas e cobertura de solos durante o período do inverno, tendo em vista a não competição com as principais culturas, havendo ainda a possibilidade de fazer seu cultivo mecanizado com equipamentos utilizados em outros cultivos, como o da soja, utilizando inclusive as mesmas estruturas (semeadoras, colhedoras, armazéns) (ROSCOE & DELMONTES, 2008). Todavia, o uso da planta mostrou-se melhor que o esperado, deixando de ser apenas uma opção para a safrinha na região do cerrado brasileiro, e apresentando uma capacidade notável para a produção de óleo vegetal por meio de suas sementes, já que os óleos, utilizados para este fim, encontram-se em culturas anuais, principalmente de ciclo primavera/verão, sendo utilizado o crambe como uma alternativa para a produção outono/inverno, permitindo, assim, dar continuidade à produção de biodiesel neste período.

Apesar da introdução da cultura nos Estados Unidos da América, no Reino Unido, e em alguns países europeus, não houve aumento expressivo de sua área plantada nessas regiões, devido à competição por área com as principais culturas de safra, como o milho, a soja e o trigo, sendo que nessas regiões não é possível cultivar crambe em safrinha. Este foi um dos fatores que favoreceu a disseminação dessa cultura para países como Austrália, África do Sul, Paraguai e Brasil (PITOL et al., 2010b).

Devido à sua produção ligeira, sua fácil adaptação, o baixo custo para sua atividade, que não exige máquinas e equipamentos avançados, e os métodos simples para a extração do óleo de suas sementes, essa cultura é caracterizada como bastante rústica e adequada para a agricultura familiar, sendo este um importante segmento para a produção de oleaginosas para a produção de biodiesel. Tem que se destacar ainda, que poucos problemas foram encontrados com o crambe no mundo, apesar da cultura poder ser suscetível ao esclerotinia (mofo branco). Entretanto, no Brasil, ainda não foram observados problemas em relação a essa doença.

As plantas não podem se deslocar em busca de

parceiros sexuais, por isso elas investiram em atrair polinizadores ou se especializaram em usar recursos abióticos para a transferência do pólen. Todo esse “esforço” adaptativo para a atração desses agentes proporcionou o desenvolvimento de uma vasta gama de cores, formas e estruturas florais (GONÇALVES e LORENZI, 2007). A biologia floral contribui sobremaneira para a produção de grãos e frutos, pois através da polinização cruzada os aspectos quantitativos (aumento da produção) e qualitativos são melhorados. Ocorre um aumento no fluxo de genes entre plantas, tornando-as diversificadas, com resultados notavelmente favoráveis (MALERBO e NOGUEIRA-COUTO, 1990). Mas estudos sobre a biologia floral e os insetos visitantes são praticamente inexistentes para a espécie *Crambe abyssinica*. Desse modo, o objetivo central deste estudo foi avaliar o desempenho da cultura de crambe em termos de crescimento vegetativo das plantas e produtividade de grãos (frutos) em populações implantadas em duas épocas do ano na cidade de Ipameri – GO, e avaliar a morfologia floral e os insetos visitantes dessa cultura nessa região.

## Material e Métodos

Os experimentos sobre o Crambe foram instalados na Fazenda Experimental da UnU Ipameri, em Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico. A área foi preparada com arações e gradagens, e a adubação e sementeira realizadas em sulcos de 8 m espaçados 0,5 m entre si, numa largura de 5 m. A sementeira foi realizada em 2 épocas (25 de novembro de 2011 e 23 de agosto de 2012) para comparar o crescimento vegetativo e a produtividade das populações implantadas nas estações chuvosa e seca, respectivamente. Para adubação de base, foram usados 800 g do formulado NPK 5-25-15, ou seja, 72,72 g por sulco. Para a sementeira do crambe, tomou-se por base 15 kg/ha de sementes, sendo que em 40 m<sup>2</sup> de área, usou-se 60 g, divididas em 5,45 g por sulco. Os tratos culturais foram feitos manualmente, pois não existem herbicidas pós-emergentes seletivos para o controle de plantas invasoras de folhas largas.

Para a avaliação do crescimento vegetativo, foram consideradas 10 plantas de crambe, de forma aleatória, nas populações de cada época de sementeira. As plantas foram medidas quanto à sua altura (cm), quanto ao

diâmetro basal da haste (cm) a 2 cm do solo, quanto à massa fresca (g) e massa seca (g) da parte aérea, em idade de 47 dias após a sementeira (DAS). A avaliação da produtividade nas duas épocas de cultivo foi realizada no final do período de maturação dos frutos e estimada por meio da pesagem do total de grãos (frutos) colhidos (massa seca em gramas).

Além disso, foram também avaliados a morfologia floral e os insetos visitantes na população implantada na época seca. A morfologia floral foi analisada por meio do exame de 08 flores de cada uma de 10 plantas, de uma linha implantada extra, com o intuito de não prejudicar a produtividade (a qual depende dos frutos resultantes das flores fecundadas) da área amostral. Neste exame morfológico das flores, foram considerados os critérios clássicos de classificação, ou seja, os relacionados à corola, ao cálice, aos estames e ao pistilo.

Para a análise dos insetos visitantes das flores, foram consideradas as plantas no auge do período de florescimento. Durante uma semana, observações diárias foram realizadas por 10 min a cada 2 horas, das 6:00 às 18:00 h. Após cada observação, foi anotado o número de insetos visitantes e realizada a coleta desses por meio de puçás. Os insetos visitantes foram identificados taxonomicamente (em nível de Família) por meio de consultas à bibliografia especializada e ajuda de profissional da área. Com as observações realizadas, foi possível saber quais os horários com maior frequência de visitas e quais os possíveis agentes polinizadores do crambe.

Na comparação do crescimento vegetativo das populações das duas épocas de cultivo, os resultados foram submetidos ao Teste t de Student para amostras independentes, utilizando-se o programa Statistica 7.1.

## Resultados e Discussão

Os resultados de crescimento vegetativo das populações de crambe estão apresentados nas Tabelas 1 e 2. De acordo com os resultados, verificou-se que a população cultivada na estação chuvosa apresentou crescimento vegetativo significativamente maior, expresso pelas médias das variáveis de diâmetro da haste, massa fresca e massa seca da parte aérea. Apenas para a variável altura das plantas, os maiores valores foram para a população da estação seca, mas não houve

diferença significativa. Esses valores da variável altura são equivalentes aos medidos por Cargnelutti Filho et al. (2010). Sugere-se que o maior crescimento, expresso na estação chuvosa, deveu-se ao maior acúmulo de água nas plantas nesse período, o que não aconteceu na mesma intensidade no período seco, apesar da irrigação por aspersão utilizada.

A massa seca comparada com a massa fresca da parte aérea apresentou uma acentuada diminuição nos valores no material obtido no período chuvoso (MFPA/MSPA = 8,44), em oposição a uma menor diminuição nos valores no material obtido no período seco (MFPA/MSPA = 5,09), denotando claramente o maior acúmulo de água que deve ter contribuído para o maior crescimento vegetativo verificado nas plantas cultivadas na época das chuvas (Tabelas 1 e 2).

Quanto à produtividade da cultura (expresso em massa do total de grãos/frutos produzidos), ela foi de 272,55 Kg.ha<sup>-1</sup> na estação chuvosa, maior do que na estação seca, que foi de 214,77 Kg.ha<sup>-1</sup>. Portanto, assim como para o crescimento vegetativo, a maior disponibilidade de água no período chuvoso também pode ter contribuído para a maior produtividade verificada nesse período. Estes valores de produtividade de grãos (frutos) ficaram bem abaixo do encontrado por Jasper (2009), que foi em média 1507,05 Kg.ha<sup>-1</sup>. Isso poderia ser explicado por diferenças na metodologia de semeadura, diferenças na condução do cultivo e também na colheita dos grãos entre esses trabalhos.

Na análise da morfologia floral, constatou-se que as flores são pedunculadas, diclamídeas, heteroclamídeas, bissexuadas, tetrâmeras, actinomorfas, dialíspalas, dialipétalas, com 6 estames livres entre si, exertos, que variam de tetradínamos a heterodínamos (sendo a maioria destes últimos, 73%) na mesma planta, e ovário súpero.

**Tabela 1:** Crescimento vegetativo de Crambe em duas épocas de semeadura(chuvosa)

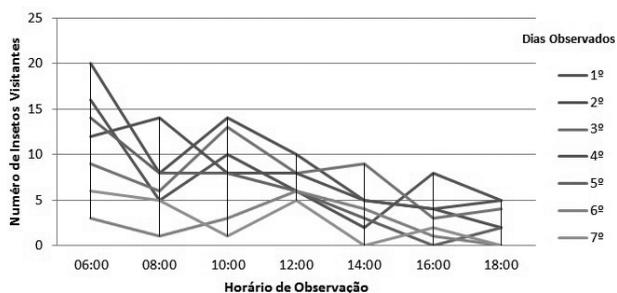
Plantas	Altura (cm) Época chuvosa	Altura (cm) Época seca	Diâmetro da haste (cm) Época chuvosa	Diâmetro da haste (cm) Época seca	Massa Fresca da parte aérea (g) Época chuvosa	Massa Fresca da parte aérea (g) Época seca	Massa Seca da parte aérea (g) Época chuvosa	Massa Seca da parte aérea (g) Época seca
1	43	61	0,9	0,5	75,12	26,01	8,93	4,32
2	85	84	1,0	0,7	127,89	40,16	16,77	7,82
3	57	85	1,5	0,8	148,03	19,71	14,94	4,05
4	56	68	1,4	0,5	88,00	24,94	10,49	4,33
5	42	75	0,8	0,5	90,59	32,30	10,51	6,34
6	68	86	0,8	0,6	123,76	28,01	20,54	5,37
7	80	57	1,3	0,3	52,34	24,37	9,00	5,33
8	75	57	0,7	0,5	154,30	14,99	18,11	3,42
9	79	95	0,7	0,6	90,97	24,42	11,25	5,02
10	75	83	0,7	0,4	96,72	33,34	9,38	6,46

**Tabela 2:** teste de t de Student para amostras independentes das variáveis de crescimento vegetativo das populações de Crambe em duas épocas de semeadura(chuvosa e seca)

Variável analisada	Est. Chuvosa	Est. Seca	t-valor	Probabilidade
Altura média (cm) (± Desvio padrão)	64 (± 14,06)	75,1 (± 13,56)	-1,80	0,0893
Diâmetro médio da haste (cm) (± Desvio padrão)	0,98 (± 0,31)	0,54 (± 0,14)	4,09	0,0007
Massa Fresca da Parte Aérea (g) (± Desvio padrão)	108,77 (± 27,55)	26,73 (± 7,25)	9,11	0,0000
Massa Seca da Parte Aérea (g) (± Desvio padrão)	12,89 (± 4,35)	5,25 (± 1,33)	5,32	0,0000

Quando fecundadas, as flores originam frutos secos do tipo cápsula. Todas essas características avaliadas são pertinentes à atual circunscrição da família *Brassicaceae*, de acordo com o sistema APG-II utilizado por Souza e Lorenzi (2008). Conforme esse sistema de classificação, a família *Capparaceae*, que anteriormente era distinta da *Brassicaceae* com base no androceu não tetradínamo, está agora incluída na última, como resultado dos recentes trabalhos em filogenia. Portanto, a variação detectada no tamanho relativo dos estames é perfeitamente aceitável na circunscrição atual da família *Brassicaceae*.

Nas observações sobre os visitantes florais, constatou-se que o horário de maior frequência de visitação foi desde as 6 até às 10 horas da manhã, conforme a Figura 1.



**Figura 1:** Frequência de visitantes florais em relação aos horários diurnos durante sete dias de observação

Dentre uma quantidade de 294 insetos visitantes mensurados, a família Syrphidae (Ordem Diptera) foi a que apresentou a maior frequência de visitação, com 100 indivíduos. Em segundo lugar, ficou a família Chrysidae (Ordem Hymenoptera), com 51 espécimes observados. E, em terceiro lugar,

**Tabela 3:** Freqüência de insetos visitantes das flores de Crambe, num período de sete dias de observação

Ordem	Família	Número de Indivíduos
Diptera	Syrphidae	100
Hymenoptera	Chrysididae	51
Hymenoptera	Apidae	43
Hymenoptera	Vespidae	34
Hymenoptera	Sphecidae	29
Lepidoptera	Pieridae	22
Hemiptera	Flatidae	9
Neuroptera	Myrmeleontidae	3
Coleoptera	Tenebrionidae	2
Diptera	Asilidae	1

ficou a família *Apidae* (Ordem *Hymenoptera*) com 43 indivíduos (Tabela 3). Portanto, esses dípteros e himenópteros dessas três famílias citadas devem ser os principais agentes polinizadores da cultura de Crambe na região de Ipameri, onde o estudo foi realizado. Não foram encontrados na literatura levantada, dados sobre visitantes florais (insetos polinizadores) em Crambe abyssinica. Apenas encontrou-se um resumo de Tavares (2012) apresentado em evento, o qual fala da ocorrência de insetos nessa cultura, mas como pragas e não como polinizadores.

## Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, chegou-se às seguintes conclusões: a cultura de *Crambe abyssinica* apresentou maior crescimento vegetativo e maior produtividade de grãos (em massa de frutos por hectare) no período chuvoso, no Município de Ipameri - GO; a morfologia das flores dessa espécie enquadra-se perfeitamente na circunscrição atual da família *Brassicaceae* (*Cruciferae*), de acordo com o sistema de classificação APG-II e os principais agentes polinizadores dessa espécie no Município de Ipameri – GO, são dípteros da família *Syrphidae* e himenópteros das famílias *Chrysididae* e *Apidae*, os quais atuam principalmente no período matutino, a partir das 6 até às 10 horas.

## Referências

1. Bispo, A.S.; Delfino, L.D.; Costa, B.J.; Suchek, E.M.; Adão, D.C.; Fonseca, F.C.; Zagonel, G.F.; Adad, L.B.; Maia, M.; Silva, P.R.; Vechiatto, W.W.D. Caracterização de óleos vegetais extraídos mecanicamente sob condições variadas, visando a produção de biodiesel. In: 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel; 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2010, Belo Horizonte, MG. Anais. Belo Horizonte, MG: TECPAR, **2010**.
2. Cargnelutti Filho, Alberto et al. Tamanho de amostra e relações lineares de caracteres morfológicos e produtivos de crambe. *Cienc. Rural*, Santa Maria, v.40, n.11, Nov.2010.
3. Crambe (*Crambe abyssinica*). Disponível em: <http://safs.csl.gov.uk/docs/crambe.pdf>. Acesso em: 16 abr. **2011**.
4. Desai, B.B. *Seeds handbook: biology, production processing and storage*. 2ª ed. New York: Marcel Dekker, **2004**. 787p.
5. Desai, B.B.; Kotecha, P.M.; Salunkhe, D.K. *Seeds handbook: biology, production processing and storage*. New York: Marcel Dekker, **1997**. 627p.
6. Gonçalves, E.G.; Lorenzi, H. *Morfologia Vegetal – organografia e dicionário ilustrado de Morfologia das Plantas Vasculares*. São Paulo: Instituto Plantarum, 441p. **2007**.
7. Jasper, S.P. *Cultura do crambe (Crambe abyssinica Hochst): avaliação energética, de custo de produção e produtividade em sistema de plantio direto*. Botucatu: [s.n.], 2009. xiv, 103f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, **2009**.
8. Malerbo, D.T.S.; Nogueira-Couto, R.H. Abelhas no algodão. *Revista Brasileira de Apicultura*, Rio de Janeiro, v.7, n.38, p.24-26, **1990**.
9. Mathias, J. Crambe. *Revista Globo Rural*. Disponível em: <http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EC1706214-4529,00.html>. Acesso em: 02 dez. **2012**.
10. Meijer, W.J.M.; Mathijssen, E.W.J.M.; Kreuzer, A.D. 1999. Low pod numbers and inefficient use of radiation are major constraints to high productivity in Crambe crops. *Industrial Crops and Products*, Amsterdam, v.9, n.3, p.221-233, **1999**.
11. Oplinger, E.S. et al. Crambe: alternative field crops manual. Disponível em: <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/afcm/crambe.html>. Acesso em: 23 abr. **2011**.
12. Pitol, C.; Broch, D.L.; Roscoe, R. *Tecnologia e produção: crambe*. Maracaju: Fundação MS, 2010. 60p.
13. Roscoe, R.; Delmontes, A.M.A. Crambe é nova opção para biodiesel. *Agrianual* 2009. São Paulo: Instituto FNP, **2008**. p.40-41.
14. Rural Sementes. Crambe - Alternativa para a Produção de Óleo. Rural Sementes. Disponível em: <http://www.ruralsementes.com.br/produtos/Cultura%20do%20crambe.pdf> Acesso em: 02 dez. **2012**.

15. Tavares, A.J.F. Insetos ocorrentes na cultura do Crambe (*Crambe abyssinica*) em Cachoeira do Sul/RS. Salão de Iniciação Científica, n.24: UFRGS, Porto Alegre, RS. **2012**.
- 

Marcelo R. Zucchi, Jovan M. Rios<sup>\*</sup>, Wander G. de Souza, Ediney A. Dias.

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Goiás (UEG), Rodovia: GO 330, km 241, Anel Viário s/n, Ipameri-GO, CEP:75780-000

\*E-mail: jovan\_jmr@hotmail.com

# Gestão de Projetos de Inovação Tecnológica: uma Nova Abordagem para Aumentar a Participação dos *Stakeholders*

## Introdução

Dentre as estratégias adotadas por empresas para aumento de competitividade, a inovação de produtos e processos possibilita a expansão e a criação de novos mercados, incorporando diferenciais competitivos que agregam valor aos seus produtos. Segundo a Pesquisa de Inovação PINTEC 2011, entre 2009 e 2011, aproximadamente R\$ 85 bilhões foram investidos em atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I) (IBGE, 2013).

Nas linhas de fomento à inovação existentes no Brasil (e em grande parte do mundo), o uso de Editais públicos é tido como o principal mecanismo de aporte de recursos. Por este instrumento, organizações submetem seus projetos de inovação, os quais são avaliados e, se aprovados, recebem recursos para o desenvolvimento proposto (UNESCO, 2011).

Devido ao grande volume de recursos e a quantidade de projetos em desenvolvimento, as organizações de fomento possuem o desafio de acompanhar o desempenho destes iniciativas. Por este acompanhamento, avaliam-se as ações a serem tomadas no portfólio, seja para divulgação dos casos de sucesso ou descontinuidade de projetos sem perspectiva de sucesso.

Tradicionalmente, a gestão da carteira de projetos é realizada por sistemas de gestão baseados em práticas do guia *A Guide to the Project Management Body of Knowledge – PMBOK® Guide*. Tais práticas, apesar de oferecerem um conjunto detalhado de informações para gestão de projetos, não apresentam um método rápido e de fácil visualização para monitoramento de uma carteira de projetos.

Além disso, dentro da perspectiva do gestor do projeto, não existem quaisquer estímulos ou incentivos para que as ações previstas no projeto sejam realizadas e que as informações presentes nos sistemas de gestão de projetos estejam sempre atualizadas. Como consequência, estes projetos possuem uma alta taxa de inadimplência em sua execução (Zichermann & Cunningham, 2011).

Diante deste cenário, este artigo tem como objetivo apresentar diferentes métodos para gestão de projetos de inovação tecnológica, visando a um aumento na participação das partes envolvidas no projeto (*stakeholders*), contribuindo, assim, com o aumento do desempenho na execução e posterior finalização desse.

## Metodologia

A avaliação do desempenho de projetos possui um grande destaque no guia *A Guide to the Project Management Body of Knowledge – PMBOK® Guide*. Referência em gestão de projetos, o Guia PMBOK®, elaborado pelo Project Management Institute (PMI), fornece diretrizes para o gerenciamento de projetos, definindo conceitos de gestão de cada etapa do ciclo de vida de um projeto (PMBOK Guide, 2013).

Para contemplar todo ciclo de vida de um projeto, o Guia estabelece 47 processos de gestão divididos em grupos de gerenciamento de projetos, dentre os quais, o Grupo de processos de monitoramento e controle estabelece “os processos necessários para acompanhar, revisar e regular o progresso e o desempenho de um projeto, bem como identificar todas as áreas nas quais serão necessárias mudanças no plano e iniciar as

mudanças correspondentes”(PMBOK GUIDE, 2013). O grupo de processos de monitoramento e controle é dividido em sete processos: escopo, cronograma, custo, qualidade, comunicação, aquisições e risco.

Entretanto, projetos de inovação tecnológica possuem particularidades que vão além de tais processos, uma vez que esses também preconizam a atração de capital externo, seja de organizações de fomento ou de venture capital. Segundo pesquisa realizada por MASON & STARK (2004), investidores avaliam nove critérios para seleção de projetos a investir: Perfil de Empreendedorismo/Gestão da Equipe, Estratégia, Operações (aspectos práticos da funcionalidade do negócio), Produto/Serviço, Mercado, Considerações financeiras, Adequação do Investidor e Plano de Negócio.

Diferente da abordagem tradicional de identificar métricas independentes para as fases do ciclo de vida de um projeto, PILLAI et al. (2002) propõe um método que realiza a medição dos principais indicadores que os *stakeholders* consideram importantes em um projeto. Para quantificação, é proposta uma modelagem matemática e, por fim, é calculado um índice de desempenho global do projeto.

Para PILLAI et al. (2002), o sistema de gestão do desempenho do projeto deve ser capaz de fornecer uma medida quantitativa que reflita os seguintes requisitos:

Necessidades e expectativas dos *stakeholders*;

Atualização contínua das premissas adotadas no passado, devido ao ganho de conhecimento durante a execução do projeto;

Previsão de sucesso ou falha do projeto de forma antecipada, otimizando a utilização de recursos.

Para o alcance destes requisitos, é proposto um método de gestão que monitore as três fases de um projeto: seleção, desenvolvimento e implementação do projeto. Em seguida, são definidos os indicadores de desempenho do projeto pelos *stakeholders*. Tais indicadores devem possuir características quantificáveis, uma vez que, ao final do processo, calcula-se um índice de desempenho global do projeto.

Com o objetivo de aumentar a participação das partes envolvidas na execução do projeto, foi realizado um estudo de caso, utilizando o método proposto por PILLAI et al. (2002) em uma amostragem de projetos do Edital SENAI SESI de Inovação.

## Estudos de Caso

Como forma de se avaliar os diferentes métodos de gestão de projetos de inovação tecnológica, foi realizado um estudo de caso, envolvendo 10 projetos da edição 2012 do Edital SENAI SESI de Inovação. Neste estudo de caso, foi aplicado um método simplificado de gestão de projetos orientado pelos *stakeholders*, baseado na proposta de PILLAI et al. (2002). Para realização deste estudo, foram selecionados projetos de diferentes setores industriais com empresas de diferentes portes. Com esta diversificação, verificou-se que o método permite a comparação do desempenho de projetos de áreas distintas.

A primeira etapa de aplicação do método refere-se à escolha dos principais *stakeholders* da carteira de projetos. No caso do Edital SENAI SESI de Inovação são: os representantes da empresa participante, a equipe de especialistas do SENAI ou do SESI e a comissão organizadora do Edital SENAI SESI de Inovação.

Definidas as partes interessadas nos projetos, a próxima etapa identifica os indicadores de desempenho, considerados estratégicos para medição durante o processo de execução, os quais foram identificados por meio de entrevistas. Para facilitar a escolha pelos envolvidos, foi apresentada uma relação de indicadores coletados em diferentes literaturas. Cabe destacar ainda que a avaliação do desempenho do projeto não se limita apenas à fase de desenvolvimento (pós-aprovação), pois características identificadas na etapa de seleção também possuem relevância para organizações investidoras.

Como conclusão, cinco indicadores foram selecionados para este trabalho:

**Complexidade Tecnológica:** por este indicador, que possui forte relação com as etapas de seleção e desenvolvimento, avalia-se o escopo tecnológico da inovação proposta para ser desenvolvida, bem como sua capacidade de migrar para diferentes alternativas dentro de sua cadeia de valor. Projetos que possuam alta capacidade de migração tendem a possuir um baixo risco tecnológico.

**Evolução Física:** ainda que apresentado em métodos clássicos de gestão de projetos, a análise do cumprimento do cronograma físico do projeto foi identificado como um dos indicadores de desempenho de projetos de inovação tecnológica. Por este

indicador, os *stakeholders* avaliam quanto o projeto evoluiu dentro do escopo e planejamento propostos.

**Evolução Financeira:** apesar de possuir correlação com a evolução física, este indicador oferece às partes envolvidas do projeto, informações adicionais sobre a capacidade de se adquirir os recursos necessários para desenvolvimento do projeto. Esta informação possui alta relevância, em especial, para a comissão organizadora do Edital SENAI SESI de Inovação, que gerencia, nacionalmente, os recursos aplicados nos projetos.

**Processos de suporte à inovação:** está relacionado com a capacidade da empresa e da equipe de gestão de projetos em oferecer agilidade nos processos de tomada de decisão presentes em diversos pontos do projeto. Neste indicador, são avaliados aspectos relacionados a sistema de gestão de projetos formalmente estabelecido, liderança, clareza de objetivos, sistema de *feedback* técnico e gerencial e procedimentos especiais para práticas de inovação.

**Projeção Financeira:** presente na maior parte da literatura e considerado como indicador de desempenho estratégico, a projeção financeira avalia a atratividade e os custos envolvidos para incorporação da tecnologia no processo produtivo da empresa e o retorno que tais investimentos resultarão. Neste indicador, são verificados aspectos relativos ao valor do investimento para produção, custo de produção, vantagens estratégicas, múltiplas aplicações e índices econômicos (TIR, VPL, ROI etc.).

De posse dos indicadores, teoricamente, nesta etapa, realiza-se a medição do desempenho dos projetos. Entretanto, cabe destacar que estes indicadores possuem diferentes graus de importância para cada projeto, uma vez que o Edital SENAI SESI de Inovação possui projetos de variados setores industriais, executados por empresas de diferentes portes. Assim, faz-se necessária uma etapa anterior à medição para definição dos pesos de cada indicador.

Para estabelecimento dos pesos, será utilizado o método da análise de pares proposto por VALLEJOS & GOMES (2005). O método consiste em criar uma matriz de comparação par a par em que o tomador de decisão deve informar o indicador de maior importância. Para exemplificar esta etapa, será feita a análise do exemplo proposto na Tabela 1.

**Tabela 1** – Exemplo de matriz de comparação.

	Indicador 1	Indicador 2	Indicador 3	Indicador 4	Indicador 5
Indicador 1					
Indicador 2	1				
Indicador 3	1	3			
Indicador 4	1	4	3		
Indicador 5	1	2	3	4	

Na Tabela 1, é possível estabelecer uma ordenação dos critérios, baseado no número de preferências de um critério a outro. Neste exemplo, o “Indicador 1” foi preferido 4 vezes, o “Indicador 3” obteve três ocorrências, o “Indicador 4” obteve duas, o “Indicador 2” apenas uma e o “Indicador 5” não foi preferido em nenhuma comparação. Contabilizadas as preferências entre os indicadores, é possível determinar o peso de cada um, utilizando a Equação (1) (os resultados serão aproximados para um número inteiro). O resultado da utilização da equação no exemplo é mostrado na Tabela 2.

$$W_i = 4 \cdot \frac{N_i - N_{min}}{N_{max} - N_{min}} + 1 \quad (1)$$

Após o estabelecimento dos pesos dos indicadores, inicia-se o processo de medição do desempenho dos projetos. Para tornar o processo mais objetivo, foi definida uma faixa para cada indicador, a qual representará o desempenho do projeto no momento da medição. As faixas de desempenho de cada indicador estão representadas na Tabela 3.

**Tabela 2** – Cálculo do peso dos indicadores.

	Número de ocorrências	Peso do indicador
Indicador 1	4	5
Indicador 2	1	2
Indicador 3	3	4
Indicador 4	2	3
Indicador 5	0	1

Tabela 3 – Faixas de medição dos indicadores de desempenho.

Indicador	Desempenho	Faixa
Complexidade Tecnológica	4	Excelente
	3	Bom
	2	Regular
	1	Ruim
Evolução Física	4	Desvio físico < 10%
	3	10% ≤ Desvio físico < 20%
	2	20% ≤ Desvio físico < 30%
	1	Desvio físico ≤ 30%
Evolução Financeira	4	Desvio financeiro < 10%
	3	10% ≤ Desvio financeiro < 20%
	2	20% ≤ Desvio financeiro < 30%
	1	Desvio financeiro ≤ 30%
Processos de suporte à inovação	4	Muito Satisfatório
	3	Satisfatório
	2	Pouco Satisfatório
	1	Insatisfatório
Projeção Financeira	4	Muito Satisfatório
	3	Satisfatório
	2	Pouco Satisfatório
	1	Insatisfatório

Cabe ressaltar que a medição deve ser realizada por uma equipe de especialistas com conhecimento sobre os projetos pertencentes ao estudo, os quais possuem os requisitos técnicos necessários para definição das faixas de medição de cada projeto.

Com os pesos e a escala de medição, é possível determinar o valor máximo de cada projeto, utilizando a Equação 2.

$$Z_{m\acute{a}x} = \sum_{i=1}^5 4 \cdot W_i \quad (2)$$

Em que:  $Z_{m\acute{a}x}$  é o valor máximo da medição dos indicadores de desempenho de um projeto;  $W_i$  é o peso do indicador de desempenho “i”.

De forma análoga ao cálculo da pontuação máxima, pode-se medir o desempenho do projeto em um determinado ponto de medição, que estabelece o valor absoluto medido pelo somatório dos produtos entre o valor medido e seu respectivo peso de todos os cinco critérios.

$$Z = \sum_{i=1}^5 M_i W_i \quad (3)$$

Em que:  $Z$  é o valor da medição dos indicadores de desempenho de um projeto;  $M_i$  é a medição do indicador de desempenho  $i$  de um projeto.

Por fim, como o objetivo é permitir a comparabilidade entre os projetos de um portfólio, calcula-se o valor relativo do desempenho de cada projeto, dividindo o valor medido pelo valor máximo. Esta variável será denominada Índice de Desempenho Global (IDG) do projeto.

$$IDG_i = \frac{Z}{Z_{max}} \cdot 100\% \quad (4)$$

Em que:  $IDG_i$  é o valor percentual do desempenho do projeto em um determinado ponto de medição.

## Avaliação dos Resultados

Definido o método de aplicação da ferramenta de gestão de projetos, foi realizado um estudo de caso com uma amostragem de 10 projetos de inovação tecnológica pertencentes à edição de 2012 do Edital SENAI SESI de Inovação. Para avaliação dos indicadores, tanto no estabelecimento dos pesos, quanto na avaliação do desempenho atual, contou-se com a participação de especialistas da comissão organizadora do Edital de Inovação. O resultado desta aplicação é apresentado na Tabela 4, resguardando o sigilo de cada projeto e das respectivas empresas participantes.

Analisando os resultados obtidos pela aplicação do método, é possível observar quais são os projetos com alto desempenho e quais possuem baixo desempenho. A vantagem desta técnica é a possibilidade de comparação entre projetos de natureza tecnológica distintas e empresas de diferentes portes e setores industriais.

Além disso, a etapa de estabelecimento de pesos oferece à equipe de execução do projeto uma visão das prioridades avaliadas pelos *stakeholders*. Como exemplo de análise, observa-se que o Projeto 05 obteve pontuação absoluta (sem considerar os pesos) de 15 pontos e o Projeto 07 obteve

**Tabela 4** – Aplicação do método em 10 Processos de suporte à inovação tecnológica

Projeto	Medição / Peso	Complexidade Tecnológica	Evolução Física	Evolução Financeira	Gestão da Inovação	Projeção Financeira	IDG
Projeto 01	Medição	3	4	2	4	3	75,0%
	Peso	4	1	3	2	5	
Projeto 02	Medição	2	3	1	2	3	56,7%
	Peso	5	2	1	4	3	
Projeto 03	Medição	2	3	2	1	2	46,7%
	Peso	4	1	2	3	5	
Projeto 04	Medição	4	3	1	3	2	65,0%
	Peso	3	1	3	5	3	
Projeto 05	Medição	3	4	1	4	3	70,0%
	Peso	2	4	5	3	1	
Projeto 06	Medição	2	2	1	3	3	56,7%
	Peso	4	3	2	5	1	
Projeto 07	Medição	3	3	2	2	4	75,0%
	Peso	5	4	1	2	3	
Projeto 08	Medição	1	4	2	2	4	66,7%
	Peso	4	2	1	3	5	
Projeto 09	Medição	4	4	3	3	3	83,3%
	Peso	1	4	5	2	3	
Projeto 10	Medição	3	3	1	3	2	56,7%
	Peso	2	4	5	3	1	

uma pontuação absoluta de 14 pontos. Contudo, quando se considera os pesos, a pontuação do Projeto 05 é de 70%, enquanto o Projeto 07 é de 75%, uma vez que as melhores notas do Projeto 07 foram nos critérios de maior peso, fato que não ocorreu no Projeto 05.

## Conclusões

A aplicação do método apresentou alguns benefícios e limitações. O principal benefício é a possibilidade de comparação de desempenho de projetos de diferentes setores e indústrias de diferentes portes. Pela Tabela 4, é objetiva a análise e verificação do desempenho dos projetos, observando-se que o “Projeto 9” possui melhor desempenho e o “Projeto 3” o pior desempenho. Outro benefício do método é a visualização dos indicadores mais estratégicos para um determinado projeto. Pelo estabelecimento dos pesos, é possível, para a equipe executora, direcionar esforços nos indicadores de maior peso, priorizando ações que gerem maior impacto.

Existe ainda a possibilidade de se incorporar dinâmicas de jogos que propiciem uma competição entre as equipes dos projetos, incorporando mudanças comportamentais presentes nos jogos e, como consequência, estimulando os participantes a aumentarem seu desempenho. Como limitações do método, registra-se a característica estática da gestão, ou seja, o cálculo do desempenho do projeto é realizado em um determinado momento de verificação. Em nosso estudo de caso, a medição foi realizada em fevereiro/2014, a qual possivelmente é diferente do desempenho em maio/2014,

por exemplo. Outra restrição encontrada é a inexistência de critérios de desempate entre projetos, fato que pode ocorrer com frequência quando se avalia uma grande quantidade de projetos. Por fim, conclui-se que o objetivo geral deste trabalho foi alcançado, dado ter sido apresentados métodos de gestão de projetos de inovação tecnológica que estimulem a participação dos *stakeholders*.

Com este trabalho, espera-se oferecer uma contribuição para os ambientes acadêmico e empresarial, podendo gerar benefícios que impactam em uma melhor utilização dos recursos do país e, conseqüentemente, e no crescimento econômico provocado pelo fomento às ações de inovação.

## Referências

1. IBGE. (2013). Pesquisa de Inovação - PINTEC (p. 227). Rio de Janeiro. Retrieved from [www.ipea.gov.br](http://www.ipea.gov.br)
2. Mason, C., & Stark, M. (2004). What do Investors Look for in a Business Plan?: A Comparison of the Investment Criteria of Bankers, Venture Capitalists and Business Angels. *International Small Business Journal*, 22(3), 227–248.
3. Pillai, A. S., Joshi, a., & Rao, K. S. (2002). Performance measurement of R&D projects in a multi-project, concurrent engineering environment. *International Journal of Project Management*, 20(2), 165–177.
4. PMBOK Guide. (2013). A Guide to the Project Management Body of Knowledge (5a Edition.).
5. Vallejos, R., & Gomes, J. (2005). APPLYING A BENCHMARKING METHODOLOGY TO EMPOWER A VIRTUAL ORGANISATION. Sixth IFIP International Conference on Information Technology for Balanced Automation Systems in Manufacturing and Services, 279–286.
6. Zichermann, G., & Cunningham, C. (2011). Gamification by Design. O'Reilly & Associates Inc. Retrieved from <http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>

## Mateus S. Freitas\* & Jefferson O. Gomes

Departamento Nacional do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial.

\*E-mail: [msfreitas@cni.org.br](mailto:msfreitas@cni.org.br)



# A FATEC SENAI Roberto Mange Frente ao Planejamento Estratégico e Educação Superior

Anápolis é uma cidade conceituada com forte vocação para a atividade industrial. O município é o terceiro do Estado de Goiás em população, aproximadamente 350.000 habitantes. É também o segundo no *ranking* de competitividade e desenvolvimento, por estar no centro da região mais desenvolvida do Centro-Oeste brasileiro. A região possui Produto Interno Bruto (PIB) estimado em R\$230 bilhões, representando 6% do PIB brasileira e quase 70% do PIB da região Centro-Oeste. Anápolis também se encontra num estado que apresenta como política consistente os incentivos financeiros e fiscais. A Escola SENAI de Anápolis surgiu em 1952, como extensão da Delegacia Regional de São Paulo, e logo transformou-se no polo de formação de profissionais para todo o Estado. Passada mais de uma década, em 1966, foi construída a segunda escola SENAI em Goiás, esta, na capital do Estado, está já sob a jurisdição da então criada da Federação das Indústrias do Estado de Goiás ( FIEG).

O Mapa Estratégico da Indústria 2013-2022 indica ações que visam: (1) ampliar a qualidade da educação profissional e o ensino superior, de acordo com a necessidade da indústria, consolidando a metodologia SENAI de Educação Profissional; (2) orientar a atuação do SENAI em educação profissional e educação superior, de forma a garantir que a demanda de qualificação requerida pela indústria seja atendida com uniformidade e qualidade pautadas pela metodologia SENAI.

Conforme indica o Planejamento Estratégico Integrado SESI-SENAI-IEL 2015-2022 do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (Departamento Nacional), há as seguintes diretrizes:

1. **EDUCAÇÃO, INOVAÇÃO E PRODUTIVIDADE:**  
Alinhado ao Mapa Estratégico da Indústria, o plano enfatiza a busca pela qualidade da educação básica, apresentando o ideal de elevar as escolas do SESI a patamares de referência em excelência educacional e ,ainda, continuando a perseguir com firmeza e inovação uma educação para o mundo do trabalho. Em sintonia com os fatores-chave de educação e inovação, após alto desempenho em volume de matrículas nos últimos anos, o SENAI tem o desafio de consolidar a qualidade da sua metodologia, ampliar o acesso à educação profissional, por meio de plataformas flexíveis de ensino, formar engenheiros e tecnólogos, a fim de atender à demanda da indústria, promover o incremento da inovação de produtos e processos nas empresas, por meio de projetos de pesquisa e desenvolvimento, bem como, obter sustentabilidade dos serviços técnicos e tecnológicos. O Planejamento Estratégico Integrado SESI-SENAI-IEL 2015-2022 define o posicionamento dessas entidades e reafirma a determinação de vencer os desafios de atender às demandas da indústria brasileira, no apoio à sua competitividade e no desenvolvimento sustentável do Brasil.
2. **EDUCAÇÃO PROFISSIONAL, EDUCAÇÃO BÁSICA E GESTÃO EMPRESARIAL:** A atual situação da qualificação dos profissionais representa, para a indústria, fator de risco, pois reduz e dificulta a produtividade das operações, porém, representa grande oportunidade para o SESI, o SENAI e o IEL, pois as entidades têm um portfólio de serviços voltados exatamente para essa necessidade. Outra oportunidade, também importante, é a disponibilidade

e a oferta de intercâmbios, que dão a oportunidade de internacionalizar o conhecimento, como, por exemplo, o Ciência Sem Fronteiras, um dos projetos de maior destaque financiado pelo governo.

3. **INOVAÇÃO E SERVIÇOS TÉCNICOS E TECNOLÓGICOS:** Inovação é um diferencial competitivo para as indústrias e está atrelado à melhoria do desempenho, à redução de custos e às empresas mais enxutas. De acordo com a Pesquisa de Inovação, o Brasil investe pouco em inovação quando comparado aos Estados Unidos e à China, que investiram 415 e 208 bilhões de dólares em 2011, respectivamente, enquanto o Brasil investiu 27 bilhões de dólares. Pode-se dizer que essa diferença de investimento é uma fraqueza para o país e uma ameaça para a indústria, mas uma oportunidade para SESI, SENAI e IEL, uma vez que investir em inovação, de acordo com as respostas dadas pelas empresas inovadoras, pode significar um aumento da competitividade.

4. **DEFINIÇÃO DE INOVAÇÃO:** Empresas tornam-se competitivas quando promovem mudanças em seus processos que permitem o aumento da sua produtividade, criam novos produtos, atingem novos mercados e aumentam sua margem de lucro, ou seja, quando promovem a inovação. Em outras palavras, inovação é uma ideia lucrativa que permite à empresa alcançar e superar a concorrência, podendo ocorrer em quatro tipos: de produto, de processo, organizacional ou de *marketing*. Nos negócios, a inovação raramente floresce de um momento de inspiração, mas, sim, a partir de uma análise fria de sete tipos de oportunidade: ocorrências inesperadas, novos conhecimentos, mudanças de percepção, mudanças demográficas, mudanças no mercado, necessidades do processo e incongruências.

Se a indústria local, regional e nacional se moderniza para ser competitiva, a instituição SENAI que ela criou e mantém não poderia deixar de incorporar os avanços tecnológicos que invadem todos os setores da vida. É o que as empresas sempre cobraram do SENAI. Desta forma, sem abandonar os cursos básicos e técnicos que o mercado continua necessitando, em 2004 o então Centro de Educação Profissional SENAI eleva-se à Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange (FATEC/RM).

Com isso, vem preparando, também, profissionais para o campo da gestão, da tecnologia e da inovação, ofertando o Curso Superior de Tecnologia Processos Químicos, e as várias opções dos cursos de pós-graduação *lato sensu*.

Na constante busca de atender aos anseios da indústria, dando-lhe opções para retroalimentar-se com o que lhe é de mais importante, profissionais devidamente qualificados para as incessantes necessidades geradas, a FATEC SENAI RM passa a ofertar, a partir desse ano, 2014, também o Curso Superior de Tecnologia em Manutenção Industrial. Tal curso visa suprir à demanda de profissionais capazes de aplicar as competências, habilidades, atitudes e valores voltados para os processos de manutenção industrial eletromecânicos, sendo capazes de implantar sistemas de gerenciamento e manutenção, aptos a intervir na manutenção, gestão e supervisão de processos de produção, controle de produtividade e de qualidade, aplicação e desenvolvimento de pesquisa e inovação tecnológica, sempre, observando aspectos ligados aos setores de qualidade, meio ambiente e segurança, contribuindo com o desenvolvimento sustentável de Goiás. Também é mister citar que a FATEC, nesse momento, otimiza recursos para dar início às ações do Instituto SENAI de Tecnologia (IST).

Seja desenvolvendo projetos de pesquisa tecnológica ou prestando Serviços Técnicos e de Inovação, todas estas atividades são inerentes à missão da FATEC/RM de promover a educação profissional e tecnológica, a inovação e a transferência de tecnologias industriais para elevar a competitividade da indústria goiana. Poucas instituições de ensino terão contribuído tão significativamente para o desenvolvimento tecnológico, em Anápolis e no Brasil, e não poderia ser diferente, uma vez que foi criada para servir a indústria.

---

## Wilson de Paula e Silva\*

Gerente de Educação e Tecnologia da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

\*E-mail: [wsilva.senai@sistemafieg.org.br](mailto:wsilva.senai@sistemafieg.org.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;

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

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

► Enviar uma cópia do artigo, acompanhada de carta de encaminhamento à Editoria da Revista Processos Químicos, por meio do site [www.rpqsenai.org.br](http://www.rpqsenai.org.br). Maiores informações podem ser obtidas mediante endereço eletrônico: [revistapq.senai@sistefieg.org.br](mailto:revistapq.senai@sistefieg.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](http://www.editaldeinovacao.com.br)

APOIO:



Ministério da  
Ciência e Tecnologia



REALIZAÇÃO:

