

REVISTA

Processos Químicos

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange

Ano 11
n° 21
Jan/Jun
2017

www.rpqsenai.org.br

O Uso Sustentável de Polímeros



ISSN 1981-8521

REVISTA **Processos**
Químicos

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange



Goiânia, v.11, n.21, ano11, jan/jun 2017.

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

Weysller Matuzinhos de Moura

Gerente de Educação Profissional

Aroldo dos Reis Nogueira

Diretor da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Wilson de Paula e Silva

Supervisor de Educação e Tecnologia

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

Maria Assima Bittar Gonçalves

Roberta Signini

Solemar Silva Oliveira

Valter Henrique Carvalho Silva

Revista Processos Químicos / SENAI.

Departamento Regional de Goiás - v.11,
n.21 (jan/jun 2017). Goiânia: SENAI/
DR. Gerência de Educação Profissional /
Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto
Mange, 2017.
v.: il.

Semestral
Núcleo de Material Didático da Gerência
de Educação Profissional do SENAI/DR/GO
Assistente Técnica: Raíza C. Fonseca
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, n° 239
Bairro Jundiá - CEP 75113-630 - Anápolis-GO
Fone: (62) 3902-6200 - Fax: (62) 3902-6226
e-mail: revistapq.senai@sistemapq.org.br

ARTIGOS CONVIDADOS

9

O Uso Sustentável de Polímeros

Fernando Afonso da Silva & Denilson Rabel

17

Estudo Teórico dos Parâmetros Estruturais da Cafeína no Vácuo Usando Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Eduardo M. Toledo, Andressa B. Siqueira, Fernanda S. Ribeiro, Tatiane V. Santosa, Ademir J. Camargo & Solemar S. Oliveira

25

Elucidação Estrutural Através da Cristalografia: Teoria Básica

Jean M. F. Custodio, Luiz F. N. Naves & Wesley F. Vaz

ARTIGOS GERAIS

37

Qualidade Ambiental: Reflexões Teóricas

Tiago G. Ribeiro, Geraldo R. Boaventura, Luciano S. Cunha & Sandro M. Pimenta

47

Avaliação das Metodologias de Prensagem a Frio, Soxhlet e Bligh Dyer na Extração do Óleo de Pinhão Manso

Juliana A. C. Bento, Maiara O. M. Silva, Nathália P. Silva, Maria A. B. Gonçalves, Adão W. P. Evangelista, Celso J. de Moura & Reinaldo G. Nogueira

51

Caracterização Físico-Química e Análise Sensorial de Presuntos com Redução no Teor de Sódio

Júlie E. S. Carneiro, Leonardo M. Calixto, Murillo S. M. Monteiro, Tatianne F. de Oliveira & Michelly F. de Moraes

61

Análise de Emissão de Gases NOx e CO de um Motor Ciclo Diesel em Diferentes Temperaturas e Rotações

Fábio S. Gomes, Marcio J. Dias, Wander L. B. e Sousa, Antônio C. B. Neto & Sueli M. F. Alves

67

Estudo e Avaliação do Tempo de Permanência à Temperatura no Tratamento Térmico de Têmpera do Aço SAE 1045

Denisson R. Trindade, Paulo H. Q. Santos, Rosemberg F. N. Rodrigues, Márcio J. Dias, Eduardo C. M. Faria & Adailton N. de Castro

RESUMO ESTENDIDO

77

Descoloração de Corantes Alimentícios, Amarelo Crepúsculo e Azul Brilhante, Utilizando Radiação Ultravioleta

Fernando P. de Sá & Liliane M. Nunes

83

Degradação de Fármacos e Impacto Ambiental

Euzani S. Duarte, Gislene C. S. de Aquino & Rogério G. Lima

OPINIÃO

91

Qual é o Papel da Cristalografia no Emergente Cenário Científico e Tecnológico Mundial?

Jean M. F. Custodio & Fernando H. O. Alves

93

Indústria, Desenvolvimento e Sustentabilidade: um Olhar Sobre a Questão dos Selos Ambientais.

Wilson de Paula e Silva

Apresentação

A Revista Processos Químicos (RPQ), ao longo de sua trajetória, tem priorizado pela qualidade acadêmica e pelo alinhamento com a tecnologia. A RPQ tem fundamentos e pressupostos importantes na sua dinâmica, o que exige o alcance da excelência acadêmica e da maturidade científica em cada volume. Nesse sentido, os artigos aceitos apresentam conteúdo tanto de pesquisa básica direcionada ao setor produtivo quanto de inovação tecnológica.

Nesse vigésimo primeiro volume, três artigos abordam temas de grande interesse tecnológico. O primeiro, intitulado “O uso Sustentável de Polímeros”, aborda a crescente preocupação com o descarte de materiais no meio ambiente e o fato de os polímeros biodegradáveis serem facilmente degradados na natureza. O segundo artigo, intitulado “Estudo Teórico dos Parâmetros Estruturais da Cafeína no Vácuo Usando Dinâmica Molecular de Car-Parrinello”, contribui para a compreensão inicial das propriedades estruturais como promissora no planejamento de fármacos. Finalmente, o artigo “Elucidação Estrutural através da Cristalografia” apresenta os fundamentos de uma metodologia amplamente utilizada no entendimento da relação existente entre estrutura e propriedade. Desejo a todos uma boa leitura!

Hamilton B Napolitano

Editor da Revista Processos Químicos

O Uso Sustentável de Polímeros

Fernando Afonso da Silva & Denilson Rabelo

Na busca por novos materiais, percebeu-se que existe uma imensa variedade em matérias-primas na natureza e que vários produtos também podem ser sintetizados pelo homem a partir de insumos naturais. Nesse contexto, pesquisas apostam na substituição dos plásticos convencionais por plásticos biodegradáveis que atendam às exigências das indústrias. A ampla utilização de polímeros convencionais em uma grande diversidade de produtos, lembrando que a sua decomposição alonga-se de 100 a 500 anos, aumenta o nível de resíduos que agridem o meio ambiente, enquanto o plástico biodegradável possui degradação mais rápida. Vem crescendo a preocupação com o descarte de materiais no meio ambiente, e os polímeros biodegradáveis vêm ganhando atenção por serem facilmente degradados na natureza e também por serem produzidos a partir de fontes renováveis. Aproveitando que o amido, a gelatina e outras fontes naturais podem sofrer modificações, bem como podem ser usadas como substitutas aos polímeros convencionais, a partir de recursos renováveis de baixo custo. Por essas características, blends formadas por amido e gelatina se destacam como alternativa de material biodegradável, quando comparado a outros polímeros biodegradáveis sintéticos ou naturais, principalmente pelo baixo custo de produção. Para alcançar a sustentabilidade, é fundamental para o futuro da sociedade buscar alternativas de materiais que substituam os plásticos convencionais. Por isso, os polímeros biodegradáveis formados por amido e gelatina são uma opção de material viável e deve crescer no mercado de polímeros.

Palavras-chave: *plásticos biodegradáveis; amido; gelatina; sustentabilidade.*

In the search for new materials, it has been noticed that in nature there is an immense variety in raw materials and that several products can also be synthesized by man from natural inputs. Research is betting on the substitution of conventional plastics for biodegradable plastics that meet the requirements of the industries. The wide use of conventional polymers in a wide variety of products, remembering that their decomposition elongates from 100 to 500 years, increases the level of waste that damages the environment, while biodegradable plastic has faster degradation. Concern about the disposal of materials in the environment is growing, and biodegradable polymers have been gaining attention because they are easily degraded in nature and also produced from renewable sources. Taking advantage of the fact that starch, gelatin and other natural sources can undergo modifications and can be used as a substitute for conventional polymers, from renewable resources at low cost. Due to these characteristics blends formed by starch and gelatine stand out as an alternative of biodegradable material when compared to other synthetic or natural biodegradable polymers, mainly due to the low cost of production. To achieve sustainability, it is fundamental for the future of society to seek alternatives to materials that replace conventional plastics. Therefore biodegradable polymers formed by starch and gelatin are a viable material option and should grow in the polymer market.

Keywords: *biodegradable plastics; starch; gelatin; sustainability.*

Introdução

Há milhares de anos, o homem vem retirando da natureza as substâncias essenciais à sua existência, bem como inúmeros outros produtos que são utilizados para seu conforto e também para a melhoria de sua qualidade de vida. Ao longo desses anos, a natureza tem sido amplamente explorada em nome do bem-estar da raça humana. Nesse contexto de busca por novos materiais, percebeu-se que, na natureza, existe uma imensa variedade em matérias-primas e que vários produtos também podem ser sintetizados pelo homem a partir de insumos naturais.

Entre os mais variados materiais utilizados, os polímeros têm se destacado por suas características químicas e físicas. Devido a suas propriedades como: maior resistência a corrosão, flexibilidade, elasticidade, transparência, baixa densidade, baixa temperatura de processamento, baixa reatividade, entre outras propriedades. Por essas propriedades e por serem baratos e práticos, os materiais poliméricos vêm substituindo outros materiais (couro, vidro, madeira, papéis e metais), com eficácia e vantagem.

Desde o início do século passado, o uso dos polímeros tem se tornado cada vez mais frequente na sociedade. Basta observar ao redor para se perceber a enorme quantidade de objetos produzidos pelo homem e que se utilizam de materiais poliméricos como matéria-prima para suas diferentes elaborações. Das garrafas de bebidas, sacolas de supermercados, tubos de encanamento, recipientes de poliestireno expandido, revestimentos de painéis e de latas de conserva, mamadeiras, tintas para paredes, próteses, escovas de dente, para-choques de veículos, tapetes, cobertores, pneus ou suportes para componentes eletrônicos, os polímeros estão presentes em grande maioria dos utensílios que usamos no cotidiano¹.

O desenvolvimento inicial dos polímeros sintéticos esteve baseado em sua relativa inércia e resistência à degradação, ao contrário dos polímeros naturais como amido, celulose e proteínas². Os primeiros estudos relativos à biodegradação dos polímeros foram realizados visando retardar e prevenir o ataque por fungos, algas, bactérias e outros organismos vivos a esses materiais. Em particular,

os polímeros formados por hidrocarbonetos, derivados de petróleo, são bastante resistentes ao ataque químico e biológico, de tal forma que isso lhes assegura longevidade e mantém suas propriedades por um longo tempo¹.

Sendo a principal característica da grande maioria dos polímeros, a durabilidade, um grande problema surge para a sociedade contemporânea: a enorme quantidade de lixo produzido, principalmente, nos grandes centros urbanos. Esse lixo é constituído em sua maior parte por produtos industrializados, produzidos com polímeros sintéticos que podem levar mais de uma centena de anos para se decompor de forma natural, resultando em uma série de problemas ambientais que podem ser extremamente danosos para o meio ambiente^{1,3}.

O uso dos materiais plásticos vem aumentando muito no mundo todo (mais de 100 milhões de t/ano de plásticos produzidos)⁴, conseqüentemente, é grande a quantidade de resíduos plásticos descartados no meio ambiente, sendo 20% do volume total de resíduos^{5,6}. O consumo de plásticos per capita no mundo é de 19 kg⁷, sendo que nos EUA é de 80 kg, na Europa 60 kg⁸ e na Índia 2 kg⁸. Segundo afirmações da Abiplast (2014), o consumo per capita de plástico no Brasil é de 34 Kg.

Apesar do avanço no processamento e fabricação dos materiais plásticos, eles geram dois grandes problemas: o uso de fonte não-renovável (petróleo) para obtenção de sua matéria-prima e a grande quantidade de resíduos sólidos gerado para descarte que, no Brasil, maior parte, em torno 85%, são descartados no meio ambiente⁹.

Os problemas gerados a partir da poluição ambiental ocasionados pelo lixo plástico têm levado a comunidade científica a refletir sobre possíveis alternativas para o problema. Para amenizar o problema do lixo plástico produzido em sociedade, a utilização de polímeros biodegradáveis é uma das alternativas que tem sido proposta¹.

Vem crescendo a preocupação com o descarte de materiais no meio ambiente, e os polímeros biodegradáveis vêm ganhando atenção por serem facilmente degradados na natureza e também por serem produzidos a partir de fontes renováveis¹⁰.

O uso de amido como material termoplástico é

promissor devido principalmente à disponibilidade natural desse produto, que é extraído de uma fonte inesgotável de matéria-prima (cereais, raízes e tubérculos)¹¹.

Outra fonte de matéria-prima renovável é a gelatina que tem a capacidade de formar filmes flexíveis. Sendo um hidrocoloide extremamente versátil, produzido em grande quantidade e de baixo custo. As características mais marcantes da gelatina são a solubilidade em água e a capacidade de formação de gel termo reversível¹¹.

Por essas características blendas, formadas por amido e gelatina se destacam como alternativa de material biodegradável, quando comparado a outros polímeros biodegradáveis sintéticos ou naturais, principalmente pelo baixo custo de produção.

História dos Polímeros

A primeira manipulação de materiais resinosos se deu na Antiguidade com os romanos e egípcios e eram usados para vedar vasilhames, colar documentos e carimbar cartas. No século XVI, com o descobrimento das Américas, portugueses e espanhóis tiveram o primeiro contato com o produto extraído da seringueira, *Havea Brasiliensis*, este era o produto da secagem e coagulação do látex, e apresentava propriedades como alta elasticidade e flexibilidade que eram desconhecidas na época, este material recebeu o nome de borracha. O químico alemão, Christian Schönbien, em 1846, produziu o primeiro polímero semissintético ao tratar algodão com ácido nítrico, dando origem à nitrocelulose. Alexander Parke, em 1862, aperfeiçoou essa técnica patenteando a nitrocelulose que ainda é comumente chamada de parquetina. Leo Baekeland, em 1902, produzia o primeiro polímero sintético, através da reação entre fenol e formaldeído, em que se produzia uma resina fenólica sólida denominada baquelite¹².

No início da década de 1920, a teoria de macromoléculas ainda não era bem aceita, alguns químicos duvidavam da formação dessas estruturas. Em torno de 1920, Staudinger apresentou trabalho em que considerava, embora sem provas, que a borracha natural e outros produtos de síntese, de estrutura química, até então, desconhecida, eram, na

verdade, materiais consistidoa de moléculas de cadeias longas, e não agregados coloidais de pequenas moléculas, como se pensava naquela época. Somente em 1928, foi definitivamente reconhecido pelos cientistas que os polímeros eram substâncias de elevada massa molecular. Porém em 1953, Hermann Staudinger recebeu o prêmio Nobel por sua teoria¹³.

A inexistência de métodos adequados para a avaliação do tamanho e da estrutura química não permitiam que moléculas de dimensões muito grandes fossem isoladas e definidas cientificamente, com precisão. Por essa razão, em literatura antiga, encontra-se a expressão “high polymer” para chamar a atenção sobre o fato de que o composto considerado tinha, realmente, massa molecular muito elevada¹⁴.

As indústrias tiveram um grande papel na expansão do uso dos polímeros, pois desde a invenção do primeiro polímero sintético, elas vêm ampliando a aplicabilidade desses produtos tornando hoje produtos essenciais para nossa vida. Os polímeros representam a imensa contribuição da Química para o desenvolvimento industrial do século XX¹⁴. Desta maneira, as indústrias automotivas, eletroeletrônicas, de embalagens e várias outras, continuam a substituição de materiais tradicionais por materiais poliméricos desenvolvidos com novas propriedades desejadas¹⁵.

Polímeros

Polímeros são definidos como moléculas com alto peso molecular (macromoléculas), formadas a partir da repetição de unidades químicas denominadas monômeros. Os polímeros podem ser de origem orgânica ou inorgânica, sendo os orgânicos mais estudados e utilizados. Entre suas aplicações estão embalagens, borrachas, próteses, materiais eletrônicos entre outros. A grande versatilidade e baixo custo de produção, fácil aquisição desses materiais poliméricos fez que substituíssem várias outras matérias primas como metal, madeira, vidro entre outros¹².

Os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e

intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por covalências, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas meros. Todos os polímeros são macromoléculas, porém nem todas as macromoléculas são polímeros¹⁴.

A principal fonte de matéria-prima desse material é o petróleo, sendo que atualmente sua fabricação absorve, cerca de 3% da produção mundial de petróleo¹⁶. Os polímeros sintéticos são produzidos a partir da nafta, um produto obtido na destilação fracionada do petróleo¹⁴.

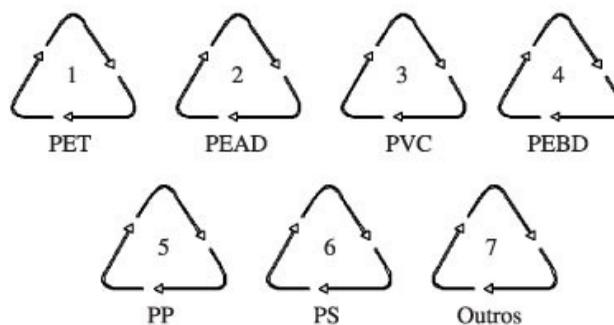
POLÍMEROS CONVENCIONAIS

Os polímeros convencionais, derivados do petróleo, estão em praticamente tudo o que usamos hoje em dia: roupas, calçados, medicamentos, embalagens, meios de transporte, comunicações, armazenamento de informações. Eles podem ser termorrígidos, elastômeros e termoplásticos, porém, são mais utilizados os termoplásticos¹². Dentre os mais diversos tipos de polímeros convencionais existentes, destacam-se o polietileno (PE), polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e o poli(tereftalato de etileno) (PET), conforme Figura 1. O PE apresenta molécula linear ou ramificada, o PP tem ramificações curtas de metila, o PS tem ramificações relativamente curtas de fenila, o PVC apresenta átomos de cloro laterais à cadeia, e o PET apresenta oxigênio na forma de éster na cadeia principal¹⁷.

PRINCIPAIS PLÁSTICOS RECICLÁVEIS

No Brasil, a norma técnica dos plásticos (NBR 13.230:2008) foi desenvolvida de acordo com critérios internacionais. A numeração separa os plásticos em seis diferentes tipos de materiais (PET, PEAD, PVC, PEBD, PP, PS), e ainda há uma sétima opção (outros), normalmente, empregada para produtos plásticos fabricados com uma combinação de diversas resinas e materiais, são listados abaixo¹⁸:

1. Transparente e inquebrável é um material extremamente leve. Usado principalmente na fabricação de embalagens de bebidas carbonatadas (refrigerantes), além da Indústria alimentícia



- 1 - PET - Polietileno tereftalato
- 2 - PEAD - Polietileno de alta densidade
- 3 - PVC - Policloreto de vinila
- 4 - PEBD - Polietileno de baixa densidade
- 5 - PP - Polipropileno
- 6 - PS - Poliestireno
- 7 - Outros

Figura 1. Símbolos de identificação dos materiais plásticos segundo a norma ABNT NBR 13230:2008

em geral. Estando presente também nos setores hospitalar, cosméticos, têxteis e outros.

2. O PEAD é um material leve, inquebrável, rígido e com excelente resistência química. Muito usado em embalagens de produtos para uso domiciliar tais como: Detergentes, amaciantes, sacos e sacolas de supermercado, potes e utilidades domésticas. Seu uso em outros setores também é muito grande tais como: embalagens de óleo, bombonas para produtos químicos, tambores de tinta e peças técnicas.
3. O PVC é um material transparente, leve, resistente a temperatura, inquebrável. Normalmente usados em embalagens para água mineral e óleos comestíveis. Além da indústria alimentícia, é muito encontrado nos setores farmacêuticos em bolsas de soro, sangue e material hospitalar. Uma forte presença também no setor de construção civil, principalmente em tubos e esquadrias.

4. O PEBD é um material flexível, leve, transparente e impermeável. Pelas suas qualidades, o PEBD é muito usado em embalagens flexíveis, tais como: sacolas e saquinhos para supermercados, leites e iogurtes, sacaria industrial, sacos de lixo, mudas de plantas e embalagens têxteis.
5. O PP é um material rígido, brilhante com capacidade de conservar o aroma e resistente às mudanças de temperatura. Normalmente é encontrado em peças técnicas, caixarias, em geral, utilidades domésticas, fios e cabos. Potes e embalagens mais resistentes.
6. O PS é um material impermeável, leve, transparente, rígido e brilhante. O PS são usados em potes para iogurtes, sorvetes, doces, pratos, tampas, aparelhos de barbear descartáveis, revestimento interno de geladeiras.
7. Neste grupo, estão classificados os outros tipos de plásticos, por exemplo: policarbonato (PC); poliuretano (PU), poliamida (PA). Normalmente, são encontrados em peças técnicas e de engenharia, solados de calçados, material esportivo, corpos de computadores e aparelhos de telefones¹⁸.

DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

A degradação de um polímero ocorre pela mudança da sua estrutura química com o tempo, devido principalmente aos efeitos da luz, em especial, o raio ultravioleta, do calor e da tensão mecânica do processamento ou uso do material, que são acompanhadas de alterações nas propriedades mecânicas ou estéticas¹⁹. O processo de degradação pode ocorrer por pirólise, hidrólise e peroxidação, dependendo dos fatores ambientais. No caso da pirólise, a degradação se dá pelo aquecimento na ausência de oxigênio, e a hidrólise ocorre pela reação de decomposição com a água²⁰.

As reações de peroxidação ocorrem por meio de radicais livres e têm importância destacada entre os processos de degradação. Estes radicais livres são muito reativos e podem ser formados através da ruptura de uma ligação covalente, permanecendo um elétron desemparelhado em cada fragmento formado. As reações de formação dos radicais livres classificam-se em: Reações de iniciação (quando o radical se forma); Reações de propagação (quando reage com outras

espécies, gerando novos radicais); e Reações de terminação (quando dois radicais livres se recombinam, terminando a sequência de reações). As inúmeras possibilidades de reação entre as espécies químicas presentes, podendo resultar em ruptura de cadeias, formação de insaturações, ramificações e formação de reações cruzadas (reticulação)²⁰.

POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polímeros biodegradáveis são polímeros que, por ação de micro-organismos, como fungos e bactérias, são reduzidos a compostos de baixa massa molecular em determinadas condições de pH, umidade, temperatura e oxigênio disponível, oxigênio de nutrientes orgânicos e minerais adequados^{10,21}. Polímeros biodegradáveis também são aqueles que se degradam como resultado da ação de enzimas. Polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos, borracha natural e lignina são alguns exemplos de polímeros biodegradáveis²².

A biodegradação de materiais poliméricos se dá pela colonização da superfície do material por micro-organismos. O processo de biodegradação de materiais poliméricos ocorre basicamente por dois mecanismos distintos, dependendo da natureza do polímero e do meio: hidrólise biológica e oxidação biológica²¹.

Para que ocorra a degradação microbiológica, é necessário que nesse processo sejam produzidas as enzimas necessárias para romper as ligações da cadeia polimérica, necessárias para manter o desenvolvimento da colônia do micro-organismo. O tempo de degradação do produto está ligado à multiplicação da colônia e com sua estrutura química. Para acelerar esse processo em alguns polímeros sintéticos, são adicionados catalisadores, aditivos ou mesmo a mistura, com formação de blendas com outros polímeros biodegradáveis para acelerar seu processo de biodegradação²³.

O maior grupo de compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade são os poliésteres. Estes são polímeros que contêm grupos funcionais ésteres em suas estruturas, e estes são facilmente atacados por fungos através de hidrólise^{24,25}.

Os poliésteres podem oferecer uma grande

variedade de propriedades, desde plásticos muito rígidos e altamente cristalinos a polímeros dúcteis. Dos poliésteres biodegradáveis o mais conhecido é o poli-β-(hidroxibutirato) (PHB). Sua produção em grande escala acontece por um processo de fermentação bacteriana, sendo ainda um processo de alto custo²⁵. O poli-(ε-caprolactona) (PCL) também tem sido bastante estudado como substrato para biodegradação e como também matriz em sistemas de liberação controlada de fármacos. O PCL é geralmente preparado pela abertura do anel de polimerização do ε-caprolactona. Outra opção são os copolímeros PHB-V, um copolímero do hidroxibutirato com segmentos aleatórios de hidroxivalerato. Os processos de produção do PHB e do PHB-V são bacterianos e a concentração de valerato no copolímero pode causar uma variação tempo de degradação, de algumas semanas a vários anos²⁴.

Nestes micro-organismos, os polímeros têm função de reserva de energia e se acumulam de forma intracelular. A biodegradação destes grânulos na bactéria é feita pela enzima PHB despolimerase, no entanto esta mesma enzima não é eficiente na degradação dos polímeros extracelular que são degradados por bactérias e fungos. Essa diferença de mecanismo está associada à característica dos polímeros extracelulares que podem ser altamente cristalinos enquanto os grânulos que servem de reserva na bactéria mantêm sempre o estado nativo ou amorfo^{26,27}.

Outros fatores que interferem na degradação de polímeros sintéticos ou biodegradáveis são os processos de oxidação promovidos por raios ultravioleta (UV) ou raios-X²⁸.

Os filmes biodegradáveis produzidos a partir de amido vem ganhando uma atenção especial pois estes têm um processo de produção mais simples que outros polímeros biodegradáveis encontrados na literatura como PHB-Poli(hidroxibutirato); PHBV-poli(hidroxibutirato-cohidroxivalerato) e PLA- poli(ácido láctico). Sua matéria-prima é abundante, de fácil obtenção e renovável. Outro grande interesse nesses filmes é o seu potencial para ser substituto das atuais embalagens sintéticas, uma vez que essas, representam um terço da destinação de toda resina produzida no Brasil¹⁰.

A demanda por polímeros biodegradáveis tem crescido

muito nos últimos anos, em nível mundial. Apesar disso, o alto custo de produção dos plásticos biodegradáveis em comparação aos plásticos derivados de petróleo, é um problema comercial a ser resolvido. Fazendo um comparativo, o polietileno apresenta um custo de produção médio da ordem de 0,9 a 1 US\$/kg, enquanto que os polímeros biodegradáveis apresentam um custo médio de produção na faixa de 5 a 8 US\$/kg^{5,6}. Porém, espera-se que o preço dos polímeros biodegradáveis e polímeros verdes reduzam de 20 a 25% nos próximos cinco anos, enquanto que, o preço dos polímeros convencionais aumente, seguindo o aumento da demanda mundial e consequente aumento do preço do petróleo²⁹.

A preocupação com o meio ambiente é rota sem retorno, mesmo porque dela depende a humanidade, e estimando que o petróleo é um bem finito, surge um novo campo com perspectivas incalculáveis de produção. E neste cenário, o Brasil tem posição privilegiada como produtor de polímeros naturais ou biodegradáveis.

TESTES DE BIODEGRADAÇÃO

Diferentes testes são utilizados para determinação da potencialidade de biodegradação de um polímero. Um dos principais meios de estudo de biodegradação é a exposição do polímero a ser testado a um determinado tipo de solo fazendo o acompanhamento da biodegradabilidade pela determinação da produção de CO₂ (Figura 2),³⁰.

Este tipo de ensaio é tido como sendo o mais confiável

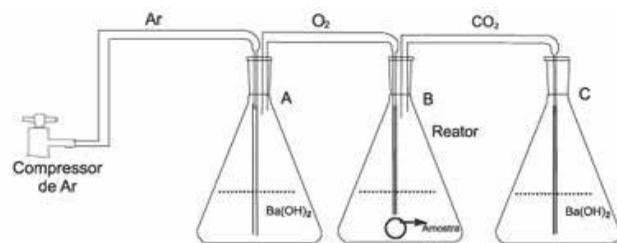


Figura 2 – Equipamentos utilizados no Teste de Sturm. a) entrada do ar do compressor; b) formação do dióxido de carbono; c) formação do produto final.

para a avaliação da biodegradabilidade de um polímero em meio microbiano ativo. O teste de Sturm baseia-se na avaliação da capacidade de biodegradação de bactérias e fungos, através da quantificação de CO₂ (Respirometria) produzido durante o ensaio³⁰.

A produção de CO₂, durante a biodegradação do polímero, é considerada um parâmetro importante do processo. Assim, quanto maior a quantidade de CO₂ gerado no processo, maior a potencialidade de biodegradação do polímero¹.

O monitoramento da produção de CO₂ é realizado pela determinação barométrica do BaCO₃, um precipitado branco insolúvel em água, formado pela reação do CO₂ contido no ar, com Ba(OH)₂ presente em uma solução após a passagem. O sistema deve ser vedado, com finalidade de não sofrer interferência do dióxido de carbono provindo de fora do sistema³¹.

A biodegradação consiste na degradação dos materiais poliméricos através da ação de organismos vivos. Segundo estabelecido pela American Standard for Testing and Methods (ASTM-D-883), polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis, nos quais a degradação resulta primariamente da ação de micro-organismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Em geral, derivam desse processo CO₂, CH₄, componentes celulares microbianos e outros produtos.

Sustentabilidade

Observa-se que nas características, os biopolímeros, os polímeros biodegradáveis e os polímeros verdes, encaixam-se perfeitamente no conceito de sustentabilidade, que de acordo com a comissão mundial do meio ambiente e desenvolvimento (World Commission on Environment and Development - WCED): “Um desenvolvimento sustentável é aquele que atende às necessidades do presente sem comprometer a habilidade das gerações futuras de atenderem às suas necessidades”^{32,33}.

A sustentabilidade está diretamente relacionada à necessidade de administrar com visão de futuro os recursos que abrangem-se em dimensões econômica, social e ambiental¹⁶.

Considerações Finais

A utilização da política de sustentabilidade é uma ação prática que visa estabelecer uma relação mais harmônica entre consumidor de materiais plásticos e o meio ambiente. Adotando estas práticas, é possível diminuir o consumo de plásticos (reduzir gastos, economizar), além de favorecer o desenvolvimento sustentável (desenvolvimento econômico com respeito e proteção ao meio ambiente). Portanto, conclui-se que nosso país precisa ter uma Política Nacional de Resíduos Sólidos com incentivo fiscal, com a desoneração tributária, bem como tornar obrigatório o uso de matérias-primas e insumos derivados de matérias recicláveis, de forma que se viabilize um maior índice de reciclagem. Ademais o Brasil dispõe de uma posição mundial privilegiada, por dispor de matérias-primas renovável a baixo custo (fontes de carbono e energia). Uma grande alternativa para diminuir o acúmulo de material plástico no meio ambiente é a substituição do plástico convencional derivado de petróleo por plástico que se degrada em um curto período de tempo, evitando o impacto do resíduo plástico ao meio ambiente. Para o gerenciamento do lixo plástico produzido em sociedade, a biodegradação é a alternativa mais promissora. Por esses motivos, é fundamental para o futuro da sociedade buscar alternativas de materiais que substituam os plásticos convencionais. Por isso, os polímeros biodegradáveis formados por amido e gelatina são uma opção de material viável e devem crescer no mercado de polímeros.

Referências

1. Rosa, D. S.; Chui, Q. S. H.; Pantano Filho, R.; Agnelli, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli-b-(Hidroxibutirato), Poli-b-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-e-(caprolactona) em Solo Compostado. *Revista Polímeros* v.12 n.4, São Carlos, **2002**.
2. Huang, S. J.; *J. Mat. Sci. - Pure Appl. Chem.* **1995**, A 32, 493.
3. Coutinho, B.C; Miranda, G.B; Sampaio, G.R; De Souza, L.B.S; Santana, W.J; Coutinho, H.D.M; A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). *Revista Holos*, Ano 20, 2004.4. Reddy, C. S. K.; Ghai, R; Rashimi; Kalia, V. C.; *Bioresour. Technol.* **2003**, 87, 137.
4. Huang, S. J.; Edelman, P. G.; *Degradable Polymers: Principles and Applications*, Scott, G.; Gilead, D., eds.; Chapman & Hall: London,

- 1995.
5. Leão, A. L.; TAN, L. H.; *Biomass and Bioenergy* **1998**, 14, 83.
 6. Shrivram, D.; *International Symposium on Biodegradation Polymers*, Hyderabad, Índia, **2001**.
 7. Kalia, V. C.; Raizada, N.; Sonakya, V.; *Bioplastics J. Sci. Ind. Res.* **2000**, 59, 433.
 8. Amass, W.; Amass, A.; Tighe, B.; *Polym. Int.* **1998**, 47, 89.
 9. Falcone, Daniele Mb; Agnelli, José Augusto M.; de Faria, Leandro, Leandro IL. *Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 1, p. 5, **2007**.
 10. Sebio, Leonard; Chang, Yoon Kil. *Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo de processo de extrusão: Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. Tese de Doutorado, UNICAMP, 2003.12. CANEVAROLO, Jr. S. V.; Técnicas de Caracterização de Polímeros. Artliber: São Paulo, **2006**.*
 11. Seymour, Raimound B; Carraher, Charles E. Jr. *Química de los polímeros*. Barcelona; Reverté SA, **2002**.
 12. Mano, E.B. e Mendes, L.C. *Introdução a Polímeros*, São Paulo: Editora Edgar Blücher, **1999**.
 13. Hage JR, *Polímeros vol.8 no.2 São Carlos Apr./June* **1998**.
 14. Pajares, F. *Plástico ambientalmente correto*, 2012. Disponível em: <[http://www.rvambiental.com.br/site/index.php?option=com_content &view=article&id=398:plasticoambientalmente-correto&catid=4:int eratividade&Itemid=4](http://www.rvambiental.com.br/site/index.php?option=com_content&view=article&id=398:plasticoambientalmente-correto&catid=4:int eratividade&Itemid=4)> . Acesso em: 23 de maio de **2017**.
 15. Wnek, G. E.; Bowlin, G. L., eds. *Encyclopedia of Biomaterials and biomedical engineering*. New York: Marcel Dekker, **2004**. p.384-391.
 16. Manrich, Silvio. *Processamento de Termoplásticos: Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes*. São Paulo. Editora Artliber, **2005**.
 17. Scott, G. *Polymers and the Environment*. Birmingham, UK. RSC Paperbacks (The Royal Society of Chemistry), **1999**.
 18. Gachter, H.; Muller, F. *Plastics additives handbook*, 2nd. ed. Munich: Hanser Publishers. **1988**. 790p.
 19. Franchetti; Sandra M. M.; Marconato, José C. *Polímeros Biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos*. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 4, p. 811-816, **2006**.
 20. Karlsson S. *Biodegradable polymers and environmental interaction*. August **1998**.
 21. De Paoli Marco.-A. *Degradação e Estabilização de polímeros*. 2ª versão on-line – **2008**.
 22. Lee, S. Y.; Choi, J.; *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 59, 387.
 23. Rosa, D. S.; Lotto, N. T.; Guedes, C. G. F.; *Polym. Test.* **2004**, 23, 3.
 24. Gomes, J. G. C.; Bueno Netto, C. L. *Produção de Plásticos Biodegradáveis por Bactérias*, *Rev. Bras. Eng. Quim.* 17, p. 24-29, **1997**.
 25. Baldwin, E. A.; Carriedo, M. O. (Ed.). *Edible coatings and films to improve food quality*. Lancaster (USA): Technomic Publishing Co., p.1-25, **1994**.
 26. Chandra, R.; Rustgi, R.; *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, 56, 185.
 27. Lancellotti, A. *Bioplastics in Brazil: Beyond the Green Speech*. Frost & Sullivan. **2010**.
 28. Coelho, N.S. et al. *A Biodegradabilidade da Blenda de Poli (β-Hidroxibutirato-co-valerato) Amido Anfótero na Presença de Microorganismos*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Paulo, v.18, n.3, p. 270-276, **2008**.
 29. Vinas, G. M.; Almeida, Y. M. B.; Lima, M. A. G. A. ; Santos, L. A. *Estudo das propriedades e biodegradação de blendas de poliéster/ amido submetidas ao ataque microbiano*. *Revista Química Nova*, vol. 30 no 7, São Paulo, **2007**.
 30. Omer, A. M. *Energy, environment and sustainable development*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V.12, n.9, **2008**.
 31. Vargas, C. M. *Sustainable development education: Averting or mitigating cultural collision*. *International Journal of Educational Development*. V.20, n.5, **2000**.

Fernando Afonso da Silva^{1*}
& Denilson Rabelo²

¹ Faculdade de Tecnologia Senai Roberto Mange Rua Engenheiro Roberto Mange, nº 239 Bairro Jundiá - CEP 75113-630 - Anápolis-GO

² Universidade Federal de Goiás, CEP 74690-900, Goiânia, GO, Brasil.

*E-mail: fernando.quimico@gmail.com

Estudo Teórico dos Parâmetros Estruturais da Cafeína no Vácuo Usando Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Eduardo M. Toledo, Andressa B. Siqueira, Fernanda S. Ribeiro, Tatiane V. Santosa, Ademir J. Camargo & Solemar S. Oliveira

A cafeína é uma das substâncias mais utilizadas no mundo. É classificada como um alcaloide que pertence ao grupo das metilxantinas (1,3,7 - timetilxantina). Está presente em várias plantas, é também encontrada nos chás, cacau, café, guaraná e refrigerantes. Quando consumida, afeta quase todos os sistemas, com seus efeitos mais perceptíveis no sistema nervoso central (SNC). Com essas propriedades biológicas observadas, o presente trabalho tem como objetivo estudar os comprimentos e ângulos de ligação da cafeína no vácuo, utilizando o método de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP). Para os cálculos, a molécula foi disposta em uma caixa cúbica, com aresta de 16 Å. O funcional de energia de troca e correlação foi modelado usando o funcional do gradiente corrigido PBE. Os elétrons do núcleo foram tratados com pseudopotenciais ultrasolf de Vanderbilt, e os de valência foram representados pelo conjunto de funções de base de ondas planas, truncadas em energia cinética de corte de 25 Ry. As simulações de DMCP foram realizadas a uma temperatura de 300 K, com um passo de integração de 5,0 a.t.u. (unidade atômica de tempo) e massa fictícia de 400 a.u. (unidade atômica). Os resultados obtidos para cálculos das propriedades estruturais utilizando DMCP mostram boa concordância com resultados obtidos por outros métodos teóricos e com dados experimentais. Este estudo contribui para a compreensão inicial das propriedades estruturais e da metodologia utilizada que é bastante promissora em estudos de planejamento de fármacos.

Palavras chave: *Car-Parrinello; cafeína; dinâmica molecular.*

Caffeine is the most widely used drugs in the world. It classed as an alkaloid which belongs to the group of methylxanthines (1,3,7- timetilxantina). It is present in various plants, it is also found in tea, cocoa, coffee, guarana and sodas. When consumed, it affects almost every system, with its most noticeable effects on the central nervous system (CNS). With these diverse biological properties observed, this work is aimed at the study of lengths and vacuum caffeine bond angles, using the molecular dynamics method of Car-Parrinello. For the calculations, the molecule was arranged in a cubic box, with dimensions of 16 Å. The functional exchange energy and correlation was modeled using the functional gradient corrected PBE. The core electrons were treated with ultrasolf Vanderbilt pseudopotentials, and valence were represented by the set of basis functions in plane waves, truncated into kinetic energy cut of 25 Ry. DMCP The simulations were performed at a temperature of 300 K with an integration step of 5.0 cur (atomic unit of time) and fictitious mass of 400 au (atomic unit). The results of calculations for the structural properties using DMCP in good agreement with results obtained by other methods theoretical and experimental data. This study adds to the initial understanding of the structural properties and the methodology used, which is very promising in drug design studies.

Keywords: *Car-Parrinello; caffeine; molecular dynamics.*

Introdução

A cafeína é um alcaloide derivado da xantina (1,3,7-trimetilxantina), muito facilmente encontrado nas sementes de café, nas folhas de chá verde, no cacau, no guaraná e na erva-mate, dentre outros. É o psicoestimulante mais consumido no mundo. Possui atividade biológica e ação farmacológica cujas principais características são alterações do sistema nervoso central e sistema cardiovascular^{1,2}. Os efeitos mais interessantes do consumo de cafeína ocorrem para ingestão de baixas ou moderadas doses (de 50 a 300 mg) que são aumento da vigilância (alerta), energia, habilidade de concentração, cognição, aprendizagem e memória³. Efeitos negativos são perda do sono e excitação, redução do controle motor, taquicardia, estes efeitos ocorrem, em geral, numa pequena parcela de indivíduos sensíveis à cafeína^{1,4}. Apesar de estudos que tentam relacionar o uso de cafeína e risco de doença cardíaca receberem grande atenção na literatura, alguns pesquisadores afirmam que a cafeína, muito raramente, mesmo em consumo de moderado a alto, leva a riscos de infarto⁵. Estudos revelam uma relação estreita entre consumo de cafeína e diminuição na depressão. Com exceção da água, o café e chá são tão consumidos em diversos países que seu impacto sobre a rotina das várias populações leva a crer que sejam uma das principais fontes de compostos que demonstram potenciais benéficos contra a depressão⁶. A cafeína sugere uma modulação na transmissão dopaminérgica e na facilitação da liberação de serotonina e dopamina, que estão envolvidos com a depressão. Um estudo sugere, por exemplo, uma associação entre o aumento do consumo de café e um reduzido risco de suicídio.^{6,7}

Na sua forma pura, a cafeína apresenta-se sob a forma de um pó branco, cristalino, com sabor muito amargo, sem cheiro e com aspecto brilhante. A cafeína apresenta baixa solubilidade e é, por muitas vezes, combinada com diversos compostos para formar complexos, para fins de uma maior solubilidade⁸. A cafeína é absorvida no corpo humano a partir do trato gastrointestinal de forma rápida, chegando a 99%, cerca de 45 minutos após a ingestão. A absorção de cafeína também é completa em animais.⁵

Embora a cafeína seja uma substância muito comum em

nosso cotidiano, ainda há poucos trabalhos publicados sobre esta molécula que envolvam estudos teóricos. Cálculos teóricos com base na modelagem molecular são importantes para a determinação de propriedades geométricas e ótico-eletrônicas de moléculas. Para solucionar problemas moleculares, é necessário inicialmente uma investigação teórica feita por meio de métodos de Dinâmica molecular Ab Initio (DMAI), como, por exemplo, a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP). A DMCP foi proposta pelos pesquisadores Roberto Car e Michele Parrinello⁹ em 1985 e é empregada no estudo teórico de propriedade eletrônicas e geométricas de sistemas moleculares que evoluem no tempo. Esse método utiliza princípios da mecânica clássica e quântica para tratar, respectivamente, o movimento dos núcleos atômicos e o movimento dos elétrons.

A Lagrangeana do sistema, postulada por Car e Parrinello⁹, usando o formalismo do funcional de energia de Kohn-Sham e as restrições de ortonormalidade é dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{CP}[\mathbf{R}_I, \dot{\mathbf{R}}_I, \{\psi_i\}, \{\dot{\psi}_i\}] = & \\ = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \mu \sum_{i=1}^n \langle \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) \rangle - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] & \\ + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle - \delta_{ij}). & \quad (1) \end{aligned}$$

Nas grandezas envolvidas, há o “ μ ”, um parâmetro chamado massa fictícia que controla a adiabaticidade, impossibilitando as trocas entre a parte eletrônica e o subsistema iônico da molécula. M_I é a massa iônica real, EKS é o funcional energia de Kohn-Sham. Já Λ_{ij} é um conjunto de multiplicadores de Lagrange que asseguram o cumprimento das restrições de ortonormalidade.

Neste enfoque, o cálculo da estrutura eletrônica é feito autoconsistentemente, de modo que as funções de onda eletrônica sigam adiabaticamente o movimento dos elétrons considerados na superfície de Born-Oppenheimer. Os elétrons fazem oscilações pequenas em relação ao

estado fundamental. Tal grau de liberdade só é possível com a inclusão de uma massa fictícia (parâmetro de adiabaticidade) que deve ser escolhida para impedir que o sistema transfira energia entre os graus de liberdades eletrônicos e nucleares⁹.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{R}_I} = \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta R_I}$$

e

$$\frac{d}{dx} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \dot{\psi}_i^*} = \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*} \quad (2)$$

A partir das equações associativas de Euler-Lagrange, obtêm-se as equações de movimento do sistema dinâmico completo, em que se incluem a dinâmica eletrônica fictícia e a dinâmica iônica real.

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial x} E(\{\psi_i\}, \{R_I\}) = F_I$$

e

$$\mu_i \ddot{\psi}_i = \frac{\partial E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\vec{R}_I\}]}{\partial \psi_i^*(t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad (3)$$

As equações de Car-Parrinello para o movimento são escritas assim: a simulação computacional realiza a integração numérica das equações de movimento da dinâmica Newtoniana de segunda ordem usando métodos de diferença finita, semelhantemente, utilizado na dinâmica molecular clássica. A adiabaticidade do sistema pode ser controlada pela inclusão de termostatos nos subsistemas eletrônicos e iônicos. Neste trabalho, utilizou-se o termostato de Nosé-Hoover^{10,11}.

Procedimentos Computacionais

Os cálculos teóricos de DMCP foram realizados por meio

do código computacional de Car-Parrinello, implementado no pacote Quantum Espresso¹². A estrutura eletrônica foi tratada dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) para a teoria do funcional da densidade (DFT), usando o funcional de troca-correlação Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)¹³. Os elétrons do caroço foram tratados com pseudo-potenciais ultrasoft de Vanderbilt¹⁴, enquanto que os elétrons de valência foram representados pelo conjunto de funções de base em ondas planas truncadas em uma energia cinética de corte de 25 Ry. Um parâmetro de massa eletrônica (massa fictícia) de 400 a.u. foi empregado e as equações de movimento foram integradas usando o algoritmo Verlet como passo de tempo de 5.0 a.t.u.

A molécula de cafeína disposta em uma caixa de geometria cúbica com aresta de 16 Å. A simulação de DMCP foi realizada a uma temperatura de 300 K utilizando o ensemble NVT, acoplada a um termostato de Nosé-Hoover 15 para os íons e elétrons, com frequência de 50 Thz. As coordenadas atômicas e a velocidade foram coletadas a cada 10 passos de simulação durante a trajetória. Após o período de equilíbrio, os dados foram acumulados por 21 ps para análise. Os parâmetros escolhidos permitiram simular o sistema sem variação significativa na energia cinética da função da onda (energia cinética eletrônica fictícia) e na constante de movimento da lagrangeana de Car-Parrinello (energia conservada).

Resultados e Discussão

A numeração atômica da estrutura química da cafeína, adotada para a simulação, está representada na Figura 1. A média dos comprimentos de ligação e dos ângulos de ligação são apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 1 e 2. Valores teóricos obtidos por cálculos ab-initio DFT com conjunto de bases 6-311G++(d,p), Hartree-Fock (HF) com conjunto de bases 6-31G++(d,p) com funcional de troca e correlação B3LYP e dados experimentais de difração de raios-X também foram incluídos na tabela para efeito de comparação^{16,17}.

COMPRIENTOS DE LIGAÇÃO

Avaliando a Tabela 1, observa-se uma ótima concordância

entre os valores obtidos pela simulação de DMCP e por outros métodos (DFT, HF, difração de raio-x). Na comparação entre o resultado do Teórico 1 e do Teórico 2, percebe-se uma diferença média de 1,087%; entre o Teórico 1 e o Teórico 3, uma diferença média de 1,974% e entre o Teórico 1 e valores experimentais, uma diferença média de 2,481%. As maiores discordâncias para a Dif.1, foram observadas para

os comprimentos de ligação C1 – O9, C2 – O10, C7 – H16 com diferenças respectivamente iguais a 1,617%, 1,609% e 1,452%; para a Dif. 2, os comprimentos C2 – O10, C1 – O9 e C5 – N23 com valores respectivamente iguais a 3,379%, 3,072% e 3,063% e para Dif. 3, os comprimentos C3 – C4, C2 – N21 e C5 – H11 com as diferenças respectivamente iguais a 5,376%, 5,292% e 5,215%.

Tabela 1. Valores médios dos comprimentos de ligação obtidos pelo método de DMCP, para a cafeína. A diferença 1 (Dif.1), refere-se à comparação entre o teórico 1 e o teórico 2; a diferença 2 (Dif.2) do refere-se à comparação entre o teórico 1 e o teórico 3 e a diferença 3 (Dif.3) entre o teórico 1 e os valores experimentais de difração de raio-x.

Átomos	Comprimentos de Ligação (Å)				Dif.1 (%)	Dif.2 (%)	Dif.3 (%)
	Teórico 1 (DMCP/PW)	Teórica 2 (B3LYP/6-311 G(d,p))	Teórico 3 (HF/6-31 G(d,p))	Exp. a			
C1 – N21	1,422 ± 0,038	1,408	1,391	1,42	0,985	2,180	0,141
C1 – N22	1,407 ± 0,037	1,391	1,372	1,35	1,137	2,488	4,051
C1 – O9	1,237 ± 0,028	1,217	1,199	1,19	1,617	3,072	3,800
C2 – N21	1,436 ± 0,038	1,417	1,395	1,36	1,323	2,855	5,292
C2 – C3	1,439 ± 0,036	1,432	1,432	1,44	0,486	0,486	0,069
C2 – O10	1,243 ± 0,027	1,223	1,201	1,26	1,609	3,379	1,368
C3 – N23	1,399 ± 0,034	1,387	1,383	1,41	0,858	1,144	0,786
C3 – C4	1,395 ± 0,031	1,380	1,357	1,32	1,075	2,724	5,376
C4 – N22	1,384 ± 0,034	1,374	1,370	1,42	0,723	1,012	2,601
C4 – N24	1,373 ± 0,034	1,357	1,346	1,31	1,165	1,966	4,588
C5 – N24	1,345 ± 0,031	1,328	1,310	1,34	1,264	2,602	0,372
C5 – H11	1,093 ± 0,018	1,080	1,071	1,15	1,189	2,013	5,215
C5 – N23	1,371 ± 0,029	1,354	1,329	1,32	1,240	3,063	3,720
C6 – N23	1,468 ± 0,038	1,458	1,451	1,47	0,681	1,158	0,136
C6 – H13	1,102 ± 0,021	1,090	1,081	-	1,089	1,906	-
C6 – H12	1,103 ± 0,024	1,090	-	-	1,179	-	-
C6 – H14	1,102 ± 0,020	1,090	1,080	-	1,089	1,996	-
C7 – N21	1,476 ± 0,036	1,467	1,464	1,48	0,610	0,813	0,271
C7 – H17	1,091 ± 0,030	1,091	1,080	-	-	1,008	-
C7 – H15	1,091 ± 0,029	1,091	-	-	-	-	-
C7 – H16	1,102 ± 0,026	1,086	1,076	-	1,452	2,359	-
C8 – N22	1,472 ± 0,039	1,463	1,458	1,50	0,611	0,951	1,902
C8 – H18	1,103 ± 0,026	1,091	1,081	-	1,088	1,995	-
C8 – H19	1,103 ± 0,028	1,091	-	-	1,088	-	-
C8 – H20	1,103 ± 0,023	1,087	1,078	-	1,451	2,267	-

A Figura 2 apresenta um gráfico com a comparação de alguns comprimentos de ligação entre os métodos DMCP e experimental.

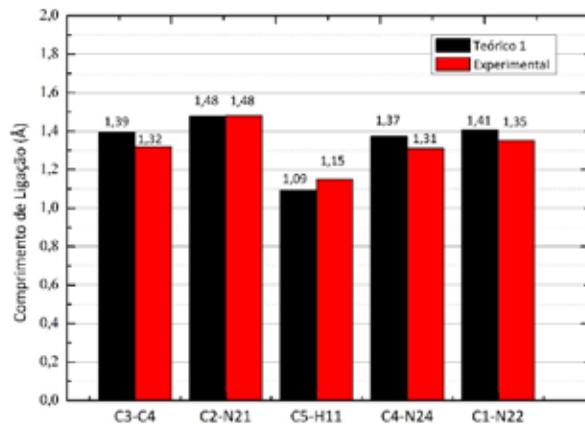


Figura 2. Comparação dos comprimentos de ligação para os métodos Teórico 1 e Experimental.

ÂNGULO DE LIGAÇÃO

Avaliando a Tabela 2, observa-se uma boa concordância entre os valores obtidos pela simulação de DMCP e quando comparada com os outros métodos teóricos e experimentais (DFT, HF, difração de raio-x). Na comparação entre o Teórico 1 e o Teórico 2, percebe-se uma diferença média de 0,464%; entre o Teórico 1 e o Teórico 3, uma diferença média de 0,471% e entre o Teórico 1 e valores experimentais, uma diferença média de 2,58%. As maiores discordâncias para a Dif.1, foram observadas para os ângulos de N22-C8-H20, H18-C8-H19 e C4-N22-C8; com diferenças respectivamente iguais a 1,375%, 1,185% e 1,162%; para a Dif. 2, os comprimentos C4-N22-C8, C2-N21-C7 e N22-C8-H20 com valores respectivamente iguais a 1,577%, 1,195% e 1,099% e para Dif. 3, os ângulos N24-C5-H11, N23-C5-H11 e N21-C2-C3 com as diferenças respectivamente iguais a 8,937%, 7,578% e 4,144%.

Tabela 2. Valores médios dos ângulos de ligação obtidos pelo método de DMCP, para a cafeína. A diferença 1(Dif.1), refere-se à comparação entre o teórico 1 e o teórico 2; a diferença 2 (Dif.2) do refere-se à comparação entre o teórico 1 e o teórico 3 e a diferença 3 (Dif.3) entre o teórico 1 e os valores experimentais de difração de raio-x.

Átomos	Ângulos de Ligação (Å)				Dif. 1(%)	Dif. 2 (%)	Dif.3 (%)
	Teórico 1 (DMCP/PW)	Teórica 2 (B3LYP/6-311 G(d,p))	Teóricob 3 (HF/6-31 G(d,p))	Exp. a			
C1 - N22 - C4	119,4 ± 2,9792	119,8	119,3	122,8	0,335	0,083	2,847
C1 - N22 - C8	119,0 ± 3,363	118,3	118,3	117,9	0,588	0,588	0,924
N22 - C1 - N21	116,6 ± 2,561	117,1	118,0	112,9	0,428	0,840	3,173
N22 - C1 - O9	121,9 ± 3,513	121,5	121,3	-	0,328	0,492	-
C4 - N22 - C8	120,5 ± 3,406	121,9	122,4	-	1,162	1,577	-
N22 - C4 - C3	121,7 ± 2,867	121,5	121,7	121,4	0,164	0,0	0,246
N22 - C4 - N24	126,0 ± 2,941	126,8	126,7	-	0,635	0,555	-
N22 - C8 - H18	109,2 ± 4,348	110,1	110,1	-	0,824	0,824	-
N22 - C8 - H20	109,1 ± 4,645	107,6	107,9	-	1,375	1,099	-
N22 - C8 - H19	108,9 ± 5,145	110,1	-	-	1,102	-	-

Tabela 2. Valores médios dos ângulos de ligação obtidos pelo método de DMCP, para a cafeína. A diferença 1 (Dif.1), refere-se à comparação entre o teórico 1 e o teórico 2; a diferença 2 (Dif.2) do refere-se à comparação entre o teórico 1 e o teórico 3 e a diferença 3 (Dif.3) entre o teórico 1 e os valores experimentais de difração de raio-x. - CONTINUAÇÃO.

C1 – N21 – C2	126,6 ± 2,756	126,9	126,3	127,6	0,237	0,237	0,790
C1 – N21 – C7	115,1 ± 3,496	115,2	115,2	-	0,087	0,087	-
N21 – C1 – O9	121,4 ± 3,408	121,4	120,8	122,7	0,0	0,494	0,494
C2 – N21 – C7	117,1 ± 3,516	118,0	118,5	120,3	0,768	1,195	2,733
N21 – C2 – C3	111,0 ± 2,866	111,1	111,6	115,8	1,0	0,540	4,144
N21 – C2 – O10	121,9 ± 3,116	122,5	122,7	118,4	0,492	0,656	2,871
N21 – C7 – H17	109,6 ± 4,253	110,0	109,9	-	0,365	0,274	-
N21 – C7 – H15	109,7 ± 4,198	110,0	-	-	0,274	-	-
N21 – C7 – H16	107,7 ± 4,991	107,3	107,8	-	0,371	0,093	-
C3 – C4 – N24	111,8 ± 2,436	111,7	111,5	-	0,089	0,268	-
C2 – C3 – C4	123,3 ± 2,687	123,7	123,2	119,9	0,324	0,081	2,757
C4 – C3 – N23	105,0 ± 2,260	105,1	105,2	-	0,09	0,190	-
C4 – N24 – C5	103,4 ± 2,472	103,8	103,8	-	0,387	0,387	-
C2 – C3 – N23	130,9 ± 2,924	131,2	131,5	-	0,229	0,458	-
C3 – C2 – O10	126,7 ± 3,325	126,4	125,8	126,4	0,237	0,710	0,237
C3 – N23 – C5	105,6 ± 2,286	105,7	105,2	103,4	0,095	0,379	2,083
C3 – N23 – C6	126,5 ± 3,832	126,8	127,1	128,7	0,237	0,474	1,739
H18 – C8 – H20	109,5 ± 5,112	110,3	110,0	-	0,730	0,457	-
H19 – C8 – H20	109,7 ± 5,357	110,3	-	-	0,547	-	-
H18 – C8 – H19	109,7 ± 4,844	108,4	108,7	-	1,185	0,911	-
H15 – C7 – H17	108,6 ± 5,391	108,3	108,6	-	0,276	0,0	-
H16 – C7 – H17	110,3 ± 5,489	110,6	110,3	-	0,272	0,0	-
H15 – C7 – H16	110,3 ± 5,365	110,6	-	-	0,272	-	-
C5 – N23 – C6	126,9 ± 3,597	127,5	127,7	-	0,473	0,630	-
N24 – C5 – N23	113,6 ± 2,373	113,6	114,2	-	0,0	0,528	-
N23 – C5 – H11	121,4 ± 4,739	121,8	121,8	112,2	0,329	0,329	7,578
N23 – C6 – H14	109,3 ± 3,653	110,2	110,1	-	0,823	0,732	-
N24 – C5 – H11	124,2 ± 4,952	124,6	123,9	135,3	0,322	0,241	8,937
H12 – C6 – H14	109,2 ± 4,012	108,4	108,8	-	0,733	0,366	-
H13 – C6 – H14	109,5 ± 4,298	109,8	109,7	-	0,274	0,183	-
H12 – C6 – H13	109,2 ± 5,091	109,8	-	-	0,549	-	-

A Figura 3 apresenta um gráfico com a comparação de alguns ângulos de ligação entre os métodos DMCP e experimental.

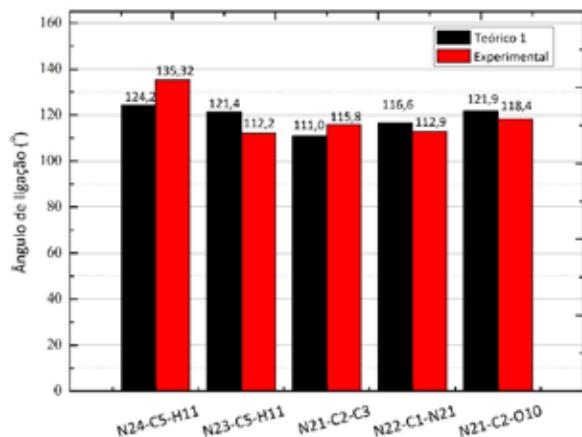


Figura 3. Comparação dos comprimentos de ligação para os métodos Teórico 1 e Experimental.

Conclusões

Neste trabalho, estudamos as características estruturais da cafeína no vácuo, usando os cálculos obtidos pelo método computacional da Dinâmica Molecular de Car-parrinello. Comparamos os resultados dos comprimentos e dos ângulos de ligação obtidos por meio do método de DMCP com outros métodos teóricos. Sendo eles o ab-initio DFT com conjunto de bases 6-311G++(d,p), Hartree-Fock (HF) com conjunto de bases 6-31G++(d,p) com funcional de troca, correlação B3LYP e dados experimentais de difração de raios-X. Foi observado um erro absoluto médio percentual nos comprimentos de 1,087% comparando o teórico 1 e o teórico 2 (DMCP, DFT); 1,974% comparando o teórico 1 e o teórico 3 (DMCP, HF), e 2,481% comparando o teórico 1 com os valores experimentais. Já para os ângulos de ligação, foi observado um erro absoluto médio percentual de 0,464% comparando teórico 1 com os valores de teórico 2 (DMCP, DFT); 0,471% para a comparação entre o teórico

1 e os valores do teórico 3 (DMCP, HF) e 2,58% para a comparação entre os valores encontrados na DMCP e os valores do experimental. Chegou-se à conclusão de que há uma boa concordância entre os valores obtidos pela simulação de DMCP com os de outros métodos.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Fundação Nacional de Desenvolvimento do Ensino Superior Particular (FUNADESP) e a UniEvangélica pelo apoio financeiro, ao Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA) e ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares PMCM da Universidade Estadual de Goiás (UEG) pelo ceder aparato computacional necessário para realização da simulação.

Referências Bibliográficas

1. De Maria, C. a B.; Moreira, R. F. a Cafeína: Revisão sobre métodos de análise. *Química Nova* **2007**, 30, 99. [CrossRef]
2. Almeida, C.; Sangiovanni, D.; Liberali, R. Cafeína: efeitos ergogênicos nos exercícios físicos. *Revista Brasileira de Nutrição* **2009**, 3, 198. [Link]
3. Rivera-Oliver, M.; Díaz-Ríos, M. Using caffeine and other adenosine receptor antagonists and agonists as therapeutic tools against neurodegenerative diseases: A review. *Life Sciences* **2014**, 101, 1. [CrossRef] [PubMed]
4. Bucci, L. R. Selected herbals and human exercise performance 1 – 3. *The American Journal of Clinical Nutrition* **2002**, 72, 624. PubMed]
5. Nehlig, A. Are we dependent upon coffee and caffeine? A review on human and animal data. *Neuroscience & Biobehavioral Reviews* **1999**, 23, 563. [CrossRef] [PubMed]
6. Grosso, G.; Micek, a.; Pajak, a.; Castellano, S.; Galvano, F. Coffee, tea, caffeine and risk of depression: a systematic review and dose-response meta-analysis of observational studies. *Molecular Nutrition & Food Research*. **2015**, n/a. [CrossRef]
7. Lucas, M.; O'Reilly, E. J.; Pan, A.; Mirzaei, F.; Willett, W. C.; Okereke, O. I.; Ascherio, A. Coffee, caffeine, and risk of completed suicide: Results from three prospective cohorts of American adults. *The World Journal of Biological Psychiatry* **2014**, 15, 377. [CrossRef]

8. Shalmashi, a.; Golmohammad, F. Solubility of caffeine in water, ethyl acetate, ethanol, carbon tetrachloride, methanol, chloroform, dichloromethane, and acetone between 298 and 323 K. *Latin American Applied Research* **2010**, 40, 283. [Link]
9. Car, R. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Physical Review Letters*. **1985**, 55, 2471. [CrossRef] [PubMed]
10. Nosé, S. A molecular dynamics study of polarizable water. *Molecular Physics* **1984**, 52, 255. [CrossRef]
11. Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*. **1984**, 81, 511. [CrossRef]
12. Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, 21, 395502. [CrossRef] [PubMed]
13. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; of Physics, D.; Quantum Theory Group Tulane University, N. O. L. 70118 J. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, 77, 3865. [CrossRef] [PubMed]
14. Vanderbilt, D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B* **1985**, 32, 8412. [CrossRef]
15. Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A* **1985**, 31, 1695. [CrossRef] [PubMed]
16. Karthika, M.; Senthilkumar, L.; Kanakaraju, R. Theoretical studies on hydrogen bonding in caffeine–theophylline complexes. *Computational and Theoretical Chemistry* **2012**, 979, 54. [CrossRef]
17. Uzun, F.; Sağlam, A.; Güçlü, V. Molecular structures and vibrational frequencies of xanthine and its methyl derivatives (caffeine and theobromine) by ab initio Hartree-Fock and density functional theory calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, 67, 342. [CrossRef] [PubMed]

Eduardo M. Toledo^{1*},
 Andressa B. Siqueira²,
 Fernanda S. Ribeiro²,
 Tatiane V. Santosa²,
 Ademir J. Camargo² &
 Solemar S. Oliveira²

¹UniEVANGÉLICA - Centro Universitário de Anápolis - Av. Universitária Km. 3,5 - Cidade Universitária - Anápolis - GO CEP: 75083-515.

²Universidade Estadual de Goiás, BR 153, Quadra Área, Km 99, Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Campus Henrique Santillo, Anápolis-GO, Brasil.

* eduardomtoledo@gmail.com

Elucidação Estrutural Através da Cristalografia: Teoria Básica

Jean Marcos F. Custodio, Luiz F. N. Naves & Wesley F. Vaz

Quando é necessário identificar e/ou analisar a matéria e sua estrutura tridimensional, a cristalografia surge como uma poderosa solução metodológica. Ela se baseia no experimento da difração dos raios-x por cristais e é amplamente utilizada em várias áreas das ciências. Baseados na aplicação da cristalografia como ferramenta que leva ao conhecimento estrutural molecular, nós propomos aqui um maior detalhamento da teoria básica envolvida em uma análise cristalográfica. Foram abordados os três pilares fundamentais da cristalografia (simetria, difração de raios-x e densidade eletrônica), partindo da degenerescência dos sistemas cristalinos, passando pelo experimento de difração e a lei de Bragg, transformada de Fourier e, finalmente, o problema da fase.

Palavras-Chave: *cristalografia; simetria; difração de raios-x.*

When it is necessary to identify and/or analyze the matter and its three-dimensional structure, crystallography emerges as a powerful methodological solution. It is based on the experiment of x-ray diffraction by crystalline samples and is widely used in several fields of sciences. Based on the application of crystallography as a tool that leads to molecular structural knowledge, we propose here a greater detail of the basic theory involved in a crystallographic analysis. The three fundamental pillars of crystallography (symmetry, x - ray diffraction and electron density) were studied, starting from the degeneracy of the crystalline systems, through the diffraction experiment and the Bragg law, Fourier transform and, finally, the phase problem.

Keywords: *crystallography; symmetry; x - ray diffraction.*

Introdução

A cristalografia estuda a matéria em seu estado sólido ou condensado, estado no qual o movimento das moléculas é restrito devido às fortes interações intermoleculares ali presentes, resultando em uma estrutura rígida. As propriedades dos sólidos dependem do tipo de força existente entre os átomos/moléculas¹. Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos, dispostos segundo um padrão periódico em três dimensões. Como tal, cristais diferem de uma maneira fundamental de gases e líquidos, porque os arranjos atômicos no segundo grupo não possuem o requisito essencial de periodicidade. Nem todos os sólidos são cristalinos, no entanto, alguns são amorfos, como o vidro, e não têm qualquer arranjo interior regular de átomos².

Uma característica importante repetida no interior de cristais reais é a distribuição da densidade eletrônica, devido a isso, os raios-X incidentes podem interagir com um elétron do cristal e gerar padrões de interferência de raios-X. A simetria do padrão de interferência contém informações sobre a ordem interna do cristal (a “ordem interna tridimensional” por definição), enquanto que as intensidades dos feixes difratados contém informações estruturais sobre o objeto a ser repetido (o “sólido homogêneo” por definição). Por conseguinte, a fim de compreender a análise da estrutura de um cristal, um entendimento detalhado de simetria é importante. Dessa maneira, as próximas seções discutirão com mais acerca da simetria em compostos cristalinos e, posteriormente, sobre a difração de raios-X em tais compostos³.

CELA UNITÁRIA E REDES DE BRAVAIS

Em um cristal, a repetição de um objeto em uma orientação idêntica (ou seja, sem qualquer rotação) em intervalos regulares é caracterizada por três vetores não coplanares, denominados eixos cristalográficos, representados por a , b e c . Esses vetores são escolhidos de modo que, tomados em sequência, formam um sistema axial que segue a regra da mão direita. Posições atômicas, ao longo de cada uma dessas direções, são geralmente

medidas em termos de coordenadas fracionárias x , y e z variando de 0 a 1. Os ângulos formados entre os vetores axiais são designados por γ (entre a e b), β (entre a e c) e α (entre b e c). A unidade do padrão repetida regularmente por translação em uma substância cristalina é chamada de “cela unitária” daquele cristal, que pode também ser definida como a menor porção do cristal que ainda conserva as propriedades originais desse. As seis dimensões da cela unitária, a , b , c , α , β e γ determinam sua forma e o seu tamanho. Por convenção, a cela unitária é escolhida de modo a exibir a maior simetria do cristal e terá ângulos interaxiais não muito distantes de 90° ⁴. Uma representação de cela unitária é dada na Figura 1(a)

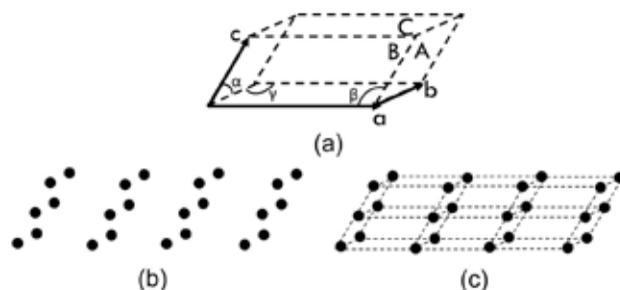


Figura 1. Representação de uma cela unitária em (a) mostrando os eixos cristalográficos a , b e c , os ângulos interaxiais α , β e γ e as faces A , B e C . Em (b) é mostrada uma base formada por pontos e , por fim, em (c) é mostrada a rede cristalina da base (b).

Ao descrever sistemas cristalinos, muitas vezes, é conveniente ignorar os átomos reais que compõem o cristal e o seu arranjo periódico no espaço e substituí-los por um conjunto de pontos imaginários que possuem uma relação fixa com os átomos do cristal no espaço, podendo ser considerados como um tipo de “esqueleto” sobre o qual o cristal real é constituído. Dessa maneira, a base de um cristal em particular [Figura 1(b)] é o conjunto de pontos infinitos que podem ser gerados a partir de um ponto inicial pela repetição infinita dos vetores da cela unitária do cristal. Frequentemente, há erros conceituais como confundir o termo “base” com “estrutura” ou afirmar que a base apenas

indica os vértices da cela unitária. O conjunto de pontos que caracteriza a base de um determinado cristal pode ser estabelecido sobre a estrutura desse cristal de modo que cada ponto tenha propriedades idênticas em cada cela unitária, independentemente, de onde aquele ponto possa estar. Os átomos do cristal podem estar nos pontos, mas os pontos podem muito bem estar entre os átomos. A ideia principal aqui tratada é que cada ponto na cela unitária terá o mesmo ambiente atômico em cada cela unitária. A rede cristalina é a combinação das celas unitárias e a base, como representado na Figura 1(c).

Ao dividir o espaço em três conjuntos de planos, podem ser obtidas celas unitárias das mais variadas formas, dependendo de como tais planos são arranjados. Por exemplo, se esses três planos forem igualmente espaçados e mutuamente perpendiculares, a cela unitária é cúbica. Nesse caso, os vetores a , b e c são iguais, bem como os ângulos formados entre eles, ou seja, $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Os sete sistemas cristalinos são obtidos pela comutação dos valores angulares e axiais, sendo listados na Tabela 1

Tabela 1. Configurações espaciais dos sete sistemas cristalinos

Sistema cristalino	Valores axiais	Valores angulares
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal (ou romboédrico)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Para a definição de cela unitária e parâmetros de rede da seção anterior, foram usados exemplos de cela unitária primitiva, isso é, apenas um ponto por cela. Cada uma

dessas celas primitivas definem um tipo de base. Porém, há ainda outros tipos de base que são baseadas em celas não primitivas, independentes em relação às primitivas.

Outro tipo de cela unitária é percebido se, por exemplo, em uma cela cúbica houver pontos localizados no centro da cela, além dos vértices. Nesse caso, os novos arranjos de pontos na base alteram o tipo da cela unitária. Similarmente, um novo tipo de base é gerado em uma cela unitária cúbica na qual há pontos situados nos centros de cada face.

As quatorze redes de Bravais são representadas na Figura 2, sendo os símbolos P, F, I, etc., com os significados como seguem. A primeira distinção a ser feita é entre celas primitivas (representadas por P ou R) e celas não-primitivas (demais símbolos): celas primitivas têm somente um ponto a cada cela unitária, enquanto que as não-primitivas possuem dois ou mais pontos por cela unitária. Um ponto no interior de uma cela pertence àquela cela, enquanto que um ponto em uma determinada face é compartilhado por duas celas e, por fim, um ponto no vértice de uma cela é compartilhado por oito celas. Dessa maneira, o número de pontos por cela é definido por

onde N_i = número de pontos no interior, N_f = número de

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8} \quad (1)$$

pontos nas faces e N_c = número de pontos nos vértices da cela unitária. Pela análise da Equação 1, torna-se claro que qualquer cela com pontos apenas nos vértices é, portanto, primitiva, enquanto uma que contém pontos adicionais no interior ou nas faces é não-primitiva. O símbolo F e I significam celas unitárias centrado nas faces e de corpo centrado, respectivamente, enquanto que os símbolos A, B e C significam centrados nas faces A, B ou C, respectivamente. O símbolo R é usado especialmente para o sistema romboédrico (ou triclínico)²

A ausência dos demais tipos de cela unitária na Figura 2

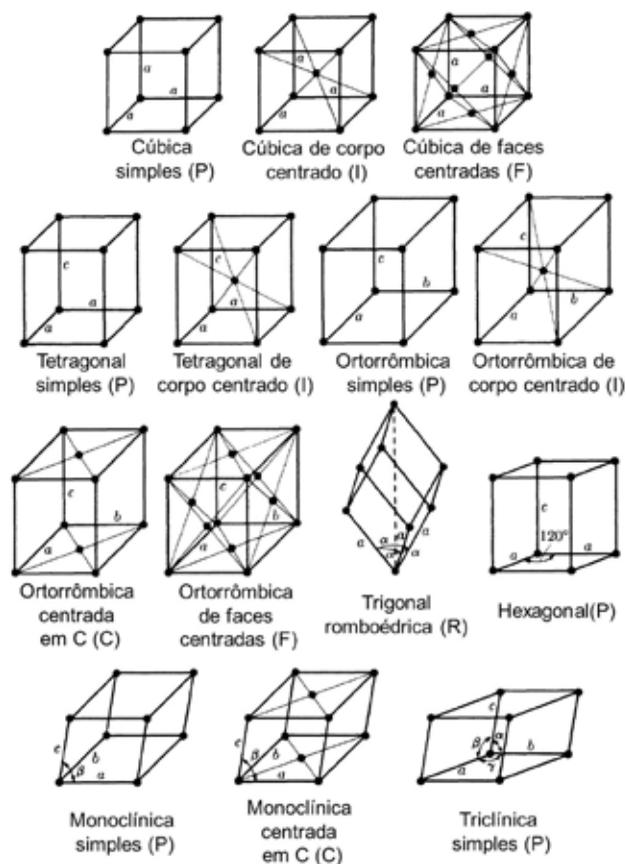


Figura 2. Representação das 14 redes de Bravais. Adaptado de Cullity(2014)

(por exemplo, monoclinica de faces ou corpo centrado) por ser explicado por meio da redução de simetria celular. Por exemplo, uma cela monoclinica centrada nas faces (F) pode ser reduzida a uma cela monoclinica centrada em C⁵. Por não ser o foco do escopo desse artigo, tais transformações não serão aqui abordadas.

SIMETRIA PONTUAL E ESPACIAL

A seção anterior descreveu a natureza cristalina em sua esfera externa, isto é, as características do padrão de periodicidade e escolha da cela unitária – a menor porção que se repete por translação em um composto cristalino.

Porém, elevando tal discussão a um nível interno obtêm-se o padrão estrutural contido em uma única cela unitária. Nessa altura, faz-se necessário o entendimento de termos básicos na descrição da simetria pontual.

A unidade assimétrica é a menor parte de uma estrutura cristalina, a partir da qual a estrutura completa pode ser derivada através da utilização de operações de simetria nos grupos espaciais (incluindo translações). A unidade assimétrica pode ser constituída por apenas uma molécula ou íon, parte de uma molécula, ou de várias moléculas que não estão relacionadas por simetria cristalográfica. A unidade molecular é a unidade formadora da unidade assimétrica. Uma operação de simetria é a conversão de uma unidade em outra aparentemente idêntica à primeira, podendo ser em relação a um ponto, um eixo ou um plano de simetria. Assim, um objeto é simétrico quando uma operação de simetria aplicada nele produz um segundo objeto indistinguível do original. Os meios usados na operação de simetria, isso é, o ponto, eixo ou plano, são chamados de elementos de simetria⁶.

A simetria pontual é regida pela congruência dos objetos. Dois objetos são considerados congruentes quando pontos situados em ambos os objetos são correspondentes e distam igualmente um do outro. Consequentemente, os ângulos correspondentes serão iguais em valores absolutos. A congruência pode ser do tipo direta ou oposta em relação ao produto final. A congruência direta não inverte as propriedades do objeto ou, aplicado à química, não inverte a quiralidade da molécula. Dessa maneira, na congruência direta, o objeto age como um corpo rígido. As principais operações de simetria de congruência direta presente nos grupos pontuais são a translação e rotação. Se a congruência é oposta, então ambos os objetos envolvidos na operação de simetria são ditos enantiomorfos, uma vez que a quiralidade molecular é invertida após tal operação. As principais operações de simetria de congruência oposta presente nos grupos pontuais são a inversão, a reflexão e a rotoinversão (o produto de uma rotação seguida de uma inversão)⁵.

A Figura 3(a) mostra um paralelogramo. Uma vez que o paralelogramo possui dois pares de lados congruentes,

esse permanece inalterado após rotações de 180° ou 360° . O ângulo mínimo de rotação para que a forma seja idêntica à original é igual a 180° , diferente da Figura 3(c), na qual o ângulo mínimo de rotação é igual a 90° . Eixos de simetria rotacional são representados por $360/\Theta=n$, em que Θ é o ângulo mínimo de rotação e n é conhecido como “ordem do eixo de rotação”. Por definição, um eixo de rotação de ordem n é uma linha na qual o corpo é transformado em si mesmo n vezes durante uma rotação de 360° .

Os eixos de simetria rotacional de ordem 2, 3, 4 e 6 e

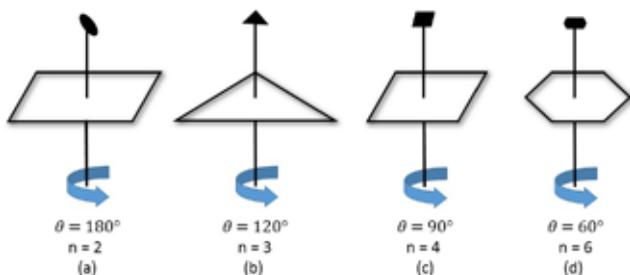


Figura 2-3: Representação dos eixos de rotação próprios de ordem 2, com $\Theta = 180^\circ$ (a), ordem 3,

os valores angulares são mostrados na Figura 3. A partir dos eixos representados, torna-se claro que qualquer corpo regular ou não apresenta intrinsecamente um eixo de rotação de ordem 1. Eixos de rotação de ordem 5 ou superior a 6 não são possíveis, uma vez que tais formas não são capazes de perfazer completamente um plano da cela unitária. A inexistência desses eixos de rotação é definida pelo teorema da restrição cristalográfica 7.

Outro tipo de operação de simetria é a reflexão através de um plano com espelho. Essa operação converte um objeto em sua imagem especular. A simetria de reflexão ocorre quando um plano pode ser construído tal que um objeto ou molécula de um lado do plano se relaciona ao outro como se tivesse sido resultado de uma reflexão por um espelho entre eles. Um espelho no plano paralelo ao plano yz e passando através da origem converterá um

objeto em x, y, z em um objeto de coordenadas $-x, y, z$. Um plano especular é representado pela letra m e ocorre naturalmente em moléculas orgânicas. Somado a isso, há também a operação de simetria que envolve a inversão, uma transformação “de dentro para fora”. Um corpo tem um centro de inversão se os pontos correspondentes do corpo são localizados a distâncias iguais a partir do centro de uma linha traçada entre tais pontos. Um corpo que tem um centro de inversão terá sua configuração invertida se cada ponto no corpo é invertido, ou “refletido”, no centro de inversão⁶. A Figura 4 mostra o centro de inversão (ou centro de simetria) de um análogo de neolignana.

A partir da combinação dos eixos de rotação próprios,

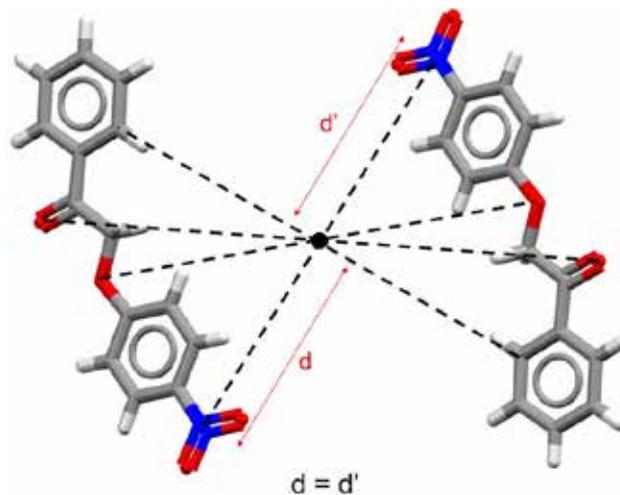


Figura 4. Representação do centro de inversão de um análogo de neolignana. d e d' são as distâncias de um ponto até o centro de simetria molecular. Note a igualdade entre d e d' .

impróprios (isto é, espelho e rotoinversões) e inversões são derivados os trinta e dois grupos pontuais (Tabela 2). Nesse ponto, é importante ressaltar que duas operações de simetria sempre irão gerar uma terceira operação de simetria. Por exemplo, se um mesmo objeto apresenta dois eixos de rotação próprio, um terceiro eixo de rotação impróprio será gerado. Entretanto, se um eixo de rotação próprio e um de

rotação imprópria se interceptam, automaticamente, será gerado um eixo de rotação impróprio. Finalmente, um eixo de rotação próprio será gerado a partir da interceptação de dois eixos de rotação impróprios¹.

Nem todas as reflexões de Bragg, $I(hkl)$, são únicas em

Tabela 2. Os 32 grupos pontuais (com ênfase nos 11 grupos de Laue)

Sistema cristalino	Grupo pontual
Triclínico	1; $\bar{1}^*$
Monoclínico	2; m ; $2/m^*$
Ortorrômbico	222; $mm2$; mmm^*
Tetragonal	4; $\bar{4}$; $4/m^*$; 422; $4mm$; $\bar{4}2m$; $4/mmm^*$
Trigonal/Romboédrico	3; $\bar{3}^*$; 32; $3m$; $\bar{3}m^*$
Hexagonal	6; $\bar{6}$; $6/m^*$; 622; $6mm$; $\bar{6}m\bar{2}$; $6/mmm^*$
Cúbico	23; $m\bar{3}^*$; 432; $\bar{4}3m$; $m\bar{3}m^*$

intensidade. Georges Friedel percebeu que a distribuição de intensidade em um padrão de difração é centrossimétrica, ou chamada Lei de Friedel. Como resultado, haverá reflexões de

$$I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (2)$$

Bragg com diferentes (mas relacionados) índices que terão intensidades idênticas. A única exceção para a Lei de Friedel é encontrada se os átomos espalharem a radiação de forma anômala.

Qualquer simetria no empacotamento de objetos é relacionada (de maneira recíproca) a simetria do seu padrão de difração, e esse último pode ser usado para determinar a simetria cristalina, a fim de obtenção do grupo espacial. A combinação dessa última informação com a lei de Friedel é de extrema importância, pois impõe um padrão de difração centrossimétrico à toda estrutura analisada, independente do cristal possuir ou não um centro de simetria. Consequentemente, o padrão de difração sempre

pertencerá a um grupo pontual centrossimétrico, marcados com um asterisco na Tabela 2 e são conhecidos como grupos de Laue⁶.

Perfazendo todos os aspectos de simetria até agora vistos, tem-se que: (a) a métrica da cela unitária produz sete distintos sistemas cristalinos; (b) a topografia de vizinhança da cela unitária permite a existência de outros retículos cristalinos (senão o primitivo), o que causa a degenerescência dos sete sistemas cristalinos em quatorze sistemas cristalinos, denominados Redes de Bravais; e (c) a combinação das operações de simetria próprias (rotação e translação) e impróprias (reflexo, inversão e rotoinversão) resultam em um total de trinta e dois grupos pontuais, sendo os centrossimétricos denominados de grupos de Laue. Consequentemente, combinando as quatorze redes de Bravais com os trinta e dois grupos pontuais, há a ocorrência de setenta e três grupos espaciais simórficos.

Como última esfera da simetria cristalina, os grupos espaciais devem conter todas as possibilidades para o arranjo tridimensional. Para isso, são consideradas outras duas operações de simetria (produto da combinação de rotação, translação e reflexão): (a) o produto de uma rotação seguida de uma translação (eixo parafuso); e (b) o produto de uma reflexão seguida de translação (plano com deslizamento).

Um eixo parafuso, nr , envolve uma rotação de $360^\circ/n$ sobre um eixo combinado com uma translação paralela ao mesmo eixo por r/n da cela unitária naquela direção. Um eixo parafuso 2_1 que passa pela origem da cela unitária e é paralelo a b converte um objeto em x, y, z em um em $-x, 1/2+y, -z$. A identidade enantiomórfica do objeto é mantida após essa operação de simetria. Um plano com deslizamento envolve uma reflexão em relação à um plano combinado com uma translação. Para um plano de deslizamento, denominado a, b ou c , o componente translacional é $a/b, a/b$ ou $c/2$ ou, respectivamente. Para um plano com deslizamento c , se o plano do espelho é perpendicular a b e a translação é paralela a c , um objeto em x, y, z é convertido no seu enantiomorfo situado em $-x, -y, 1/2+z$. Outros tipos de planos com deslizamentos incluem um deslizamento diagonal, denominado n , com translações

$a/2 + b/2$, ou $a/2 + c/2$, ou $b/2 + c/2$, e um deslizamento diagonal, denominado d , com translações $a/4 + b/4$, ou $a/4 + c/4$, ou $b/4 + c/4$ ⁶.

A Figura 5 mostra dois eixos parafuso de ordem 21 com componente translacional de magnitude $\frac{1}{2}$ e direção t (a) e dois planos de deslizamento c , ou seja, com translação na direção do eixo cristalográfico c (b) referentes a um análogo de neolignana.

Após a aplicação desses produtos de operações de

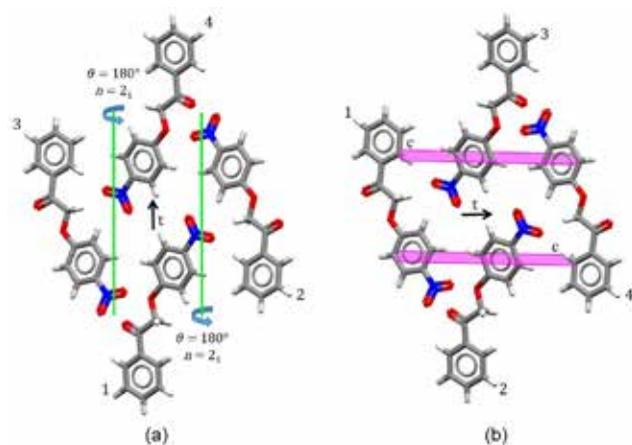


Figura 5. Representação das operações de simetria eixo helicoidal 21 (eixo parafuso) (a) e plano com deslizamento (b). Em ambas as imagens, t representa a direção da translação. Em (b), o deslizamento t é feito na direção do eixo cristalográfico c .

simetria, os setenta e três grupos espaciais iniciais se tornam, no total, duzentos e trinta grupos. Cada um desses grupos pode ser definido como o conjunto de transformações que levam à periodicidade tridimensional do arranjo cristalino. Conseqüentemente, um grupo espacial é o grupo de operações que convertem uma molécula ou unidade assimétrica em um padrão espacial. Os grupos espaciais podem ser identificados, embora por vezes com ambigüidade, a partir das ausências sistemáticas no padrão de difração. O volume A da Tabela Internacional de Cristalografia (International Tables for Crystallography – Vol A)⁸ sumariza todos os grupos espaciais aqui

mencionados.

Difração de Raios-X

Há muito a análise estrutural é realizada partindo-se da interação da energia com a matéria. De uma forma sucinta e simplista, a energia contida em uma onda eletromagnética interage com a matéria e essa responde de acordo com a quantidade de energia recebida, produzindo padrões para análise estrutural. Por exemplo, na espectroscopia de infravermelho, a interação da luz com a matéria causa a absorção de energia o que, devido à energia contida na onda eletromagnética, resulta em uma deformação axial, produzindo valores específicos para determinados fragmentos moleculares ⁹. Uma onda eletromagnética é um pulso energético que se propaga no vácuo transportando energia. Tais ondas são associadas a partículas materiais com energia dada pela Equação 3 em que h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

que corresponde à velocidade de propagação de qualquer onda eletromagnética no vácuo e λ é o comprimento de onda¹⁰. A fim de compreender não apenas a composição química, como também a distribuição tridimensional da matéria, faz-se necessária a abordagem de uma interação tal que seja compatível com o nível microscópico da matéria. Nesse sentido, os raios-X são de extrema importância na cristalografia, uma vez que seu comprimento de onda é da mesma ordem que a distância interatômica ($\lambda \approx 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), permitindo que ocorram os fenômenos de espalhamento e difração da radiação incidente.

Uma vez que os raios-X formam uma radiação eletromagnética, um raio-X tem um vetor campo elétrico com variação senoidal em relação ao tempo na direção perpendicular à direção de propagação. Esse campo exercerá uma força em uma partícula isolada e carregada, tal como um elétron. De acordo com a teoria clássica, os elétrons,

agora oscilantes devido ao campo elétrico da radiação incidente, tornam-se uma nova fonte espalhadora em todas as direções. A cristalografia se restringe ao espalhamento elástico, isso é, o comprimento de onda da radiação incidente tem a mesma magnitude do comprimento de onda da radiação espalhada. A amostra na qual a radiação incidente é espalhada, denominada espaço direto. Se a amostra é um cristal, o espaço direto será constituído pela rede cristalina e os eixos cristalográficos a , b e c . O padrão de difração existe em um espaço recíproco ao espaço direto. Dessa maneira, os feixes de Bragg difratados podem ser descritos como pontos do espaço recíproco, sendo constituídos pelos eixos a^* , b^* e c^* . Se a localização dos átomos no espaço direto é definida pelo vetor $\vec{r} = xa + yb + zc$, no espaço recíproco, tal localização é dada pelo vetor espalhamento $\vec{S} = ha^* + kb^* + lc^*$, onde h , k e l são os índices de Miller.

O processo de espalhamento, a partir de dois centros, é mostrado na Figura 6 como uma onda plana de um raio- X incidente, sendo espalhado por a_1 e a_2 e resultando em uma onda plana espalhada. Para isso, assumimos que os espalhadores são comparáveis em tamanho com o comprimento de onda do raio- X , a onda espalhada tem o mesmo comprimento de onda da onda incidente e que os feixes são espalhados uma única vez

Na representação, s_0 e s são vetores normais às frentes

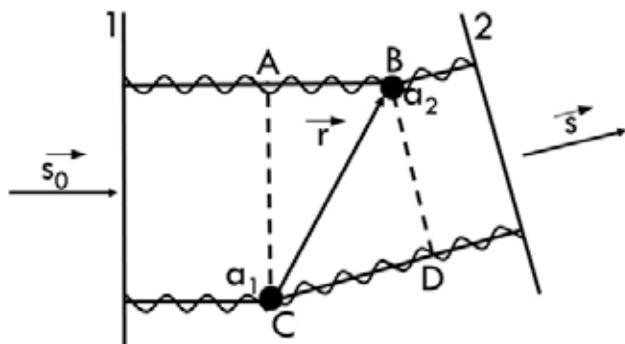


Figura 6. Espalhamentos combinados de dois centros espalhados a_1 e a_2 , situados em C e B; s_0 e s são os vetores unitários dos raios incidentes e espalhados, respetivamente e r é a distância entre os espalhadores.

de ondas incidente (1) e espalhada (2), com módulos de $|s_0| = |s| = 1/\lambda$, em que λ é o comprimento de onda do raio- X . As ondas espalhadas por a_1 e a_2 são ditas em fase quando as cristas e vales de onda estão alinhados, resultando em uma amplitude máxima. Para isso, a diferença entre os caminhos dos dois feixes é a diferença das projeções escalares de r em s^0 e s e deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda

Em que $S = (s - s_0)/\lambda$ é chamado de vetor espalhamento.

$$\frac{\vec{r} \cdot \vec{s} - \vec{r} \cdot \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{r} \cdot \vec{S} \quad (4)$$

Se ϕ é a diferença de caminho para o espalhamento de a_1 e a_2 , então a diferença de fase correspondente é

A LEI DE BRAGG

$$\phi = 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r} \quad (5)$$

Em 1912, o fenômeno da difração foi abordado por W. L. Bragg a partir de planos de um retículo cristalino, como pode ser visto na Figura 7. Para isso, consideremos um feixe de raios X incidente em um par de planos paralelos (Plano 1 e Plano 2). Os raios incidentes formam um ângulo θ com os planos difratores. Como partículas carregadas, os elétrons oscilarão devido à radiação incidente e espalharão em todas as direções. Para especificamente a direção representada abaixo, onde os raios paralelos secundários emergem em um ângulo θ como se fosse refletido pelo plano, um feixe espalhado terá sua amplitude máxima, isso é, as ondas estarão em fase

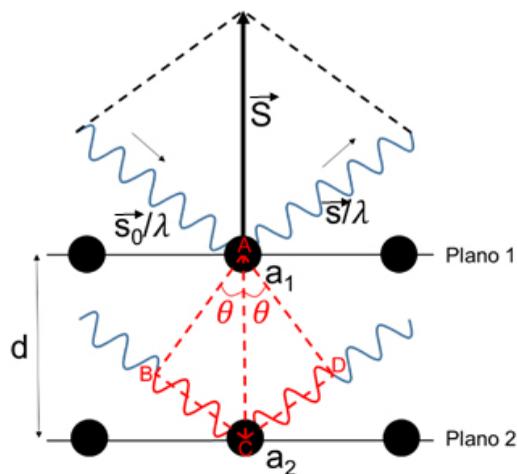


Figura 7: Representação esquemática (fora de escala) da lei de Bragg. S é o vetor espalhamento do espalhador a_1 . A diferença de caminho ótico entre os planos 1 e 2 é $BC + CD$ e está representada na cor vermelha. Os raios-X incidentes formam um ângulo θ com o plano difratador. Verifica-se a condição de difração quando a diferença de caminho ótico é igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda.

Completando os triângulos ABC e ACD da Figura 7, torna-se claro que a diferença de caminho ótico entre os planos $BC + CD = 2BC = 2sen\theta d$. Para que os feixes continuem em fase, a diferença de caminho ótico deverá ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ , dado por

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (6)$$

Um cristal é composto não apenas por um plano de difração, mas por uma família de planos obtidos pela divisão dos eixos a , b e c . Nesse sentido, os índices de Miller hkl relacionam o espaço direto ao espaço recíproco, dividindo os eixos abc em porções iguais, distantes, e onde cada espaçamento representa um nível do plano difratador. Em outras palavras, como a diferença de caminho ótico deve ser igual a um inteiro, o primeiro plano está localizado em ao passo que o plano seguinte mais próximo que satisfaça

tal condição deverá cortar o eixo a no segundo espaçamento e terá índice h igual a 2, como representado na Figura 8

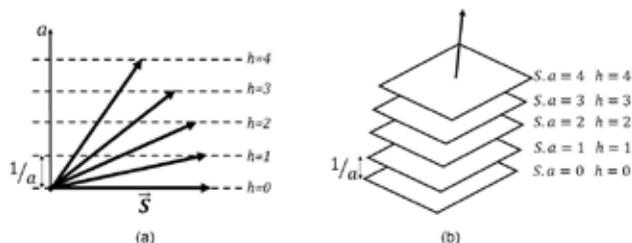


Figura 8. Representação bidimensional das restrições de Laue para a direção a . As linhas tracejadas indicam a família de planos do espaço recíproco distantes $1/a$, com níveis h_0, h_1, h_2, h_3 e h_4 . As direções do vetor S satisfazem as condições de Laue para a direção a . (b) representação tridimensional das condições de Laue para a direção a .

As informações supracitadas e representadas na Figura 8 são consequência da explicação para o padrão de difração apresentado por Max von Laue, na qual ele indica que, para que um cristal apresente o máximo de difração, é necessário que sejam satisfeitas três equações simultaneamente

$$\begin{aligned} \vec{S} \cdot \vec{a} &= h \\ \vec{S} \cdot \vec{b} &= k \\ \vec{S} \cdot \vec{c} &= l \end{aligned} \quad (7)$$

Considerando tanto o espaço direto quanto a reciprocidade desse, a distância interplanar da Figura 7 é representada por d_{hkl} e a Equação 6 torna-se

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (8)$$

em que n é um inteiro. A Equação 8 é conhecida como a lei de Bragg¹¹.

Densidade Eletrônica

Cada feixe espalhado tem comprimento de onda λ e é representado em função de sua amplitude e fase. A amplitude é diretamente proporcional à densidade eletrônica, $\rho(r)$, e a fase é dada em função da direção do vetor espalhamento S (referente ao espaço recíproco) e do vetor posição r (referente ao espaço direto) do centro espalhador. A função espalhamento $F(\vec{S})$ depende do vetor espalhamento e da densidade eletrônica. Uma vez que $\rho(r)$ diz respeito a um único átomo, a função espalhamento fornece o fator de espalhamento atômico f 12. O espalhamento da radiação decorrente de um átomo a_j distante r da origem da cela unitária é dado por

$$f_j = f_j \cdot e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{S}} \quad (9)$$

sendo $f_1 = f_j =$ fator de espalhamento atômico de a_j , quando o centro espalhador está na origem. Representando cada onda espalhada por um vetor, o fator de estrutura F pode ser obtido pela resultante vetorial das ondas espalhadas individualmente, sendo constituído por um módulo, fase e direção próprios, como na Figura 9

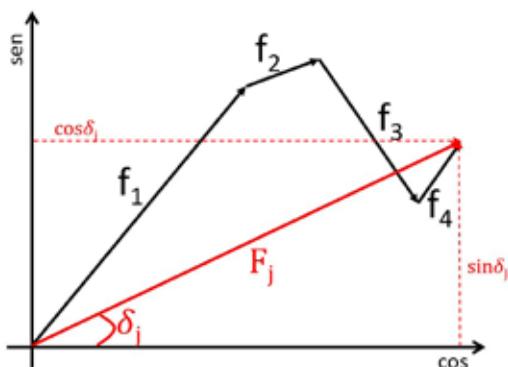


Figura 9. Representação do fator de estrutura resultante da soma das ondas espalhadas f_1, f_2, f_3 e f_4 . O eixo das ordenadas representa o seno, enquanto que o eixo das abscissas representa o coseno.

em que f_1, f_2, f_3 e f_4 são as ondas espalhadas individualmente e F_j é a resultante vetorial das ondas espalhadas, o fator de estrutura. Como visto na imagem acima, o fator de estrutura total de uma cela unitária com N átomos está decomposto em N ondas, cada uma com diferentes amplitudes e frequências. À tal decomposição dá-se o nome de Análise de Fourier⁶. O fator de estrutura está constituído por uma componente senoidal e uma componente cosenoidal, sendo seu módulo dado por

$$|\bar{F}| = (x^2 + y^2)^{1/2} = \left[\left(\sum_j f_j \cos \delta_j \right)^2 + \left(\sum_j f_j \sin \delta_j \right)^2 \right]^{1/2} \quad (10)$$

Considerando que os índices hkl indicam o local de corte dos eixos abc e que a diferença de caminho ótico diz respeito a sucessivas reflexões de planos sucessivos de uma mesma família (com intervalo de 2π), a diferença de fase em radianos entre a origem e um ponto localizado em x, y, z é

$$\delta = 2\pi(hx + ky + lz) = 2\pi(\vec{r} \cdot \vec{S}) \quad (11)$$

Substituindo a Equação 11 na Equação 10

$$|\bar{F}| = \left\{ \left[\sum_j [f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right]^2 + \left[\sum_j [f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (12)$$

Considerando, agora, a representação exponencial e complexa do fator de espalhamento de N átomos da cela unitária, o mesmo pode ser representado por

$$F(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{S}} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (13)$$

Finalmente, uma forma generalizada do fator de estrutura é dada em função da densidade eletrônica do cristal. Para isso, aborda-se o espalhamento de todos os elementos infinitesimais da densidade eletrônica de uma cela unitária

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \cdot e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dV = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot e^{2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{s})} dV \quad (14)$$

Tão importante quanto o cálculo do fator de estrutura para uma dada distribuição eletrônica é o cálculo da distribuição eletrônica a partir de um dado conjunto de fatores de estrutura, ou seja, o inverso da análise de Fourier. Tal procedimento é feito através da série de Fourier (série de componentes cosenoidais e senoidais ajustados por uma constante CH que integram uma função periódica desconhecida). A constante, por sua vez, relaciona-se ao fator de estrutura de modo a obter de uma expressão da densidade eletrônica em função do fator de espalhamento, como ilustrado na Equação 15

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{s})} \quad (15)$$

A expressão da densidade eletrônica mostrada na Equação 15 mostra similaridade com a expressão do fator de estrutura da Equação 14. Isso se dá pelo fato de que a primeira é uma expressão para a densidade eletrônica no espaço direto em termos de fator de estrutura no espaço recíproco, enquanto que a segunda representa o fator de estrutura em termos da densidade eletrônica. Em outras palavras, o fator de estrutura é a transformada de Fourier da densidade eletrônica e a densidade eletrônica é a transformada de Fourier inversa do fator de estrutura, evidenciado pelo sinal negativo da exponencial⁵. Uma expressão alternativa para a expressão de densidade eletrônica da Equação 15 pode ser obtida partindo da forma polar do fator de estrutura

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}} = |F_{hkl}| e^{2\pi i \alpha'_{hkl}} \quad (16)$$

e substituindo a Equação 16 na Equação 15

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz - \alpha'_{hkl})} \quad (17)$$

em que α'_{hkl} é o ângulo de fase em radianos. A Equação 17 é vantajosa, uma vez que o ângulo de fase $2\pi\alpha'_{hkl}$ para cada coeficiente aparece explicitamente⁴.

A exposição do cristal aos raios-X resulta em um conjunto de amplitude das ondas espalhadas $|F_{hkl}|$, mas o conjunto de fases correspondentes α'_{hkl} não podem ser definidos diretamente pelo experimento. O conhecimento das fases dos fatores de estrutura é de vital importância para calcular a síntese de Fourier da densidade eletrônica por meio da Equação 17. Assim sendo, a estrutura cristalina não pode ser determinada por experimentos diretos, uma vez que a formação da imagem correspondente não ocorre e, também não pode ser obtida diretamente por cálculos devido ao desconhecimento das fases relativas às ondas da radiação. A estrutura cristalina é determinada indiretamente partindo-se do padrão de difração, procedimento no qual as fases são perdidas. Logo, fica evidenciado o problema da fase, visto que a determinação da densidade eletrônica depende do conhecimento das fases perdidas durante o processo de medida¹³.

Conclusão

Nesse, foram detalhados os três pilares da teoria básica cristalográfica (simetria, difração de raios-x e densidade eletrônica). É claro que uma elucidação estrutural envolve outros aspectos não abordados aqui, mas os conteúdos explanados são de vital importância na compreensão da metodologia cristalográfica. Dessa maneira, espera-se que tais conteúdos auxiliem na correlação teoria versus prática envolvida em análises dessa natureza.

Agradecimentos

Os autores agradecem a agência de fomento à pesquisa de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro para a realização desse trabalho.

Referências

1. N. G. Szwacki and T. Szwacka, Basic Elements of Crystallography, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, **2010**.
2. B. D. Cullity, Am. J. Phys., **1957**, 25, 394.
3. C. Hammond, The Basics of Crystallography and Diffraction, Oxford University Press, Leeds, 4th edn., **2015**.
4. L. H. Jensen and G. H. Stout, X-Ray Structure Determination: A Practical Guide, Second Edition, Seattle, Washington, 2nd edn., **1990**, vol. 67.
5. C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, M. Milanesio, G. Gilli, P. Gilli, G. Zanotti, G. Ferraris and M. Catti, Fundamentals of Crystallography, Oxford University Press, Oxford, 3rd edn., **2011**.
6. J. P. . Glusker, M. Lewis and M. Rossi, Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists, New York, 1st edn., **1994**, vol. 1.
7. S. K. Chatterjee, Crystallography and the World of Symmetry, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1st edn., **2008**, vol. 113.
8. P. Paufler, Acta Crystallogr. Sect. A, **2004**, 60, 641–642.
9. P. Atkins and L. Jones, Chemical Principles - The Quest for Insight, W. H. Freeman, New York, Fifth Edit., **2010**.
10. D. Halliday, R. Resnick and J. Walker, Fundamentals of Physics - Extended, Wiley, Hoboken, NJ, USA, 10th edn., **2013**.
11. P. H. Napolitano, A. Camargo and Y. Mascarenhas, **2007**, 35–45.
12. A. a. Bunaciu, E. G. Udriștioiu and H. Y. Aboul-Enein, Crit. Rev. Anal. Chem., **2015**, 45, 289–299.
13. G. Taylor, Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr., **2003**, 59, 1881–1890.

Jean Marcos F. Custodio^{a,b*},
Luiz F. N. Naves^b, Wesley F.
Vaz^{b,c}

^aInstituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 74690-900, Goiânia – GO, Brasil

^bCiências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, 87020-900, Anápolis – GO, Brasil

^cInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, 78455-000 Lucas do Rio Verde-MT, Brasil

*e-mail: jeanmfcustodio@gmail.com

Qualidade Ambiental: Reflexões Teóricas

Tiago G. Ribeiro, Geraldo R. Boaventura, Luciano S. Cunha &
Sandro M. Pimenta

O objetivo deste estudo é apresentar o tema qualidade ambiental, a partir da revisão bibliográfica da literatura especializada. A consulta de artigos científicos, dissertações e teses foi realizada no banco de dados do Portal de Periódicos CAPES/MEC, pela rede da Comunidade Acadêmica Federada (CAFe). Foram levantados 25 estudos sobre o tema qualidade ambiental. Ao analisar os diversos estudos, conclui-se que a qualidade ambiental urbana não está associada a indicadores precisos e definitivos, sendo o método Pressão-Estado-Resposta o mais usual para classificação de indicadores Ambiental. Recomenda-se definir um método mais preciso para avaliação da qualidade ambiental em áreas urbanas.

Palavras-chave: *qualidade ambiental; indicadores ambientais.*

The objective of this study is to present the theme environmental quality, based on the bibliographic review of the specialized literature. The consultation of scientific articles, dissertations and theses was done in the database of the Portal of Periodicals CAPES / MEC, by the network of the Federated Academic Community (CAFe). A total of 25 studies were carried out on environmental quality. In analyzing the various studies, it is concluded that the urban environmental quality is not associated with precise and definitive indicators, and the Pressure-State-Response method is the most usual method for the classification of environmental indicators. It is recommended to define a more precise method for assessing environmental quality in urban areas.

Keywords: *environmental quality; environmental indicators.*

Introdução

A questão ambiental vem sendo muito discutida em todo o mundo nas últimas décadas. Nesse período, houve um grande crescimento populacional global e, além disso, devido ao êxodo rural, a concentração de pessoas na zona urbana aumentou sensivelmente. Esse processo de adensamento vem ocorrendo em todo o mundo, ocasionando maior desgaste dos recursos naturais. Tal concentração urbana, ligada ao crescimento desordenado e acelerado, tem provocado uma série de mudanças no ambiente. (Guerra e Cunha, 2011).

Diante dessa realidade, o homem começou a entender que a natureza não é infinita ou ilimitada, que pensar e colocar em prática novo modo de desenvolvimento e novas formas de uso e ocupação do solo permitirá alcançar melhor qualidade de vida em um meio equilibrado. É necessário, portanto, que os gestores planejem as cidades considerando os aspectos ambientais que compõem as regiões, seus componentes físicos, químicos, biológicos e socioeconômicos. Desta maneira, para garantir a conservação ambiental e um ambiente equilibrado e de boa qualidade, o modelo de desenvolvimento das cidades deve partir da análise da qualidade ambiental local como forma de subsidiar a formulação e o desenvolvimento de políticas públicas adequadas à capacidade de uso dos recursos naturais.

Considerando a necessidade de avaliação da qualidade ambiental, a definição de indicadores ao longo das duas últimas décadas tem se destacando como importante ferramenta para planejamento e avaliação de políticas públicas, buscando o fortalecimento das decisões e facilitando a participação da sociedade. (CEPAL, 2007)

Embora a Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento Ambiental (OECD) se destaque como norteadora no processo de desenvolvimentos metodológicos e de implementação de indicadores para avaliação ambiental, é importante ressaltar que a definição de critérios de utilização e a escolha de indicadores ainda se encontram em processo de desenvolvimento no mundo, com consideráveis assimetrias. (CEPAL, 2007)

Um dos principais desafios para o desenvolvimento de indicadores consiste na complexidade de seu delineamento. Os indicadores de avaliação da qualidade ambiental existentes apresentam baixa sinergia entre as dimensões econômica, social, ambiental e institucional, além de haver dificuldade em gerar parâmetros com significado agregado. Por isso, existe ainda um número reduzido de indicadores vinculados entre si (CEPAL, 2007).

Materiais e Métodos

O método utilizado no presente estudo foi a revisão integrativa da literatura, com a finalidade de reunir e resumir o conhecimento científico já produzido sobre o tema investigado, permitindo buscar, avaliar e sintetizar as evidências disponíveis para contribuir com o desenvolvimento do conhecimento na temática qualidade ambiental.

Para execução da revisão da literatura, as pesquisas foram realizadas por meio da rede da Comunidade Acadêmica Federada (CAFe), nas bases de dados do Portal de Periódicos CAPES/MEC. A pesquisa foi realizada entre agosto de 2013 e janeiro de 2017. As terminologias utilizadas na pesquisa foram qualidade ambiental, indicadores ambientais e índice de qualidade ambiental, bem como suas correspondentes em inglês, *environmental quality*; *environmental indicators*; *environmental quality index*.

Foram encontrados 2080 artigos relacionados ao tema, após a leitura dos títulos dos artigos, verificou-se que muitos não preenchiam os critérios deste estudo. Ao final, foram selecionados 25 artigos para leitura do resumo e abstract e foram excluídos os que não diziam respeito ao propósito desta pesquisa, sendo a maior quantidade de exclusões referentes ao tema qualidade de vida e artigos de revisões literárias.

Após a seleção e leitura dos periódicos, prosseguiu-se com a análise e organização dos resultados por meio categorização dos temas, conceito de qualidade ambiental, indicadores ambientais e índice de qualidade ambiental.

Resultados e Discussão

CONCEITO DE QUALIDADE AMBIENTAL

A qualidade ambiental pode ser definida como um reflexo das funções do ambiente físico para os seres humanos. Essas funções podem ser analisadas baseando-se na ideia de sustentabilidade, por meio da qual as características dos elementos físicos são avaliadas conforme a funcionalidade que possuem (BRIGUENTI, 2005). Conceitualmente, é considerada sob dois aspectos: o ecocêntrico ou biocêntrico, que está diretamente relacionado com o grau de preservação (quanto mais conservado o estado natural, maior é a sua qualidade), utilizando indicadores biológicos, físico-químicos ou energéticos de equilíbrio ecológico de ecossistemas e o antropocêntrico, que considera a qualidade do meio como reflexo das funções do ambiente para os seres humanos (SCOPE, 1995; BRAGA, 2002; MULHOLLAND, 2009; RIBEIRO, 2013).

A qualidade do ambiente é definida como um conjunto de fatores físicos, químicos, biológicos, que expressam as características ambientais de determinada região a partir de uma determinada escala geográfica, permitindo que os pesquisadores possam avaliar o estado do ambiente em determinadas localidades (VASILE et al, 2011).

A EEA (1997) considera que o termo “qualidade ambiental” é o estado das condições do ambiente, expressas por meio de indicadores ou índices relacionados aos padrões de qualidade ambiental, contemplando diversas características, tais como: qualidade da água, do ar, acesso aos espaços abertos, os efeitos visuais das áreas construídas, e o efeito que tais características podem ter sobre a saúde física e mental dos indivíduos.

A Qualidade Ambiental, segundo Lima (2011), é o equilíbrio entre elementos da paisagem por meio de um ordenamento do espaço, conciliando principalmente os benefícios da vegetação com os diversos tipos de usos do solo mediante planejamento. Dias et al. (2011) acrescentam ao conceito supracitado que a questão ambiental ganha importância à medida que as cidades crescem e se apropriam demasiadamente dos recursos naturais. Esses locais passam

a ter grande concentração de pessoas, e a consequência é o aumento da pressão sobre os sistemas naturais.

O conceito de qualidade ambiental é de difícil definição e está intimamente relacionado à qualidade de vida, pois deve existir uma interação e um equilíbrio entre o meio ambiente e as atividades humanas. Neste contexto, é importante ressaltar que o conceito de qualidade ambiental, muitas vezes, é influenciado por posições filosóficas, ideológicas e políticas (MACHADO, 1997).

A definição de qualidade ambiental está carregada de todas as controvérsias inerentes à qualidade. Dessa forma, os pesquisadores, ao tratarem de qualidade ambiental devem se ater muito mais às condições da qualidade do meio ambiente e de vida e preterir as definições conceituais (LIMA, 2011).

Eram raros os trabalhos de avaliação da qualidade ambiental de cidades realizados até o início do ano 2000 (RUFINO, 2002). Existem algumas informações de trabalhos realizados, principalmente, por órgãos responsáveis pela questão ambiental com âmbito estadual, como a CETESB, em São Paulo, que trabalha em alguns municípios, com indicadores/índices ambientais de qualidade da água e do ar.

Existem poucos estudos no Brasil que buscam espacializar de forma integrada os componentes do ambiente com o objetivo de diagnosticar e propor melhorias (DIAS et al., 2011). No estudo realizado por Dias et al (2011), os autores não encontraram informações a respeito da agregação de dados que subsidiassem a elaboração de um panorama da situação ambiental das cidades.

Com a degradação gradual do meio ambiente, a avaliação da qualidade ambiental urbana torna-se importante ponto de investigação, sob o enfoque de construção de um sistema de índice de avaliação da qualidade do ambiente urbano (ZHU, 2010).

INDICADORES DE QUALIDADE AMBIENTAL

A Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento Ambiental (OECD) define indicadores como “valor derivado de parâmetro, o qual provê informação a respeito do estado de um fenômeno, ambiente

ou área, cujo significado excede aquele diretamente associado ao valor do parâmetro”. Em relação a parâmetro, a OECD o conceitua como “uma propriedade que é medida ou observada” (OECD, 1997).

Indicadores ambientais são usados para retratar a qualidade ambiental e dos recursos naturais, e avaliar as condições e as tendências ambientais rumo à sustentabilidade. Para tanto, os indicadores ambientais devem possuir capacidade de síntese, baseados em informações confiáveis possíveis de serem comparadas e acessíveis à população (MÉRICO, 1996).

Na busca do desenvolvimento de indicadores ambientais, a OECD criou o modelo pressão-estado-resposta (figura 01), que atualmente é a metodologia mais utilizada no mundo para a seleção e aplicação de indicadores.

A estrutura pressão-estado-resposta apenas afirma que as

responde, às mudanças nas pressões ou situação com políticas ambientais e econômicas e programas para prevenir, reduzir ou moderar as pressões e/ou os estragos ambientais (OECD, 1997).

O método proposto pela OECD (1997) pressão-estado-resposta vem sendo muito utilizado na avaliação da qualidade ambiental, de modo a agrupar indicadores e categorizá-los como ferramenta de avaliação da qualidade ambiental. Contudo, devido ao grande número de abordagens que o tema da avaliação da qualidade ambiental pode comportar e da inexistência de um padrão metodológico que se aplique a todas as situações, deve-se buscar um método que melhor se encaixe nas peculiaridades do objeto estudado.

Os métodos utilizados, os parâmetros, os atributos e as demais fontes de dados na avaliação da qualidade ambiental podem variar de, extremamente importante em um estudo, para irrelevante em outro, ou vice-versa (DIAS et al., 2011).

Considerando o elevado grau de generalização e representatividade da informação ambiental e o aumento do volume de dados em matéria de ambiente, um nível mínimo de organização desses dados, é necessário ao utilizar indicadores ambientais, devido à subjetividade do fator humano na avaliação e condição de fatores ambientais.

QUALIDADE AMBIENTAL: ABORDAGENS PRÁTICAS

Qualidade ambiental é um tema complexo, conceitualmente, dominado de fatores subjetivos. A deficiência de informações ordenadas é recorrente na aplicação de indicadores ambientais para avaliação da qualidade do meio ambiente.

O método Pressão-Estado-Resposta, criado pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE, 1997), foi utilizado em 07 estudos avaliados. No quadro 01, apresenta-se a síntese dos trabalhos selecionados, identificando os autores, ano e título da publicação, bem como os indicadores ambientais utilizados para determinação da qualidade ambiental e o sistema de classificação aplicado.

Para alguns pesquisadores, a qualidade ambiental deve

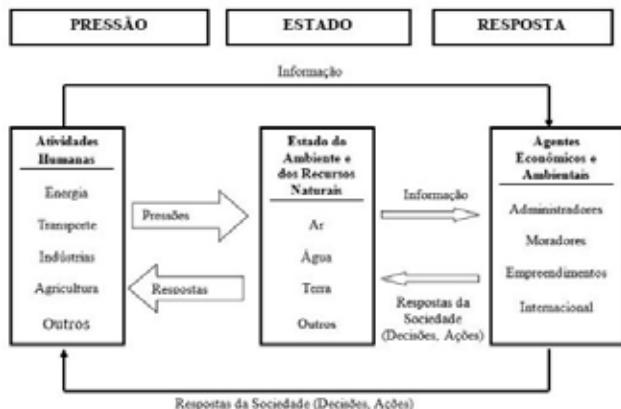


Figura 1. Modelo “Pressão-Estado Resposta”. Fonte: Ribeiro 2013 (adaptado de OECD, 1997).

atividades humanas exercem pressões (tais como, emissões poluentes ou mudanças na forma de usar a terra) sobre o ambiente, que podem induzir mudanças na situação deste (tais como, mudança nos níveis de poluentes no ambiente, na diversidade do habitat e nos cursos de água). A sociedade

Quadro 1. Síntese dos estudos selecionados

	TÍTULO	INDICADORES UTILIZADOS	SISTEMA DE DEFINIÇÃO DE INDICADORES
NUCCI (1998)	Metodologia para determinação da qualidade ambiental urbana.	Ocupação e uso do solo	Espacialização dos atributos ambientais por meio de cartas temáticas.
YOUNG (2000)	Análise comparativa da qualidade e zoneamento Ambiental de duas microbacias urbano – Rurais: Uma contribuição metodológica.	Ocupação e uso do solo, declividade e relevo, tipos de solo, capacidade de uso das terras, cobertura vegetal, hidrografia, sistema viário, atividades socioeconômicas, paisagem, adequabilidade do uso da terra, fragilidade do meio físico.	Aplicação de cartas temáticas para uso em um Sistema de Informações Geográficas - SIG
BADANHAN (2001)	Indicadores e padrões de qualidade ambiental na construção de dutovias para o transporte de gás natural.	Assoreamento, danos à infraestrutura, Disposição de resíduos, entulhos, conduta Imprópria.	Levantamento junto à comunidade, aos órgãos ambientais e recomendações dos empreendedores.
BRAGA (2002)	Índice de sustentabilidade urbana.	Qualidade da água, qualidade da habitação, conforto ambiental, condições de vida, renda, redução da pressão antrópica, políticas públicas ambientais.	Indicadores selecionados a partir de revisão bibliográfica, tendo como balizador a concepção de sustentabilidade
RUFINO (2002)	Avaliação da qualidade ambiental do município de Tubarão (SC) através do uso de indicadores ambientais.	Disposição de Resíduos, qualidade do ar, qualidade da água, cobertura florestal.	Pressão-Estado-Resposta
MATTOS (2005)	Avaliação da qualidade ambiental da bacia hidrográfica do córrego do Piçarrão (Campinas-SP).	Densidade Demográfica, domicílios localizados em aglomerados subnormais, serviço de coleta de lixo domiciliar e domicílios ligados à rede geral de esgoto; Declividade, densidade de drenagem, impermeabilização e exposição do solo e presença de cobertura vegetal e renda dos responsáveis por domicílios; Participação popular no Orçamento Participativo, prioridades definidas no Orçamento Participativo ligadas à melhoria da qualidade ambiental, diretrizes definidas pelo Plano Diretor de Campinas, referentes à melhoria da qualidade ambiental.	Pressão-Estado-Resposta
BRIGUENTI (2005)	O uso de geoindicadores na avaliação da qualidade ambiental da bacia do Ribeirão Anhumas.	Aspectos dos elementos físicos do geossistema (relevo, hidrografia, solo e topografia), os inputs que representam o fator antrópico (população, arruamento, domicílios, renda, escolaridade e destino de lixo), Áreas preservadas e/ou com cobertura vegetal (áreas verdes e parques urbanos).	Pressão-Estado-Resposta
CAMARGO (2005)	Qualidade ambiental e adensamento Urbano na cidade de Presidente Prudente (SP).	Densidade populacional, Uso e Ocupação do Solo, Pontos de Enchentes, Temperatura.	Espacialização dos atributos ambientais por meio de cartas temáticas (Metodologia proposta por NUCCI, 1998)

Quadro 1. Síntese dos estudos selecionados - CONTINUAÇÃO.

NICHOL (2005)	Modelando qualidade ambiental urbana em uma cidade tropical.	Conforto térmico, cobertura vegetal, densidade de edificação, poluição do ar e composição da vegetação	Modelagem de sistemas ambientais por meio de sensoriamento remoto
FREITAS E LOMBARDO (2007)	Índices Urbanísticos e Qualidade Ambiental em Áreas Centrais em Metrôpoles: O caso de São Paulo	Composição da vegetação arbórea, corpos d'água, prédios altos (acima de quatro pavimentos).	Modelagem de sistemas ambientais por meio de sensoriamento remoto
MORATO (2004)	Análise espacial e desigualdade ambiental no município de São Paulo.	Abastecimento de água, esgotamento sanitário, coleta de lixo, arborização urbana, ocorrência de inundações e/ou escorregamentos, presença de reservatórios de retenção das águas pluviais (piscinões) e áreas contaminadas	Aplicação de cartas temáticas para uso em um Sistema de Informações Geográficas - SIG
SOUZA (2009)	Qualidade Ambiental em cidades médias: Estudo de caso da cidade de Campos dos Goytacazes.	Efeitos da verticalização, intensidade de tráfego	Levantamento junto à comunidade (entrevista)
BARGOS (2010)	Mapeamento e análise das áreas verdes urbanas como indicador de qualidade ambiental: Estudo de caso de Paulínia (SP).	Cobertura vegetal, ocupação e uso da terra, densidade demográfica, distribuição de renda.	Aplicação de cartas temáticas para uso em um Sistema de Informações Geográficas - SIG
ZHU (2010)	Análise e modelagem da qualidade ambiental urbana: Estudo de caso em Xiamen (China).	Uso do solo; Monitoramento do Controle de Poluição.	Pressão-Estado-Resposta
ROSSATO (2010)	Condições econômicas e nível de qualidade ambiental no Estado do Rio Grande do Sul.	Percentual de áreas com florestas nativas e plantadas, índice de saneamento, índice de potencial poluidor da indústria, porcentual de domicílios particulares permanentes que jogam lixo em terreno baldio ou logradouro; e porcentual de domicílios particulares permanentes que queimam lixo em sua propriedade.	Modelagem de Sistemas Ambientais
LIMA (2011)	Do mapa ao modelo: Representação da qualidade ambiental urbana de Osvaldo Cruz (SP).	Densidade populacional, Áreas de risco de enchentes, Cobertura vegetal arbórea	Planejamento da paisagem, estudos aplicados a Ecologia da Paisagem.
DIAS (2011)	Avaliação da qualidade ambiental urbana da bacia do Ribeirão do Lipa através de indicadores, Cuiabá (MT).	Indicadores de Infraestrutura no saneamento básico e cobertura vegetal	Levantamento Bibliográfico (nenhum sistema definido)
VASILE (2011)	Avaliação da qualidade ambiental na Romênia.	50 indicadores escolhidos	Pressão-Estado-Resposta
SEIFOLLAHI (2011)	Avaliação da qualidade ambiental urbana de Teerã (Irã), com base em indicadores de sustentabilidade.	Uso do solo, Indicadores Socioeconômicos	Análise Comparativa de Indicadores

Quadro 1. Síntese dos estudos selecionados - CONTINUAÇÃO.

DAMASCENO (2012)	Análise da qualidade ambiental urbana na cidade de Uberlândia (MG) a partir de indicadores socioambientais.	Abastecimento de água, esgotamento sanitário, coleta de lixo, domicílios improvisados.	Aplicação de cartas temáticas para uso em um Sistema de Informações Geográficas – SIG (Modelo de MORATO, 2008)
PECHE (2012)	Desenvolvimento de índices de qualidade ambiental baseados em lógica difusa. Um estudo de caso.	pH, compactação, salinidade e matéria orgânica de solos.	Modelagem a partir dos princípios de lógica difusa.
MINAKI (2012)	Análise da qualidade ambiental urbana.	Ocupação e uso do solo, poluição, cobertura vegetal, densidade de edificação, espaços livres, conforto térmico.	Espacialização dos atributos ambientais por meio de cartas temáticas (metodologia proposta por NUCCI, 1998)
ASSIS (2013)	Qualidade ambiental urbana: Avaliação da área central da cidade de Ituiutaba (MG).	Uso do Solo; Atividades Potencialmente Poluidoras; Enchentes; Verticalidade das Edificações; Densidade Demográfica; Espaços Livres Públicos e Áreas Verdes.	Análises dos usos e elaboração de cartas temáticas.
RIBEIRO (2013)	Avaliação da qualidade ambiental no município de Aparecida de Goiânia (GO).	Resíduos sólidos, pavimentação asfáltica, rede de drenagem pluvial, densidade demográfica, perda de água tratada na rede de abastecimento, processos erosivos, áreas de descarte irregular de resíduos, qualidade da água, taxa de desmatamento, vegetação remanescente, implantação de parques municipais, população com acesso a água tratada, população atendida por sistema de esgotamento sanitário.	Pressão-Estado-Resposta
TEZA (2016)	Proposta de modelagem de qualidade ambiental em áreas metropolitanas, por meio de dados de sensoriamento remoto	Morfometria de bacias, declividade, evapotranspiração real, supressão da vegetação, desconforto térmico, impermeabilização e intensidade de queimada.	Pressão-Estado-Resposta

ser determinada a partir do conceito de sustentabilidade, outros apenas fizeram referência. A maioria dos trabalhos aqui apresentados partem do pressuposto que a qualidade ambiental deve ser avaliada a partir de seu aspecto antropocêntrico.

Conclusão

Analisando os conceitos de qualidade ambiental citados neste trabalho, pode-se notar que este tema não está associado a indicadores precisos e definitivos. Diversos autores utilizaram-se do método de Pressão-Estado-Resposta para definir classificar os indicadores de qualidade ambiental.

Todos os trabalhos, de alguma maneira, contribuíram para o desenvolvimento do tema, seja no modo de classificação, ou na escolha de indicadores ambientais.

Baseado nos estudos selecionados, a escolha dos indicadores varia conforme a perspectiva utilizada no conceito de qualidade ambiental. Formar um sistema de classificação e ordenação de indicadores para avaliação da qualidade ambiental, abrange a dificuldade de relacionar dados gerados em diferentes escalas e unidades.

A determinação da qualidade ambiental deve possuir critérios que permitam avaliar o grau de modificação do sistema ambiental natural. A legitimidade de um modelo que possa medir a qualidade ambiental, deve partir da

capacidade de entender, qualificar e quantificar os modos de alteração do ambiente natural.

Referências

1. Assis, S.S.; Oliveira, H.C.M. Qualidade ambiental urbana: Avaliação da Área Central da Cidade de Ituiutaba (MG). Departamento de Geografia da FCT/UNESP, 13(2), p. 26-41. Presidente Prudente, **2013**.
2. Badanhan, L.F. Indicadores e Padrões de Qualidade Ambiental na Construção de Dutos para o Transporte de Gás Natural. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, **2001**.
3. Bargas, D. C. Mapeamento e análise das áreas verdes urbanas como indicador da qualidade ambiental urbana: estudo de caso de Paulínia-SP. Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. Campinas, **2010**.
4. Braga, T. M., Freitas, A.P.G., Duarte, G.S. Índice de Sustentabilidade Urbana. I Encontro Associação Nacional de Pós Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade (Anais). Indaiatuba, **2002**.
5. Briguenti E.C. O Uso de Geoindicadores na Avaliação da Qualidade Ambiental da Bacia do Ribeirão Anhumas. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. Campinas, **2005**.
6. Camargo, C.E.S.; Amorim, M.C.C.T. Qualidade Ambiental e Adensamento Urbano na Cidade de Presidente Prudente (SP). Revista Electrónica de Geografía y Ciencias Sociales. Universidade de Barcelona. V IX, 194(46). Barcelona, **2005**.
7. CEPAL, Comissão Econômica pela América Latina e o Caribe da ONU. Indicadores de Aplicação e Cumprimento da Norma Ambiental para Ar, Água e Vegetação no Brasil. Nações Unidas. Chile, 2007. Disponível em: <<http://www.eclac.cl/publicaciones/xml/8/31998/W156.pdf>>. Acessado em: 27-08-**2013**.
8. Damasceno, L. L. B. Análise da qualidade ambiental urbana da cidade de Uberlândia (MG) a partir de indicadores socioambientais. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Geografia. Uberlândia, **2012**.
9. Dias, F. A., Gomes, L. A., Alkmim, J. K. Avaliação da Qualidade Ambiental Urbana da Bacia do Ribeirão do Lipa Através de Indicadores, Cuiabá/MT. Sociedade & Natureza, 23 (1), p. 127-147. Uberlândia, **2011**.
10. EEA, European Environmental Agency. Glossary of Environment Statistics – Environmental Terminology and Discovery Service (ETDS). EIONET, Environment Information and Observation Network. European Union, 1997. Disponível em: <http://glossary.eea.europa.eu/terminology/concept_html?term=environmental%20quality>. Acessado em: 06-05-**2015**.
11. Freitas, M.K.; Lombardo, M.A.. Índices Urbanísticos e Qualidade Ambiental em Áreas Centrais de Metrôpoles: o caso de São Paulo. Mercator – Revista de Geografia da UFC, 06 (12), p. 69-81, **2007**.
12. Guerra, A.J.T.; Cunha, S.B. (orgs.). Impactos Ambientais Urbanos no Brasil. Editora Bertrand Brasil. 8ª Ed. Rio de Janeiro, **2011**.
13. Lima, Valéria. “Do Mapa ao Modelo”: Representação da Qualidade Ambiental Urbana de Osvaldo Cruz/SP. In: Braz. Geografia em Questão, V.04, N. 01: 112-125, **2011**.
14. Machado, L.M.C.P. Qualidade ambiental: indicadores quantitativos e perceptivos. In: Indicadores Ambientais. MARTOS, Henry Lesjak; MAIA, Nilson Borlina. Indicadores Ambientais. Sorocaba: [s.n.], **1997**.
15. Mattos, S.H.V.L. Avaliação da qualidade ambiental da bacia hidrográfica do córrego do Piçarrão. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. Campinas, **2005**.
16. Merico, L.F.K. Introdução à Economia Ecológica. Editora da FURB. Blumenau, **1996**.
17. Minaki, C.; Amorim, M. C. C. T. Análise da qualidade ambiental urbana. Mercator Revista de Geografia da UFC, 11(24), p.229. Fortaleza, **2012**.
18. Morato, R.G. Análise Espacial e Desigualdade Ambiental no Município de São Paulo. Tese (doutorado), Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Departamento de Geografia. São Paulo, **2008**.
19. Mulholland, D.S. Geoquímica Aplicada à Avaliação da Qualidade de Sistemas Aquáticos da Bacia do Rio Paracatu (MG). Dissertação (Mestrado nº 256), Universidade de Brasília, Instituto de Geociências. Brasília, **2009**.
20. Nichol, J.; Wong, M.S. Modeling urban environmental quality in a tropical city. In: Landscape and Urban Planning, 73, p. 49-58, **2005**.
21. Nucci, J.C. Metodologia para Determinação da Qualidade Ambiental Urbana. Revista do Departamento de Geografia, n12, p. 209-224, **1998**.
22. OECD, Organization for Economic Co-operation and Development. Environmental Performance Reviews: A Practical Introduction. OECD. Paris, **1997**.
23. Peche R.; Rodríguez E. Development of environmental quality indexes based on fuzzy logic. A case study. Department of Chemical and Environmental Engineering, University College of Engineering of Vitoria-Gasteiz, University of the Basque Country, Ecological Indicators, 23, p. 555-565. Spain, **2012**.
24. Ribeiro, T.G. Avaliação da Qualidade Ambiental no Município de Aparecida de Goiânia. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Goiás, Instituto de Estudos Socioambientais. Goiânia, **2013**.

25. Rossato, M. V.; Lima, J. E.; Lirio, V. S. Condições econômicas e nível de qualidade ambiental no estado do Rio Grande do Sul. *Rev. Econ. Sociol. Rural*, 48(3), p. 587-604. Piracicaba, **2010**.
26. Ruino, Rui César. Avaliação da Qualidade Ambiental do Município de Tubarão (SC) Atraves do Uso de Indicadores Ambientais. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Florianópolis, **2002**.
27. SCOPE. Environmental Indicators: a systematic approach to measuring and reporting on the environment in the contexto of sustainable development. In: GOUZEE, N. & BILHARZ, S. Indicators of sustainable development for decision-making. N. Federal Plannig Office. Bruselas, **1995**.
28. Souza, J.I.B. Qualidade ambiental em cidades médias: estudo de caso da cidade de Campos dos Goytacazes. *Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego*, 3(1), p. 117-134. Campos dos Goytacazes, **2009**.
29. Teza, C.T.V. Proposta de modelagem de qualidade ambiental em áreas metropolitanas, por meio de dados de sensoriamento remoto. Tese (doutorado), Universidade de Brasília, Instituto de Geociências. Brasília, **2016**.
30. Vasile, S. Raditas, A. Mariac, K. C. Danuts, T. Mihaelas, S. The Evaluation of the Environmental Quality in Romania. *Geographica Pannonica*, V15 (2), p. 42-50. Romenia, **2011**.
31. Young, A.F. Análise Comparativa da Qualidade e Zoneamento Ambiental de Duas Microbacias Urbano – Rurais: Uma Contribuição Metodológica. Dissertação (mestrado), Universidade de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola. Campinas, **2000**.
32. ZHU, Jiulong. Modeling and Analysis of Urban Environmental Quality Evaluation: A Case Study on Xiamen City. In: *Machine Vision and Human-Machine Interface (MVHI)*, International Conference on Kaifeng. P. 76-79. China, **2010**.

R. Boaventura¹; Luciano S. Cunha¹; Sandro M. Pimenta^{1,3}

¹ Universidade de Brasília – UnB, Instituto de Geociências – IG, Campus Universitário Darcy Ribeiro ICC, Ala Central, CEP 70.910-900, Brasília, Distrito Federal, Brasil.

² Instituto Federal de Goiás – IFG, Campus Aparecida de Goiânia, Avenida Universitária Vereador Vagner da Silva Ferreira (antiga Rua Mucuri), Qd 1, Lt 1-A, Parque Itatiaia, CEP: 74968-755, Aparecida de Goiânia, Goiás, Brasil.

³ Instituto Federal de Goiás – IFG, Campus Goiânia, Rua 75, n° 46, Centro, CEP 74.055-110, Goiânia, Goiás, Brasil.

*godoiribeiro@gmail.com

Tiago G. Ribeiro^{1,2*}; Geraldo

Avaliação das Metodologias de Prensagem a Frio, *SOXHLET* e *BLIGH DYER*, na Extração do Óleo de Pinhão Manso

Juliana A. C. Bento, Maiara O. M. Silva, Nathália P. Silva,
Maria A. B. Gonçalves, Adão W. P. Evangelista,
Celso J. de Moura & Reinaldo G. Nogueira

O cultivo do pinhão manso vem despertando grande interesse para a produção de óleo e biodiesel. Assim, este trabalho teve como objetivos comparar as metodologias de prensagem a frio, Soxhlet e Bligh Dyer, para a extração do óleo do pinhão manso e avaliar a qualidade físico-química do óleo extraído. A prensagem mostrou-se um método de extração pouco eficiente, enquanto o método Soxhlet e o Bligh Dyer forneceram resultados satisfatórios. A avaliação do óleo de pinhão manso mostrou viabilidade para sua aplicação como matéria-prima na produção de biodiesel.

Palavras-chave: *jatropha curcas*; extração; óleo.

The cultivation of *Jatropha* has aroused a great interest for the production of oil and biodiesel. Thus, this study aimed to compare the methods of cold pressing, Soxhlet and Bligh Dyer for extraction of *Jatropha* oil and evaluate the physical and chemical quality of the extracted oil. The press proved to be an inefficient method of extraction, while the Soxhlet and Bligh Dyer method provided satisfactory results. Evaluation of the *Jatropha* oil showed viability for application as raw material in the production of biodiesel.

Keywords: *jatropha curcas*; extraction; oil.

Introdução

Com as mudanças climáticas mundiais, decorrentes do aquecimento global e das emissões de gases na atmosfera, faz-se necessária a busca de fontes de energia renováveis e sustentáveis¹. O pinhão-manso (*Jatropha curcas*), oleaginosa, pertencente à família das euforbiáceas, produz sementes ricas em óleo com teor que varia entre 40 e 60%, é uma planta com alto potencial para a produção de biodiesel e tem sido alvo de estudos referentes a essa produção².

A prensagem a frio é um método muito utilizado na extração de óleo de sementes, e destaca-se por ser simples, rápido, e ainda poder ser combinado com outros sistemas de extração, como os que utilizam solventes, originando um processo misto. É importante destacar que os óleos vegetais são fontes de vitaminas, pigmentos e lipídeos fosforados que são destruídos ou não aproveitados totalmente na extração com solvente orgânico², situação que pode ser evitada utilizando-se a extração por prensagem.

Dentre outros métodos de extração, o proposto por Bligh Dyer resulta em rendimento de lipídeos normalmente 15 a 30% maior ao obtido por outros métodos, visto que a metodologia permite a extração de todas as classes de lipídeos, polares e apolares³. Em processos industriais, a extração de óleo de sementes oleaginosas tem sido realizada utilizando-se o método de extração por solventes, processo que se equivale à extração com solventes no equipamento Soxhlet².

Diante do exposto, este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência das metodologias de prensagem a frio, Bligh Dyer e Soxhlet, na extração do óleo de pinhão manso, bem como avaliar a qualidade do óleo obtido.

Material e Métodos

As sementes de pinhão manso foram adquiridas junto à Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás - UFG, em Goiânia, GO, numa lavoura de pinhão manso experimental, com três anos de idade, referente à safra 2013/2014.

Para extração de óleo das sementes, utilizaram-se o método mecânico por prensagem a frio e os métodos de

extração direta feita em Soxhlet e o proposto por Bligh Dyer⁴. A extração por prensagem a frio foi realizada em uma prensa do tipo contínua, modelo ERT 40, marca Soctt tech. Cerca de 250 g de sementes foram colocadas na prensa. Terminada a extração, o óleo bruto foi centrifugado em uma centrífuga, marca Excelsa II, modelo 206 BL, FANEM, a 5000 rpm por 5 minutos.

Para a extração via Soxhlet, as sementes foram trituradas e a extração foi feita no equipamento Soxhlet (TE-044-8/50, Tecnal Equipamentos para Laboratórios), por lixiviação do óleo contido nas sementes através de seu contato com éter de petróleo por um período de quatro horas a uma temperatura de 70°C, conforme recomendação de Melhorança Filho et al.⁵. Para a quantificação do teor de óleo de sementes a frio, utilizando solventes, realizaram-se os procedimentos propostos por Bligh Dyer⁴.

O óleo extraído por prensagem foi caracterizado quanto a parâmetros físico-químicos. A acidez foi determinada pelo método da AOAC⁶, o índice de peróxido foi obtido por espectrofotometria da Federação Internacional de Laticínios modificada por Shantha e Decker⁷, o valor de peróxido ($\mu\text{g g}^{-1}$) foi determinado pela interpolação com o ajuste linear da curva de padronização construída usando o hidróxido de cumeno (σ) como padrão e para a determinação do índice de p-anisidina foi utilizado o método AOCS Cd 18-908.

Os resultados foram submetidos à análise de variância e, quando houve diferença significativa entre os métodos de extração de óleo de sementes, as diferenças entre os tratamentos foram verificadas de acordo com teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Resultados e Discussões

Os métodos de extração de óleo influenciaram significativamente o rendimento do óleo das sementes de pinhão manso. O teor de óleo extraído pelo método de Bligh Dyer (36,34%) foi o maior, sem diferir estatisticamente, no entanto, do obtido pelo método soxhlet (35,79%) (Figura 1), mas com resultados próximos aos das médias relatadas na literatura. Materiais provenientes de diferentes acessos de pinhão manso da região de Januária, MG, foram analisados

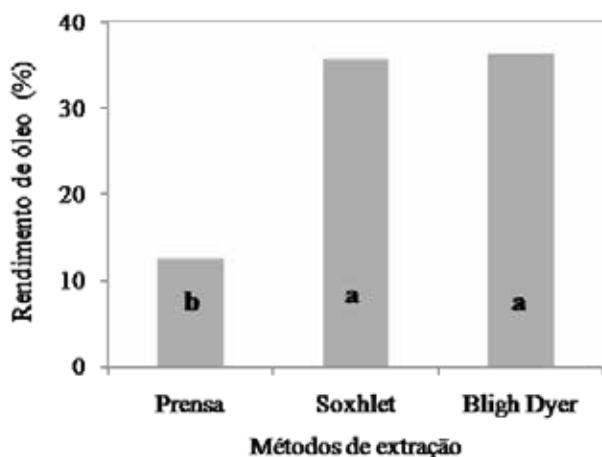


Figura 1. Rendimento de óleo de sementes de pinhão manso em função dos métodos de extração.

pela CETEC 9 e apresentaram teores médios de lipídeos extraídos pelo método soxhlet de 38,1%. Em revisão realizada com sementes de pinhão manso, provenientes de São Tomé e Príncipe e de Cabo Verde, Heller¹⁰ encontrou teores totais de óleo extraído também pelo método soxhlet com média de 34,1%.

O maior rendimento de óleo obtido pelos métodos Soxhlet e Bligh Dyer é justificado pelo fato de que por meio dessas técnicas é possível extrair todas as classes de lipídios das sementes. Contudo, estes métodos caracterizam-se por utilizar solventes de alto grau de toxicidade, tais como clorofórmio, metanol, éter de petróleo dentre outros¹¹, resultando num óleo com resíduos químicos e exigindo maiores cuidados por parte do produtor, para evitar riscos com intoxicação.

A prensagem a frio apresentou o menor rendimento de extração (Figura 1), no entanto é um método que permite a obtenção do óleo sem resíduos químicos e a torta remanescente da extração de óleo pode ser destinada à alimentação animal após desintoxicação ou como adubo orgânico em culturas perenes, aumentando a renda do

agricultor¹². A extração mecânica do óleo do pinhão manso foi avaliada por Pereira² e Ferrari¹³, sendo observados que as amêndoas de pinhão-manso apresentaram rendimentos de 12,86, 16,7% respectivamente, valores semelhantes ao encontrado neste trabalho. No entanto, este método não se mostrou eficiente, visto que a média de óleo remanescente na torta foi de $23 \pm 2\%$, um valor consideravelmente alto.

A umidade encontrada nas sementes de pinhão manso foi de 8,5%, sendo considerada recomendada para a prensagem das sementes, que deve ser inferior a 12%. É importante controlar a umidade das amostras, pois este parâmetro interfere no rendimento do processo de prensagem. A presença de água até um valor específico é necessária, pois durante a prensagem o óleo removido deixa espaços vazios na torta. As moléculas de água presentes na matriz preenchem este espaço, favorecendo a remoção do óleo. Caso a umidade seja baixa, parte do óleo fica retida nos poros, reduzindo o rendimento da extração e para valores elevados de umidade, a água se mistura ao óleo e proteína dificultando a etapa de extração e purificação¹⁴.

O índice de acidez encontrado no óleo de sementes de pinhão manso foi de 4,82 mg KOH/g. Este valor é considerado alto pela Agência Nacional de Petróleo que estabelece que o óleo e biodiesel devem possuir índice de acidez inferior a 0,8 mg KOH/g, uma vez que alta acidez possui ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor, afetando a sua operação. Entretanto, para reduzir o valor desse índice, uma das técnicas utilizadas e regularizada pela Agência Nacional de Petróleo consiste em, após extrair o óleo, utilizar o processo de neutralização, adicionando-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio 18% ao óleo.

O valor de p-Anisidina encontrado no óleo extraído por prensagem foi de 5,7, e o índice de peróxido não foi detectado. Estes resultados justificam-se pelo fato de que, no processo de oxidação, o índice de peróxidos atinge um valor máximo e, em seguida, declina, ocasionando a formação de hidro-peróxidos que se decompõem rapidamente, dando origem a produtos de oxidação secundária que podem ser determinados pelo Índice de P-Anisidina (IA), que estima o nível de aldeído, principalmente, o 2-alquenal, enquanto que o valor do índice de peróxido é a medida dos produtos

da oxidação primária do óleo. Valores altos de p-Anisidina caracterizam um óleo muito oxidado, ou seja, óleos em fase final de oxidação, pois com a diminuição dos peróxidos, que são transformados em produtos secundários, maiores são os valores de p-Anisidina¹⁵. O índice de p-Anisidina de 5,7 foi relativamente alto, porém dentro das especificações de qualidade do óleo para produção de biodiesel.

Conclusões

Dentre os métodos de extração estudados, a prensagem se mostrou como um método de extração pouco eficiente, enquanto que os métodos, de extração com solvente, de Bligh Dyer e o de Soxhlet forneceram resultados satisfatórios, de 36,34 e 35,79%, respectivamente, sendo estes recomendados para extração de óleo de sementes de pinhão manso. O óleo de pinhão manso apresentou qualidade satisfatória, no diz respeito à acidez e ao nível de oxidação, o que viabiliza a sua aplicação como matéria-prima na produção de biodiesel.

Referências

1. Openshaw, K. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. *Biomass and Bioenergy*, v.19, p.1-15, **2000**.
2. Pereira, C.S. S.; Coelho, G. L. V.; Mendes, M. F. Avaliação de diferentes tecnologias na extração do óleo do pinhão manso. (*Jatropha curcas* L.). *Revista de Ciência da Vida*, v.31, p., **2011**.
3. Brum, A.A.S.; Arruda, L. F.; Regitano-d'Arce, M. A. B. Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. *Química Nova*, v.32, p.849-854, **2009**.
4. Bligh, E.G. and Dyer, W.J. A rapid method for total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37:911-917, **1959**.
5. Melhorança Filho, A. L.; Pereira, M. R. R.; Silva, J. I. C. Potencialidade energética em extratores e tempos de extração do óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) em soxhletter. *Bioscience Journal*, v.26, p.226-230, **2010**.
6. AOAC (Association Official Analytical Chemistry). Official methods of analysis. 16th ed. Arlington, Vol.2, p.99, **1997**.
7. Shantha, N.C.; Decker, E.A. Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids. *Journal of AOAC International*, v.77, p.421-424, **1994**.
8. AOCS. American Oil Chemists' Society. Official methods and recommended practices of the American Chemists' Society. 3rd ed. Champaign: A.O.C.S., **1989**.
9. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Programa Energia: produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Belo Horizonte: CETECMG, **1983**. 152p.
10. Heller, J. Physical nut (*Jatropha curcas* L.): promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. Rome: International Plant Genetic Resources Institute, **1996**. 66p.
11. Gusso, A.P.; Mattanna, P.; Pellegrini, L. G.; Cassanego, D. B.; Richards, N. S. P. S.; Ribeiro, A. S. Comparação de diferentes métodos analíticos para quantificação de lipídios em creme de ricota. *Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*, v.67, p. 51-55, **2012**.
12. Ferrari, R. A.; Casarini, M. B.; Marques, D. A.; Siqueira, W. J. Avaliação da composição química e de constituinte tóxico em acessos de pinhão-manso de diferentes origens. *Brazilian Journal Food Technology*, v.12, p.309-314, **2009**.
13. Rodrigues, N.S.; Pereira, L.C.; Carvalho, M.S.R.; Pereira, L.C.; Vieira, J.S.C. Controle de qualidade e obtenção do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) por meio da extração mecânica. In: Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 5, 2012, Canoas. Resumos. Canoas: **2012**.
14. Silva, N. K.; Mansano, M.; Nogueira, R. I.; Freitas, S. P. Obtenção e caracterização de óleo de semente de romã (*Punica granatum*) por prensagem a frio. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012, Búzios, RJ. Anais. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Química, **2012**. p. 9989-9995.
15. Carapinha, P.G. Utilização do azeite na fritura de alimentos. **2012**. 54f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) - Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.

Juliana A. C. Bento, Maiara O. M. Silva, Nathália P. Silva, Maria A. B. Gonçalves*, Adão W. P. Evangelista, Celso J. de Moura & Reinaldo G. Nogueira

Universidade Federal de Goiás, CEP 74690-900, Goiânia, GO, Brasil.

* assima.bittar@gmail.com

Caracterização Físico-Química e Análise Sensorial de Presuntos com Redução no Teor de Sódio

Júlie E. S. Carneiro, Leonardo M. Calixto, Murillo S. M. Monteiro,
Tatianne F. de Oliveira & Michelly F. M. Martin

O efeito da substituição do cloreto de sódio por cloreto de potássio sobre a qualidade de presuntos reestruturados foi investigado nas influências nas características físico-químicas e sensoriais do produto. Para produção do presunto, usou-se pernil desossado sem gordura superficial. Foram preparadas 4 formulações de presunto (F1, F2 e F3 reduziu-se, respectivamente, 15%, 30% e 45%) no qual foram submetidos ao processo de cura seca. Com 45% de substituição, aumentou-se o teor de cinzas e carboidratos. Observou-se que ao aumentar a concentração do cloreto de sódio, houve redução do pH e capacidade de retenção de água.

Palavras-chave. *presunto; cloreto de potássio; cloreto de sódio.*

The effect of the replacement of sodium chloride by potassium chloride on restructured hams quality was investigated in influences on the physical-chemical and sensorial characteristics of the product. For the production of ham, boned shank with no surface fat was used. Four formulations of ham (F1, F2 and F3 reduced, respectively, 15%, 30% and 45%) were prepared in which they were subjected to the dry curing process. With 45% replacement the content of ashes and carbohydrates was increased. It was observed that by increasing the concentration of sodium chloride there was a reduction of pH and water retention capacity.

Keyword. *ham; potassium chloride; sodium chloride.*

Introdução

As carnes são alimentos perecíveis e apresentam vida de prateleira curta em função das condições de armazenamento. Desde a antiguidade, o homem sempre buscou preservar as características e a qualidade destas, com o desenvolvimento e a conservação da espécie contribuíram para o surgimento de processos e tecnologias de transformação, inicialmente, eram bastantes rudimentares, porém foram os precursores para os altos padrões tecnológicos da atualidade para preservar o alimento. A fabricação de produtos cárneos cozidos é uma das tecnologias que visa aumentar a vida de prateleira das carnes e diversificar a oferta de derivados, como presunto, apesuntados, salchicha dentre outros¹.

Ao mesmo tempo que as tecnologias vieram para melhorar a qualidade de vida do ser humano, também trouxeram várias consequências negativas. Uma das consequências ruins ao ser humano é alta ingestão do sódio que pode acarretar sérias doenças, tais como a hipertensão e insuficiência cardíaca, insuficiência renal dentre outras. Calculou-se que, só nos EUA, os benefícios de saúde potenciais de uma redução de 3g/dia de sal iria reduzir o número de mortes em casos de 44-92.000 e economizar cerca de US\$ 10 bilhões. Da mesma forma, estima-se que reduzindo a quantidade de sal ingerido a 6 g/dia seriam impedidas 17.500 mortes por ano no Reino Unido². Da mesma forma, estima-se que a redução da quantidade de sal ingerida a 6 g / dia impediria 17.500 mortes por ano no Reino Unido³. Por estas razões, os órgãos internacionais estabeleceram metas para uma redução no consumo de sódio até 2g/dia.

Estima-se que cerca de 70 % do sódio consumido pelo homem é representado pelos produtos industrializados, tais como carnes processadas (18%), pão e pastel (13%), produtos lácteos (12%), molhos e prontos (11%), e fast foods (16%)^{4,5}. E 30 % representam a quantidade de sódio por parte dos consumidores em casa. A redução do cloreto de sódio nos produtos cárneos representa cerca de 1/4 da ingestão total de sódio. A redução deste é uma alternativa para a minimização de doenças, consequentemente, melhorar a qualidade de vida dos indivíduos^{1,3,6}.

O cloreto de sódio é adicionado nos produtos cárneos para aumentar a vida de prateleira e palatabilidade, devido à sua importância na formulação deste, sua redução pode afetar de forma negativa sua qualidade geral. Quando se trata de qualidade sensorial, cloreto de sódio contribui para a salinidade e o sabor global, ao mesmo tempo, a supressão da amargura. Assim, o desenvolvimento de produtos com redução de sódio palatáveis é importante, a fim de orientar os consumidores para escolhas alimentares mais saudáveis. A substituição parcial do NaCl por KCl tem mostrado ser uma das melhores alternativas para a redução do teor de sódio. Estudos têm mostrado que KCl induz um gosto amargo em concentrações elevadas, em lombos curado a seco, salchicha fermentado e do presunto cozido. Esses resultados mostram que o nível máximo de substituição de KCl pode variar entre diferentes tipos de produto^{7,8}.

A necessidade de desenvolvimento de produtos com redução no teor de sódio devido à crescente conscientização do consumidor com relação ao consumo de alimentos mais saudáveis, assim como a demanda da indústria por produtos que ao mesmo tempo que tenham reduzido teor de sódio apresentem características físico-químicas e sensoriais às quais o consumidor já está habituado, justificam este estudo.

Portanto, o objetivo deste estudo foi elaborar um presunto com o menor teor de sódio possível em relação aos produzidos no Brasil e investigar as influências da substituição do cloreto de sódio nas características físico-químicas e sensoriais do produto.

Metodologia

PROCESSAMENTO DE PRESUNTO

Para cada uma das três repetições, pernil de porco desossado e sem gordura, foram comprados em comércio local (Goiânia, Goiás, Brasil). Foram preparadas 4 formulações de presunto (Tabela 1) em 3 lotes distintos. Na fórmula controle (C), não houve redução no teor de sódio por cloreto de potássio. Porém, nas formulações F1, F2 e F3, reduziu-se, respectivamente, 15 %, 30 % e 45 %.

Os pedaços cárneos foram submetidos ao processo de

cura seca, com a adição dos ingredientes na superfície por fricção. Em seguida, foi acondicionada sob refrigeração a 277 K por 2,5 dias em sacos plásticos de polietileno de baixa densidade. Após este período, os pedaços cárneos foram enformados (fôrma de inox), prensadas e, submetidos à cocção a 353 K por 80 minutos. Em seguida, foram refrigerados a 277 K por 24 horas. Após este período, foram desenformados, acondicionados em sacos de polietileno de baixa densidade e mantidos sob refrigeração a 277 K até a realização das análises. Todas as análises foram realizadas

Tabela 1. Formulação dos presuntos

Ingrediente	Controle (C)	F1	F2	F3
Pernil (%)	100	100	100	100
Sal (%)	2	1,7	1,4	1,1
Cloreto de Potássio (%)	-	0,3	0,6	0,9

*A quantidade de conservante, estabilizante e antioxidante foram adicionado de acordo com a Resolução- RDC- nº 28, de fevereiro de 2001, normativa Brasileira.

em triplicata.

ANÁLISES QUÍMICAS

O teor de umidade foi determinado em estufa a vácuo (Tecnal, TE-395, Piracicaba, Brasil); o nitrogênio total com o método micro-Kjeldahl, em destilador de nitrogênio (Tecnal, TE-0363, Piracicaba, Brasil); os lipídeos em aparelho de Soxhlet (Tecnal, TE-044, Piracicaba, Brasil); as cinzas por incineração em mufla (EDG, Forno Economic, São Carlos, Brasil). Foram realizadas segundo as metodologias recomendadas pela AOAC (2012)⁹. O pH das amostras foi aferido utilizando-se potenciômetro (Hanna Instruments HI-9224). O teor de sódio foi determinado por fotometria de chama (Corning 400) conforme AOAC (2005)¹⁰.

ATIVIDADE DE ÁGUA

A atividade de água foi medida à temperatura ambiente (298 K ± 1) usando um medidor de atividade de água Aqualab (Aqualab CX-2, Decagon Devices Inc., Pullman,

WA).

CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA (CRA)

A mensuração da capacidade de retenção de água foi realizada nos presuntos após 24 horas de armazenamento a 278 K, empregando-se a metodologia descrita por Houfmann et al., (1982) na qual amostras de $0,3 \pm 0,005$ foram pesadas em papel filtro nº 2 (100 x 100 mm) e posteriormente prensadas ($35 \text{ kg} \pm \text{cm}^2$) entre duas placas de vidro durante 5 min., utilizando-se prensa manual hidráulica.

Decorrido o tempo, o conjunto foi desmontado e mediram-se as áreas das manchas deixadas pelo presunto

$$CRA = \frac{A_1}{A_2} \times 100\% \quad 01$$

e pela água exsudada. A capacidade de retenção de água foi calculada utilizando-se a equação 01, em que, CRA representa a capacidade de retenção de água, A1 a área da mancha deixada pela amostra e A2 a mancha deixada pela água exsudada da amostra^{11,12}.

ANÁLISE DE COR

As determinações dos parâmetros instrumentais de cor (L^* , a^* e b^*) foram realizadas em colorímetro (Color Quest II, Hunter Lab Reston, Canadá), segundo método descrito por Paucar-Menacho et al. (2008)¹³. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

ANÁLISE MICROBIOLÓGICAS

Contagem de Coliformes totais e termotolerantes a 318 K, Clostrídios sulfito redutores a 319 K, assim como a pesquisa de presença de Salmonella sp. foram realizadas de acordo com metodologia descrita pela American Public Health Association (APHA, 2001)¹⁴.

ANÁLISE SENSORIAL

A análise sensorial dos presuntos foi realizada por 83 provadores não treinados pela Escola de Agronomia UFG, Goiânia, Goiás, Brasil. Foi realizado um teste de aceitação em escada hedônica de nove pontos (9 - gostei muitíssimo, 5 - indiferente, 1 - desgostei muitíssimo), avaliando os atributos cor, aparência, sabor e textura, das amostras padrão e com 15%, 30% e 45% de substituição do cloreto de sódio por cloreto de potássio.

ANÁLISE ESTATÍSTICA

O processamento e os dados instrumentais foram analisados utilizando o procedimento PROC MIXED da SAS (SAS Inst. Inc., Cary, NC). O modelo incluiu tanto os efeitos fixos (nível de cloreto de sódio, nível de cloreto de potássio) como aleatórios (replicação de processamento). O modelo para análise de dados sensoriais do consumidor incluiu adicionalmente o efeito aleatório do painelista. As médias de mínimos quadrados foram calculadas para o efeito principal da formulação e as médias foram separadas usando a opção de probabilidade de diferença com um ajuste de Tukey HSD quando os respectivos testes F foram significativos ($p \leq 0,05$).

Resultados e Discussão

ANÁLISE CENTESIMAL

Na Tabela 2, observa-se que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre as formulações no teor de proteína. Pietrasik e Gaudette (2014)⁷ obtiveram em seus

estudos média de cerca 20.44% de teor de proteína ao substituir o cloreto de sódio por cloreto de potássio no desenvolvimento de presunto. O teor de proteína para o presunto é em média 22%. Costa-Corredor et al. (2009)¹⁵ obtiveram cerca de 22.47%. Os resultados obtidos neste estudo estão condizentes com os relatados na literatura. E são superiores ao valores encontrados Thomas et al. (2008)¹⁶ que encontraram média de 18,6%.

Em relação ao teor de lipídios, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre as formulações. Os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos por Aaslyng et al. (2014)³ no qual fizeram substituição de 2.5% e de 1.5% do cloreto de sódio por cloreto de potássio, apresentando respectivamente os seguintes valores, 2.23%, 2.84%, e para o controle 3.37%. Porém, os resultados obtidos neste estudo se diferiram dos obtidos por Pietrasik e Gaudette (2014)⁷ que substituíram o cloreto de sódio em distintas proporções de sal sucadêmico (OF45, OF60, SP), obtiveram em média 1.68% do teor lipídico. A diferença discrepante dos resultados obtidos neste estudo em relação aos da literatura podem ser explicados pelo seguinte fato, o teor de lipídios depende da espécie, idade, raça, sexo, nutrição, localização anatômica, qualidade da matéria-prima dentre outros fatores. Os autores Aaslyng et al. (2014)³ usaram lombo de porco e Pietrasik e Gaudette (2014)⁷ usaram músculo semimembranoso e adutor, neste foi usado pernil dessorado sem gordura. Observa-se também que houve uma variação no teor lipídico entre as formulações em estudo, variando de 3.06 a 1.93%. Isto

Tabela 2. Propriedades químicas dos presuntos P (Padrão), F1 (15% de substituição), F2 (30% de substituição) e F3 (45% de substituição).

Formulação	Proteínas (% /100 g)	Lipídios (% /100 g)	Cinzas (% /100 g)	Carboidratos (% /100 g)	Sódio (mg / 100 g)
C (Controle)	22,27a ± 0,77	3,06a ± 0,32	2,75a ± 0,10	0,31a ± 0,03	664,51a ± 3,06
F1 (15%)	22,35a ± 0,24	2,56a ± 0,02	2,89ab ± 0,07	0,36a ± 0,02	589,62b ± 2,69
F2 (30%)	22,76a ± 1,76	2,61a ± 0,25	3,17ab ± 0,23	0,31a ± 0,02	474,45c ± 0,00
F3 (45%)	21,59a ± 0,62	1,93a ± 0,09	3,30b ± 0,22	0,70b ± 0,05	359,16d ± 2,81

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não apresentaram diferença estatística significativa no Teste de F, a 5%. Valores expressos em média seguidas pelo desvio padrão.

provavelmente, se deve ao tipo de processo empregado no desenvolvimento do presunto em estudo, pois não foi realizada a etapa de tombamento em tumbler, pois esta tem por objetivo em uniformizar o pedaço cárneo com os ingredientes.

No atributo cinzas (Tabela 1), observa-se que não houve diferença significativa ($p > 0.05$) entre a formulação Controle e F1, porém diferiram significativamente das formulações F2 e F3, provavelmente isto pode ter sido ocasionado pelo aumento da concentração do cloreto de potássio e redução do cloreto de sódio. Os valores encontrados neste estudo foram próximo dos valores relatados na literatura por Abreu (2011). Horita et al. (2011)¹⁷ fizeram a substituição parcial do cloreto de sódio por cálcio de magnésio, obtiveram teor de cinzas médio cerca de 4.02%.

O teor de carboidratos (Tabela 2) nas formulações controle, F1 e F2 não diferiram estatisticamente entre si ($p > 0.05$). Porém, diferiram-se estatisticamente da formulação F3. De acordo com a USDA (2013)¹⁸, o teor médio de carboidratos deve ser de 0.69% em presuntos cozidos, a formulação F3 foi a única que apresentou tal valor, enquanto as demais formulações ficaram abaixo do proposto pela USDA¹⁸.

TEOR DE SÓDIO

Na Tabela 2 observa-se que houve diferença estatística ($p < 0.05$) no teor de Sódio nas formulações. Conforme aumentou-se a concentração do cloreto de potássio e reduziu-se a concentração de cloreto de sódio, houve redução no teor de sódio presente nas formulações F1, F2 e F3 respectivamente, 11.31%, 28.50% e 45.95% em relação ao controle. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Costa-Corredor et al. (2009), Aaslyng et al. (2014)³, Pietrasik e Gaudete (2014)⁷, Greiff et al. (2015)⁸ e Pietrasik et al (2016)¹⁹ que obtiveram respectivamente, 8.36, 34.6%, 27.19% e 55%. Os valores encontrados neste estudo estão semelhante aos dos autores mencionados, mas se deve ressaltar que as condições impostas neste foram distintas aos citados. Porém, os autores perceberam que à medida que se reduziu o cloreto de sódio, aumentou-se cloreto de potássio.

Segundo Desmond (2006)²⁰ a redução do cloreto de sódio pode afetar diversas propriedades do presunto, uma vez que este é um ingrediente essencial em produtos cárneos. Influenciando o sabor, atividade de água, e consequentemente a vida de prateleira desses produtos. Além disto, uma das principais funções do sal em produtos cárneos é a solubilização das proteínas miofibrilares, isso ativa tais proteínas aumentando a hidratação e a capacidade de ligação com a água, melhorando, assim, a textura.

PH E ACIDEZ TITULÁVEL

Observa-se (Tabela 3) que o pH da formulação controle apresentou diferença estatística significativa ($p < 0.05$) em relação aos demais tratamentos com cerca de 3.28%. Estes resultados são similares aos obtidos por Horita et al. (2011)¹⁷, Aaslyng et al. (2014)³, Pietrasik e Gaudette (2014)⁷, Greiff et al. (2015)⁸ e Pietrasik et al. (2016)¹⁹ que apresentaram respectivamente, 6.29, 6.13, 6.29, 6.15 e 6.26. Estes valores de pH são semelhantes aos valores de pH típico do presunto Norueguês (GEJAUTG-ENG et al., 2010)²¹. Observa-se também que conforme se aumentou a concentração do cloreto de potássio e reduziu-se o cloreto de sódio, o pH aumentou-se. Os autores Puolanne et al.

Tabela 3. Parâmetros químicos dos presuntos P (Padrão), F1 (15% de substituição), F2 (30% de substituição) e F3 (45% de substituição).

Formulação	pH	Acidez (%)
C (Controle)	6.13a ± 0.05	0.72ab ± 0.04
F1 (15%)	6.30b ± 0.01	0.65a ± 0.01
F2 (30%)	6.33b ± 0.01	0.66ab ± 0.04
F3 (45%)	6.27b ± 0.04	0.73b ± 0.03

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não apresentaram diferença estatística significativa no Teste de F, a 5%. Valores expressos em média seguidas pelo desvio padrão.

(2001), Gjerlaug-Enger et al. (2010)²¹, Greiff et al. (2015)⁸ confirmaram isto também em seus estudos.

Para acidez, observa-se (Tabela 3) que a formulação F2 diferiu estatisticamente ($p < 0,05$) do Controle, F1 e F3 cerca de 12.02%. Estes resultados são inferiores aos apresentados por Thomas, Anjaneyulu e Kondaiah (2008)¹⁶ em seus estudos com o desenvolvimento de salsichas de porco com carne e a gordura quente, obtiveram acidez média de 1.25.

ANÁLISE DE COR

As formulação Controle (C) e F3 apresentaram coloração amarelada e enquanto as formulações F1 e F2 apresentaram coloração avermelhada. Porém, estatisticamente, não houve efeito da substituição do sal nos parâmetros instrumentais de cor (Tabela 3) analisados. Estes resultado estão de acordo com os de vários autores. Horita et al. (2011)¹⁷ relataram nenhum efeito na substituição de 50% do NaCl por KCl nos valores de L*, a* e b* no estudo da mortadela.

Conforme houve aumento na concentração de KCl, houve aumento na luminosidade. Crehan, Troy, e Buckley (2000)²³ reduziu a concentração de NaCl de 2.5% para 1.5% em salsichas cozidas e não encontraram alterações nos valores de L*. Já Greiff et al. (2015)⁸ encontraram valores distintos neste atributo em comparação com os valores obtidos neste estudo, quando substituíram o cloreto de sódio por cloreto de potássio em 14, 25, 35, 46 e 57%, observaram que a redução do sal teve forte influência na tonalidade da cor.

Houve mudança na luminosidade, em função do teor de sal reduzido, com 25%, apresentou maior luminosidade, nos demais tratamentos houve redução do atributo. Provavelmente isso pode ser explicado porque os autores Greiff et al. (2015)⁸ embalaram os presuntos em atmosfera modificada, isto influenciou na coloração, pois os produtos em estudos foram acondicionados em sacos de polietileno de baixa densidade sem modificação da atmosfera. Porém, Aaslyng et al. (2014)³ mencionam que a cor dos produtos curados é menos afetado pela pressão, em comparação com produtos de carne crua. Resistência do pigmento nitrosilmioglobina a oxidação

Tabela 4. Efeito de cor dos presuntos P (Padrão), F1 (15% de substituição), F2 (30% de substituição) e F3 (45% de substituição).

Formulação	L*	a*	b*
C (Controle)	62.07a ± 2.62	5.43a ± 0.92	5.79a ± 0.25
F1 (15%)	52.84a ± 2.48	6.75a ± 0.65	3.8a ± 0.36
F2 (30%)	58.65a ± 4.06	5.49a ± 0.69	3.83a ± 0.89
F3 (45%)	59.02a ± 0.19	3.8a ± 1.35	4.13a ± 0.89

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não apresentaram diferença estatística significante no Teste de F, a 5%. Valores expressos em média seguidas pelo desvio padrão.

é provavelmente a razão para a estabilidade de cor de produtos de charcutaria³.

UMIDADE

O teor de umidade (Tabela 5) das formulações não apresentaram diferenças significativas entre si ($p < 0.05$). Porém, observou-se que com a redução da concentração do cloreto (F3) de sódio houve aumento da umidade. Os valores reportados neste trabalho estão em conformidade com os estudos de Aaslyng et al. (2014)³, Everts et al. (2010)²⁴, que obtiveram respectivamente 73.96% e 74.77% do teor médio de umidade em presuntos sem a substituição do cloreto de sódio. Pietrasik e Gaudette (2014)⁷ produziram presuntos substituindo 30% do cloreto de sódio e obtiveram umidade em torno de 74.4%. Greiff et al. (2015)⁸ perceberam que quanto maior a percentagem de substituição do cloreto de

Tabela 5. Parâmetros químicos dos presuntos P (Padrão), F1 (15% de substituição), F2 (30% de substituição) e F3 (45% de substituição).

Formulação	Umidade (%)	Aw	CRA (%)
P (Padrão)	71.60a ± 1.28	0.974a ± 0.005	96.00a ± 1.52
F1 (15%)	71.84a ± 1.20	0.973a ± 0.001	88.06a ± 5.03
F2 (30%)	71.15a ± 1.50	0.973a ± 0.004	87.94a ± 4.11
F3 (45%)	72.48a ± 0.26	0.980a ± 0.001	75.84b ± 1.17

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não apresentaram diferença estatística significante no Teste de F, a 5%. Valores expressos em média seguidas pelo desvio padrão.

potássio mais elevada foi a umidade. O tratamento Controle apresentou teor de umidade de 74.50% enquanto com 57% de substituição foi de 75.40%.

Armenteros et al. (2012)¹, em seus estudos, substituíram o cloreto de sódio por cloreto de potássio e cloreto de magnésio (I controle (NaCl (100%)); II: NaCl (50%) e KCl (50%) ; III : NaCl (55%), KCl (25%) e CaCl₂ (15%) e MgCl₂ realizaram a evolução da umidade ao longo do período de armazenamento por 270 dias e observou-se que houve uma diminuição significativa do teor de umidade. Isso pode ser explicado ao longo do período de estocagem o sal penetra no pedaço cárneo, reduzindo, assim, o teor de umidade presente. Inicialmente, apresentou-se cerca de 70.17% e no final da estocagem, com 52.47%.

ATIVIDADE DE ÁGUA (AW)

Para a atividade de água (Tabela 5), não houve diferença significativa entre os tratamentos ($p > 0.05$), quando ao fazer a substituição do cloreto de sódio por cloreto de potássio. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Pietresaki e Gaudette (2014)⁷ em torno de 0.979 e Greiff et al. (2015)⁸ obtiveram 0.965. Mossel e Corry (1995)²⁵ relatam que tais níveis de aw em presuntos cozidos proporciona a deterioração de microrganismos patogênicos indesejáveis nestes tipos de alimentos.

ANÁLISE DE COR

Observa-se, na Tabela 5, que a Capacidade de Retenção de Água (CRA) da formulação F3 se diferiu estatisticamente ($p < 0.05$) das outras formulações (Padrão, F1 e F2). Como esperado, observou-se uma diminuição da CRA nas formulações, conforme aumentou-se a concentração do cloreto de potássio e reduziu-se o cloreto de sódio. Os resultados apresentados neste estudo estão em conformidade com Greif et al. (2015) que observaram isso também em suas pesquisas, nas quais o teor de sal foi reduzido em 60% (NaK40) e (NaK20) (em base molar), correspondente a um teor de sal cerca de 1.73% e 1.38%, respectivamente. Ramírez et al. (2002)²⁶, em seus estudos, confirmaram isto ao avaliarem a capacidade de retenção de água em presuntos cozidos formulados com 0, 1% e 2% de cloreto de sódio,

verificaram que, à medida que se reduz o teor de cloreto de sódio na formulação, ocorre uma diminuição na capacidade de retenção de água. Provavelmente, a redução da CRA ocorreu devido à menor capacidade de extração de proteínas miofibrilares do cloreto de potássio comparado ao cloreto de sódio. Albarracín e Sánchez (2011)²⁷ explicaram que o aumento da CRA em carne é resultante do aumento do teor de sal, é devido aos ânion preferencialmente se ligam nas moléculas da proteína. Ham (1972)²⁸ descobriu que o cloreto de sódio aumenta a capacidade de retenção da água ligada na carne.

ANÁLISE SENSORIAL

Não houve diferenças significativas ($p > 0.05$) na substituição do cloreto de sódio por cloreto de potássio entre todas as formulações quanto à aparência, textura, sabor e odor (Tabela 6). O sabor é considerado um atributo crucial para as formulações de presuntos, observa-se que, nas concentrações 45% e 30% de cloreto de potássio, houve rejeição por parte dos provadores. Horita et al. (2011)¹⁷ e Pietresaki et al. (2016)¹⁹ obtiveram resultados semelhantes neste atributo, com média de 6 e 6,21, respectivamente. Totosaus et al. (2004)²⁹ realizaram substituição parcial do cloreto de sódio por CaCl₂ em produtos emulsionados usando k-carragena e não encontraram diferenças sensoriais em comparação com a amostra controle. Horita et al. (2011)¹⁷ e Guàrdia et al. (2006)³⁰ constataram que houve diferenças perceptíveis para o atributo sabor, afirmam que a rejeição pode ter sido causada pelo sabor amargo conferido pelo cloreto de potássio ao produto.

O cloreto de potássio é o substituto mais utilizado na preparação de produtos à base de carne de baixo teor de sódio, mas, como observado no presente estudo, dependendo do nível de substituição, que resulta em rejeição sensorial porque produz um sabor amargo e metálico^{31,32}. No estudo de Guàrdia et al. (2006)³⁰, um gosto amargo foi detectado em embutidos fermentados contendo cloreto de sódio substituído por KCl, que foi aceito a uma substituição de 40%. De acordo com relatórios anteriores, o sabor amargo foi o atributo mais perceptível em produtos cárneos fermentados com substituição parcial do NaCl por KCl^{33,34}. O painel de provadores treinados no estudo

Tabela 6. Atributos sensoriais dos presuntos P (Padrão), F1 (15% de substituição), F2 (30% de substituição) e F3 (45% de substituição).

Formulação	Sabor	Textura	Aparência	Odor
C (Controle)	6.78a ± 1.91	6.48a ± 1.71	6.89a ± 1.49	6.42a ± 1.63
F1 (15%)	7.08a ± 1.66	6.82a ± 1.50	6.96a ± 1.66	6.49a ± 1.91
F2 (30%)	6.64a ± 1.94	6.80a ± 1.65	6.64a ± 1.95	6.19a ± 1.85
F3 (45%)	6.59a ± 1.80	6.69a ± 1.70	6.73a ± 1.69	6.34a ± 1.64

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não apresentaram diferença estatística significante no Teste de F, a 5%. Valores expressos em média seguidas pelo desvio padrão.

de Zanardi et al. (2010)³⁴, também detectada uma diminuição do sabor salgado e uma cor mais clara em amostras de salame baixo teor de sódio, resultando em menor aceitabilidade global em comparação com o controle.

Em relação à textura, as formulações F1 e F2 foram as que tiveram maior aceitação, pois com 15% e 30% substituição não altera a textura perceptivelmente ao consumidor. Horita et al. (2011)¹⁷ e Prietraski et al. (2016)¹⁹ observaram que a substituição do cloreto de sódio por cloreto de potássio não afetou o atributo textura. Isto provavelmente deve ter ocorrido pois o cloreto de potássio e cloreto de sódio têm a mesma propriedade de solubilização das proteínas miofibrilares, isto ativa tais proteínas aumentando, assim, a hidratação e a capacidade de ligação com a água, melhorando assim a textura²⁰.

Para o atributo aparência, as formulações F1 e Controle tiveram maior aceitação. Pietrasik e Gaudette (2014)⁷

avaliaram o impacto da substituição do cloreto de sódio por cloreto de potássio, e intensificador de sabor sobre as características de processamento e aceitação pelo consumidor de presunto cozido reestruturado. E relatam que quanto maior for a concentração de KCl maior será a luminosidade, ou seja, em concentrações o KCl afeta a aparência do produto, isto foi observado neste estudo.

ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

Na Tabela 7, observam-se os resultados das contagens de coliformes a 45 °C, *Staphylococcus coagulase* positiva, *Clostridium sulfito* redutores e pesquisa de *Salmonella* para as quatro formulações de presunto produzidas. Todas as contagens foram abaixo dos limites aceitáveis para alimentos pronto para serem consumidos e estão abaixo dos valores estabelecidos pela RDC 12 (BRASIL,2001)³⁵. Dessa forma, ficam evidenciadas

Tabela 7. Avaliação microbiológica dos presuntos P, F1, F2 e F P (Padrão), F1 (15% de substituição), F2 (30% de substituição) e F3 (45% de substituição).

	Formulação				Padrões RDC 12 p/ Presunto
	P	F1	F2	F3	
Coliformes a 45°C (UFC/g)	< 100	< 100	< 100	< 100	1.0x10 ³
Estafilococos coagulase positiva (UFC/g)	< 100	< 100	< 100	< 100	3.0x10 ³
Clostrídios sulfito redutores a 46°C (UFC/g)	<100	<100	<100	<100	5.0x10 ²
Salmonella sp/25 g	Aus.	Aus.	Aus.	Aus.	Aus.

*Aus.= Ausência

as condições higiênicas e sanitárias, assim, como, as boas práticas de fabricação e manipulação adotadas no processamento dos presuntos, tornando-os aptos ao consumo humano.

Além disso, a substituição parcial de cloreto de sódio por cloreto de potássio, em até 45%, não influenciou na microbiota presunto, inicialmente. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Pietrasik e Gaudette (2014)⁷ avaliaram o impacto dos substitutos do sal e do intensificador de sabor sobre as características de processamento e aceitação do consumidor de presuntos cozidos reestruturados, não encontram influência dos substitutos do sal no crescimento dos microrganismos. Aaslyng et al. (2014)³ avaliaram a influência da redução parcial de sal por cloreto de potássio em salame, salsicha, bacon e presunto não encontrando diferenças no crescimento microbiano a não ser leveduras em bacon. De forma semelhante, Blesa et al. (2008)³⁶ também estudou o efeito da substituição parcial de cloreto de sódio por outros sais e não encontrou diferença significativa entre as formulações em relação à contagem microbiana.

Conclusão

A composição centesimal da formulação com 45% de substituição do cloreto de sódio por cloreto de potássio aumentou o teor de cinzas e carboidratos. Na avaliação microbiológica, não foi influenciada pela substituição do cloreto de sódio por cloreto de potássio. Com relação às características físico-químicas, atividade de água e cor não foram afetadas. O pH e a capacidade de retenção de água das formulações foram afetados. À medida em que se aumentou o nível de substituição do cloreto de sódio por cloreto de potássio, diminuiu-se a capacidade de água e o pH. Entretanto, tais alterações nas características não afetaram a aceitabilidade dos presuntos pelo consumidor. Portanto, a substituição parcial do cloreto de sódio por cloreto de potássio em até 45% é completamente viável em presuntos sem grande prejuízo às características físico-químicas e sensoriais do produto, tendo melhor aceitabilidade por parte do consumidor ao nível de 15% de substituição.

Referência Bibliográfica

1. Armenteros, M.; Aristoy, M.; Barat, J.; Toldrá, F. Biochemical and sensory changes in dry-cured ham salted with partial replacements of NaCl by other chloride salts. *Meat Science*, 90, 361-367, **2012**.
2. Bibbins-Domingo, G.M.; Chertow, P.G.; Coxson, A.; Moran, J.M.; Lightwood, M.J.; Pletcher, L. Projected effect of dietary salt reductions on future cardiovascular disease. *The New England Journal of Medicine*, 362, 590-599, **2010**.
3. Aaslyng, M. D.; Vestergaard, C.; Koch, A. G.; Koch, A. G. The effect of salt reduction on sensory quality and microbial growth in hotdog sausages, bacon, ham and salami. *Meat Science*, 96,1, 47-55, **2014**.
4. Ni, M.C.; Capelin, E.K.; Duford, J.L.; Webster, B.C.; Neal, S.A. Sodium content of processed foods in the United Kingdom: analysis of 44,000 foods purchased by 21,000 households. *American Journal of Clinical Nutrition*, 93, 594-600, **2010**.
5. Webster, L. Webster, E.K., Dunford, B.C. A systematic survey of the sodium contents of processed foods. *American Journal of Clinical Nutrition*, 91, 413-420, **2010**.
6. Verma, A.; Banerjee, R. Low-Sodium Meat Products: Retaining Salty Taste for Sweet Health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52, 72-84, **2012**.
7. Pietrasick, Z.; Gaudette, N. The impact of salt replacers and flavor enhancer on the processing characteristics and consumer acceptance of restructured cooked hams. *Meat Science*, 96, 1165-1170, **2014**.
8. Greiff, K.; Mathiassen, J.R.; Misimi, E.; Hersielth, M.; Ausand, I.G. Gradual reduction in Sodium Content in Cooked ham, with corresponding change in Sensorial Properties Measured by Sensory Evaluation and a Multimodal Machine Vision System. *POLS ONE*, 1-15, **2015**.
9. AOAC . Association of Official Analytical Chemists. *Official Methods of Analysis*. 19. ed. Washington, D.C.: AOAC, **2012**.
10. AOAC. Association of Analytical Communities. AOAC official method. Sodium and potassium in seafood. Flame photometric method. *Official Methods of Analysis*. 969.23. AOAC, **2005**.
11. Grau, R. *Fleisch und Fleischwaren*. Verlag A.W. Hayn's Erben, ed. 1, **1972**.
12. Hoffmann, K.; Hamm, R (1992) Neues über die Bestimmung der Wasserbindung des Fleisches mit Hilfe der Filterpapierpressmethode. *Fleischwirtschaft*, 62, 1, 87-94.
13. Paucar-Menacho, L. M.; Silva, L. H., Barretto, P. A. A., Mazal, G.; Fakhouri, F. M., Steel, C. J., & Collares-Queiroz, F. P. Development of functional fresh pasta with the addition of soy protein isolate and polydextrose using paprika as a dye. *Food Science and Technology*, 28, 4, **2008**.

14. American Public Health Association. Compendium of Methods for the Microbiological Examination of foods. APHA, 4.ed., **2011**.
15. Costa-Corredo. R.; Bergamin, W. F.; Cipolli, K. M. V. A. B.; Silveira, E. T. F.; Felício, P. E. Sensory profile and acceptance of raw hams produced by traditional methods and accelerated. *Food Science and Technology*, 27 (1), 170-176, **2007**.
16. Thomas, R.; Anjaneyulu, A.S.R; Kondaiah, N. Effect of hot-boned pork on the quality of hurdle treated porl sausages during ambiente temperature (37± 1°C) storage. *Food Chemistry*, 107, 804-812, **2008**.
17. Horita, C. N.; Morgano, M.; Celeghini, R. M. S.; Pollonio, M. A. R. Physico-chemical and sensory properties of reduced-fat mortadella prepared with blends of calcium, magnesium and potassium chloride the partial substitutes for sodium chloride. *Meat Science*, 89, 426-433, **2011**.
18. USDA. In: National Nutrient Database for Standard Reference Release 26 United States Department of Agriculture (2013) Available at: <<http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=8964>> Access on July 15, **2014**.
19. Pietrasik, Z.; Gaudette, N.J.; Johnston, S.P The use of high pressure processing to enhance the quality and shelf life of reduced cooked hams. *Meat Science*, 116, 102-109, **2016**.
20. Desmond, E.. Reducing salt: a challenge for the meat industry. *Meat Science*, 74, 188-196, **2006**.
21. Gerjlaug-Enger E.; Aas L.ødegård J.; Vangen O. Genetic parameters of meat quality traits in two pig breeds measured by rapid methods. *Animal*, 11, 1832-1843, **2010**.
22. Puolanne, E.; Ruusunen, M.H.; Vainionpää, J.i. Combined effects of NaCl and raw meat pH on water-holding in cooked sausage with and without added phosphate. *Meat Science*, 1, 581-587, **2001**.
23. Crehan, C.m. ; Hughes, E. ; Troy, D.J. ; Buckley, D.J. Effects of fat level and maltodextrin on the functional properties of frankfurters formulated with 5, 12 and 30% fat. *Meat Science*, 55, p. 463-469, **2000**.
24. Everts, A.j.; Wulf D.m.; Nath T.m.; Jennings, T.d.; Weaver, L. Quality characteristics of chunked and formed ham from pale average and dark muscles were improved using na ammonium hydroxide curing solution. *Meat Science*, 86, 353-356, **2007**.
25. Mossel, D.A.A. ; Corry, J.E.T. ; Struijk, C.B. ; Bair, R.M. Essentials of the microbiology of foods. A Textbook for Advanced Studies: John Wiley & Sons, Chichester, England; **1995**.
26. Ramirez, J. Using salt and microbial transglutaminase as binding agentes in restructured fish products resembling hams. *Food Science*, 67 (5), 1778-1784, **2002**.
27. Albarracín, W.; Sánchez, I.C; Grau, R.; Barat, J.M. Salt in food processing usage and reduction: are view. *Food Science Technology*, 46 (7), 1329-1336, **2011**.
28. Hamm, R. Koloid chemieds. Fleisches: Parey, 1972.
29. Totosaus, A.; Alfaro-Rodrigues, R.H.; Pérez-Chabela, M.L. Fat and sodium chloride in sausages using k-carrageenan and other salts. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 55 (5),371–380, **2004**.
30. Guàrdia, M. D.; Guerrero, L.; Gelabert, J.; Gou, P.; Arnaud, J. Consumer attitude towards sodium reduction in meat products and acceptability of fermented sausages with reduced sodium content. *Meat Science*, 73, p. 484-490, **2006**.
31. Guàrdia, M. D.; Guerrero, L.; Gelabert, J.; Gou, P.; Arnaud, J. Sensory characterisation and consumer acceptability of small calibre fermented sausages with 50% substitution of NaCl by mixtures of KCl and potassium lactate. *Meat Science*, 80, p. 1225–1230, **2008**.
32. Seman, D.L; Olson, D.G.; Mandigo, R.W. Effect of reduction and partial replacement of sodium on bologna characteristics and acceptability. *Journal of Food Science*, 45, 1116–1121, **1980**.
33. Gou, J.; Arnaud H.; Guerrero, L. The influence of meat pH on mechanical and sensory textural properties of dry-cured ham. *Meat Science*, 52, 267–273, **1999**.
34. Zanardi E., Ghidini S., Conter M.; & Ianieri A. Mineral composition of Italian salami and effect of NaCl partial replacement on compositional, physico-chemical and sensory parameters. *Meat Science*, 3, 86, 742-747, **2010**.
35. Brazil, National Health Surveillance Agency. RDC Resolution No. 12 of 02 January 2001. Approves the Technical Regulation on microbiological standards for food. Brasília, DF: ANVISA, 2001. Available at: <<http://www.anvisa.gov.br/e-legis/>>. Accessed on: 15 October **2016**.
36. Blesa, E.; Sliño, M.; Barat, J. M.; Brau, R.; Toldrá, F.; Pagán, M. J. Microbiology and physicochemical changes of dry-cured ham during the post-salting stage as affected by partial replacement of NaCl by other salts. *Meat Science*, 78, 135-142, **2008**.

Júlie E. S. Carneiro*, Leonardo M. Calixto, Murillo S. M. Monteiro, Tatianne F. de Oliveira & Michelly F. M. Martin

Universidade Federal de Goiás- UFG Campus Samambaia, Rodovia Goiânia-Nova Veneza, Km 0- Caixa Postal 131, CEP 74690- 900, Goiânia, Brasil.

*E-mail: julieanyufg@gmail.com

Análise de Emissão de Gases NO_x e CO de um Motor Ciclo Diesel em Diferentes Temperaturas e Rotações

Fábio S. Gomes, Marcio J. Dias, Wander L. B. e Sousa, Antônio C. B. Neto & Sueli M. F. Alves

O controle de emissão dos gases expelidos pelos veículos automotores é ponto passivo de preocupação dos governos mundiais nos seus órgãos ambientais. Portanto, este estudo tem como objetivo avaliar a emissão dos gases de descarga expelidos pelo motor ciclo diesel de um trator agrícola. Para tanto, foram aferidas as medições dos índices dos gases (dióxido de carbono ou gás carbônico – CO₂ e Óxido de Nitrogênio - NO_x), considerando o funcionamento do motor em 5 rotações diferentes e duas temperaturas sendo: abaixo de 60° C e entre 60° a 80° C. Os dados foram analisados por meio da estatística descritiva, pelo método do delineamento experimental inteiramente casualizado com parcelas subdivididas. Pode-se observar que variação da rotação do motor não influenciou nos níveis de emissão dos gases CO e NO_x, enquanto que a alteração da temperatura de trabalho do motor apenas influenciou o nível de emissão do CO.

Palavras-Chave: *combustão interna; poluição atmosférica; efeito estufa.*

Control of exhaust emissions by motor vehicles is a passive point of interest for world governments in their environmental bodies. Therefore, this study aims to evaluate the emission of exhaust gases driven by the diesel cycle of an agricultural tractor. Measurements of the gas indices (carbon dioxide or carbon dioxide - CO₂ and NO_x) were taken into account, considering the operation of the engine in 5 different rotations and two temperatures being: below 60 ° C and between 60 ° to 80 ° C. The data were analyzed using descriptive statistics, using the completely randomized experimental design method with subdivided plots. It can be observed that the variation of the engine speed did not influence the emission levels of the CO and NO_x gases, while the change in the working temperature of the engine influenced only the emission level of the CO.

Keywords: *internal combustion; atmospheric pollution; greenhouse effect.*

Introdução

A queima de combustíveis fósseis representa grande parte das emissões de gases que contribui para o efeito estufa (dióxido de carbono ou gás carbônico – CO₂ e Óxido de Nitrogênio - NOx), em que a gasolina polui menos que o óleo diesel, devido aos hidrocarbonetos existentes em sua composição serem mais leves que os existentes no diesel. Dos três combustíveis de maior comercialização no Brasil (diesel, gasolina e etanol), o etanol vem sendo considerado o menos prejudicial ao meio ambiente, pois além de ser um combustível de fonte renovável, produz, em média, 25% menos de monóxido de carbono (CO), 35% menos óxido de nitrogênio (NO) quando comparado à gasolina, e ainda emite 70% menos CO₂. Portanto, o diesel é o combustível que mais polui e corresponde por 53% das emissões de CO₂, além de possuir alta concentração de enxofre^{12, 15}.

A frota brasileira, incluindo: carros de passeio, caminhões, ônibus e motocicletas passou de 9,3 milhões de veículos em 1980 para 38,2 milhões em 2009 – aumento de 310,7%. Estima-se, atualmente, que a frota do país já ultrapassou mais de 55 milhões de veículos. As emissões de CO₂ do transporte rodoviário passaram de 65 milhões de toneladas para 167,1 milhões de toneladas (aumento de 156,6 %) ¹².

A normatização de emissões de gases de descarga teve início na década de 1985, com a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores, o (PROCONVE). Este órgão foi constituído com o objetivo de mensurar limites para reduzir os níveis de emissão de gases e partículas nocivos emitidos por veículos automotores, focando assim nos padrões de qualidade do ar atmosférico ⁷.

A proposta para diminuição da poluição é apresentada por diversos pesquisadores sendo a substituição da gasolina pelo álcool, seguindo de investimentos em logística para substituir parte do transporte rodoviário pelo ferroviário e marítimo. No entanto, existe uma crescente busca por equipamentos que utilizam o sistema diesel visto que, o consumo desse combustível em veículos, especialmente de grande porte, é consideravelmente menor quando

comparado aos motores movidos a gasolina e álcool. O fator econômico é levado em consideração pela escolha dos proprietários de veículos, mesmo tendo consciência de que a queima desse combustível emite em maior proporção dos particulados CO e CO₂, que são responsáveis pelo efeito estufa⁴.

O CO resultante da combustão incompleta dos combustíveis não somente contribui para a poluição atmosférica, como também representa uma perda de energia, sobretudo quando as temperaturas de combustão são muito baixas ou muito altas. Como os investimentos em sistemas alternativos de transporte não estão colocados como prioridade pelos governos federal e estaduais, a solução seria investir em tecnologia na produção dos motores ciclo diesel, proporcionando melhor eficiência na queima desse combustível, conseqüentemente, diminuindo a poluição causada pelos veículos automotores^{4,8}.

A temperatura ideal de funcionamento de um motor ciclo diesel deve estar em torno de 80° C, em todos os regimes de trabalho. Essa temperatura tende a subir rapidamente, sendo necessária interligar na entrada do radiador um circuito de arrefecimento para manter a temperatura de trabalho do motor constante e, essa condição dá ao motor uma otimização da queima do combustível⁴.

A realização de estudos comparando o efeito da temperatura ambiente na combustão comprovaram que não houve relação clara entre as emissões de NOX com a temperatura ambiente. Ainda, pode-se afirmar que, quando o motor está totalmente aquecido, existem pequenas diferenças nos gases: HC, CO e NOX¹.

Também em estudos realizou-se a alteração de rotações do motor com o objetivo de comparar o efeito do tráfico automotivo nas emissões de CO, CO₂ e NOX. Foram consideradas rotações baixas (trânsito lento), e rotações elevadas (trânsito com veículos em alta velocidade), a partir do experimento pode-se notar que houve um incremento de 90 % nas emissões de CO, e de 117% nas de NOX³.

Experimentos comparando duas temperaturas de trabalho do motor também foram testados em pesquisas. A medida foi realizada considerando um monitoramento dos gases nos primeiros 505 segundos (temperatura fria), e de

505 a 867 segundos (temperatura quente). Os resultados mostraram que, nos primeiros 100 segundos, o índice de CO representou de 60% das emissões realizada no experimento, justificando, assim, sua alta emissão com temperaturas de trabalho do motor baixa⁶.

Com o objetivo de avaliar as emissões de CO, em um veículo automotor de ignição por compressão, consideraram-se dois percursos: um para trajeto curto (motor frio), e outro trajeto longo (motor quente). A partir do experimento, foi observado que a emissão dos gases, quando o motor estava freio (trajeto lento), foi bastante alta, e à medida que a temperatura foi aumentando, pode-se observar que o índice do particulado CO foi diminuindo. Dessa forma, pode-se concluir que a formação de óxidos de nitrogênio é relacionada a altas temperaturas na câmara^{9,10,11}.

De maneira análoga, considerando com 5 rotações diferentes e duas temperaturas sendo: uma abaixo de 60° C e a outra entre de 60°-80° C, este trabalho tem por objetivo avaliar a emissão de CO e NOX de um motor diesel em um trator agrícola.

Material e Método

O experimento foi realizado na Universidade Estadual de Goiás, Campus UnUCET, Br 153 nº 3.105 - Fazenda Barreiro do Meio, Anápolis (GO). Como objeto de pesquisa, foi utilizado um trator da marca New Holland modelo TT4030, do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Agrícola, com tração traseira, motor ciclo Diesel, aspirado, sistema de injeção com bomba injetora rotativa, sistema de arrefecimento a água, com quatro cilindros em linha, com capacidade volumétrica de 3908 cm³, potência nominal segundo a NBR 1585 de 55,1 kW (75 cv), rodados equipados com pneus radiais dianteiros e traseiros².

Para avaliar a emissão de gases, utilizou-se um monitor ambiental de combustão e de emissão da marca Kane, modelo 940 portátil, em que este foi acoplado ao escapamento do trator, permitindo a aquisição dos dados. O equipamento utilizado consegue analisar simultaneamente

oito padrões de gases sendo: (O₂ – Oxigênio; CO – Monóxido de Carbono; CO₂ – Dióxido de Carbono; NO – Nóbélio; SO₂ - Dióxido de Enxofre; NOx – Óxido de Nitrogênio e taxas de CO/CO₂), no entanto, este trabalho objetivou o estudo apenas dos gases CO e o NOX. O delineamento experimental adotado para o estudo foi inteiramente casualizado com parcelas subdivididas, tendo como parcelas as temperaturas, e as subparcelas as rotações do motor.

Consideraram-se para as medições duas temperaturas: T1 e T2, sendo a primeira abaixo de 60° C (T1), e a segunda acima de 60° C (T2). Foram casualizadas, por sorteio, cinco rotações do motor, sendo R1, R2, R3, R4 e R5 com 600, 900, 1200, 1500 e 1800 Rotações Por Minuto (RPM), respectivamente.

A estatística descritiva, por meio da análise exploratória dos dados, foi aplicada tendo como objetivo o conhecimento e a visualização do comportamento das variáveis em estudo a partir dos dados originais. Sendo assim, foi realizada a interpretação gráfica (Box plot), e o teste de normalidade com p-value < 0,05 conforme proposto por Shapiro e Wilk¹⁴.

Para identificação dos Outliers, foi usada a ferramenta ou a técnica Box Plot utilizando o programa R® e a ferramenta suplementar do Excel® (Action – análise estatística descritiva). Após a identificação dos pontos/valores dentro do intervalo dos outliers, foi realizada análise das discrepâncias desta seleção⁵.

Para o conhecimento do comportamento das variáveis em estudo por meio do estudo, foi utilizada a técnica de Shapiro e Wilk, teste de normalidade da distribuição¹⁴.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises das comparações entre as variáveis temperaturas correlacionando-as com gases CO e NOX. Para estudos, foi realizado o teste de significância a 5% a partir dos dados não transformados. Ao realizar o teste de Tukey (dados coletados ou não transformados), pôde-se perceber que as mudanças das temperaturas T1 e T2 influenciaram apenas a emissão do CO portanto, os níveis de emissão do NOX não

Tabela 1. Médias de emissão dos gases CO e NOX sob efeito das duas temperaturas.

Temperaturas	Médias	
	CO	NOX
T 1 (abaixo de 60° C)	738.73 a	100.67 a
T 2 (entre 60° - 80° C)	366.13 b	99.00 a

* As médias seguidas por letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. # Médias dos dados não transformados

foram influenciados pela variação das temperaturas.

Os dados originais foram submetidos ao teste de normalidade, conforme proposto por SHAPI-WILK, e pôde ser observado que esses dados não estavam distribuídos conforme a curva de distribuição normal. A fim de estabilizar ou reduzir a variabilidade existentes e normalizar os resíduos, foi realizada a transformação Box-Cox na condição de $1/\sqrt{x}$.

A Tabela 2 apresenta os resultados, a partir dos dados transformados, das análises das comparações entre as variáveis temperatura e rotação para verificação dos gases CO e NOX.

Ao realizar a Análise de Variância dos dados transformados, pôde ser observado que os valores continuavam apresentando diferenças significativas apenas para o gás monóxido de carbono (CO). Ainda, a variável temperatura foi o único fator

que influenciou nos níveis de emissão, sendo que em baixas temperaturas permaneceram maiores médias de emissão do gás CO. Os resultados alcançados foram semelhantes com o trabalho realizado pelos pesquisadores Andrews e colaboradores, em que os estudos relacionaram o efeito da temperatura ambiente (frio) de um motor até o alcance da temperatura de trabalho (quente) ¹.

Com relação ao efeito das rotações por minuto (RPM), os valores observados eram esperados índices significantes para ambos os gases, pois se partia do pressuposto que em altas rotações o índice de emissão reduziria na proporção de aumento das rotações. Provavelmente, possa ser justificado, em parte, que com aumento gradual das rotações a temperatura do motor também subia proporcionalmente, prevalecendo-a como fator predominante. Portanto, sugere-se que em estudos posteriores que sejam trabalhadas maiores variações das rotações com

Tabela 2. Quadro resumo da (ANAVA) - Análise de Variância

FV	G1	Quadrado Médio	
		CO	NOX
TEMP	1	0.001686*	0.0000000901
ERRO 1	4	0.000050	0.000163
ROT	4	0.000022	0.000056
TEMP X ROT	4	0.000026	0.000059
ERRO 2		0.000016	0.000049
TOTAL	29		
CV 1 (%)		15.66	12.67
CV 2 (%)		8.72	6.96
Média geral:		0.045	0.100

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste de F # Dados transformados pelo método de

$1/\sqrt{x}$

intuito de tirar conclusões mais apuradas.

Conclusões

A temperatura de trabalho do motor mostrou como fator de influência apenas no nível de emissão do gás monóxido de carbono (CO), contudo para o gás oxido de nitrogênio (NOX) não sofreu influência deste fator.

A variação da rotação do motor não mostrou alteração nos níveis de emissão dos gases CO e NOX.

Sugere-se que em estudos posteriores que sejam trabalhadas maiores variações das rotações, a fim de testar a influência dessa variável na emissão de gases expelidos pelos escapamentos de motores ciclo diesel, bem como o efeito dessa variável sobre o aumento da temperatura do motor.

Referências Bibliográficas

1. Andrews, G.E., Zhu, G., Li, H., Simpsom, A., Wylie, J.a., Bell, M. and Tate, J. The Effect of Ambient Temperature on Cold Start Urban Traffic Emissions for a Real World SI Car - Proceedings of SAE 2004 Powertrain & Fluid Systems Conference and Exhibition, Tampa, FL, USA, **2004**.
2. Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 1585: Veículos rodoviários – Código de ensaio de motores – Potência líquida efetiva. Rio de Janeiro, **1996**.
3. Basil Daham.; Gordon E. Andrews.; HU LI and Partridge, Mark. Quantifying the Effects of Traffic Calming on Emissions Using On-road Measurements Energy & Resources Research Institute. University of Leeds Margaret C. Bell and James Tate Institute of Transport Studies, University of Leeds Copyright © **2005** SAE International.
4. Carvalho Junior, J.; Lacava, P. Teixeira.; Andrade, João.; Emissões em processos de combustão. São Paulo: Editora UNESP, **2003**. Apostila de Motores de Combustão Interna. Piracicaba, fevereiro de 1997.
5. Estatcamp. Action 2.4.163.322. São Carlos – SP, maio/**2012**. Suplementos do Excel.
6. Holanda, R. Araújo de. Análise das emissões gasosas de um veículo flex funcionando com diferentes combustíveis. Dissertação de mestrado proposto a banca da Universidade Federal do Rio Grande do Norte para obtenção do título de Mestre. Centro de Tecnologia – CT centro de ciências exatas e da terra – ccet programa de pós-graduação em ciência e engenharia de petróleo – ppgcep Natal, dezembro de **2010**.
7. IBAMA. Programa de controle de emissões veiculares (Preconve): Ibama - Ministério do Meio Ambiente: [http://www.ibama.gov.br/emissoes/veiculos-automotores/programa-de-controle-de-emissoes-](http://www.ibama.gov.br/emissoes/veiculos-automotores/programa-de-controle-de-emissoes-veiculares-proconve)
8. Knapp, M. B. Análise de emissões de gases em motor Diesel comparando com Diesel e Biodiesel. Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Engenheiro Mecânico. Porto Alegre, **2010**.
9. Koike, G. H. Azevedo.; Lopes, Afonso.; Passarini, L. Carlos.; Camara, L. Tomaz. Emissão dos gases de combustão em motor de ignição por compressão: ensaio comparativo entre diesel, biodiesel e biodiesel com injeção de etanol. José Bonifácio. Minerva, 7(1): 11-18.
10. Manzoli, Anderson. A emissão de CO e HC em trajetos curtos com motor frio. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP Faculdade de Engenharia Civil de Bauru – FEB Instituto de Ensino Superior COC – Ribeirão Preto, **2008**.
11. Miranda, G. Rodrigues.; Lisboa, H. De Melo.; Bazzo, Edson. Avaliação da emissão de CO, NO e NOx na exaustão de motor diesel abastecido com combustível aditivado. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, JUN. **2011**. TECNO-LÓGICA, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 1, p. 05-10, jan./jun. 2011.
12. Petrobrás. Biocombustíveis: 50 perguntas e respostas sobre este mercado. Rio de Janeiro, RJ: Setprint Gráfica e Editora, **2007**.
13. R Development Core Team, R Foundation for Statistic Computing 2010. Conjunto de Programas. 1 CD-ROM.
14. Shapiro, S.s.; Wilk, M.B. Na analysis of variance test for normality (complete sample). Biometrika, London, v.52, n. 3/4, p. 591-611, **1965**.
15. Souza, Líria Alves de. Álcool, Gasolina ou Diesel: qual é o maior poluente? Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/alcool-gasolina-ou-diesel-qual-maior-poluente.htm>>. Acesso em: 14 abr. **2017**.

Fábio S. Gomes¹, Marcio J. Dias^{1*}, Wander L. B. e Sousa¹, Antônio C. B. Neto² & Sueli M. F. Alves²

¹Centro Universitário de Anápolis – UniEVANGÉLICA, Av. Universitária, km 3,5, Cidade Universitária, Anápolis GO.

² Ciências Exatas & Tecnológicas, UEG. BR 153, Km 98, Anápolis, GO.

*E-mail: marcio.dias@unievangolica.edu.br;

Estudo e Avaliação do Tempo de Permanência a Temperatura no Tratamento Térmico de Têmpera do Aço SAE 1045

Denisson R. Trindade, Paulo H. Q. Santos, Rosemberg F. N. Rodrigues, Márcio J. Dias, Eduardo C. M. Faria & Adailton N. de Castro

A fim de diversificar a utilização dos aços comuns nas indústrias, é preciso que sua estrutura cristalina seja modificada, para tanto, são realizados tratamentos térmicos e termoquímicos. Para realização desses tratamentos, são considerados os seguintes fatores: aquecimento, tempo de permanência e o resfriamento. Este trabalho teve como objetivo o estudo do tempo de permanência a temperatura para realização do tratamento térmico de têmpera do aço SAE 1045. Para esse fim, foram utilizados 25 corpos de provas de massas iguais, divididos em 5 grupos, e cada grupo de peças foi submetido a diferentes tempos de permanência, variando 1 hora para cada exposição. Analisando o resultado dos testes de dureza e das análises micrográficas, constatou-se que quanto maior o tempo de permanência, maior será a alteração da estrutura cristalina e também a sua dureza (resistência a penetração). Obteve-se aumento de dureza de até 346% comparando os resultados antes da realização da têmpera.

Palavras-chave: *dureza; resistência mecânica; propriedades mecânicas*

In order to diversify the use of common steels in the industries, it is necessary that its crystalline structure be modified, for which thermal and thermochemical treatments are carried out. To perform these treatments considered are the following factors: heating, dwell time and cooling. The objective of this study was to study the annealing temperature of SAE 1045 steel. For this purpose, 25 equal mass tests were used, divided into 5 groups and each group of pieces submitted to different residence times, varying 1 hour for each exhibition. Analyzing the results of the tests of hardness and micrographic analyzes, it was verified that the longer the permanence, the greater the change in the crystalline structure and also the hardness (resistance to penetration). A hardness increase of up to 346% was obtained by comparing the results before tempering.

Key words: *hardness; mechanical strength; mechanical properties*

Introdução

Desde a Idade Média, o aço é de fundamental importância para a sobrevivência do homem, possibilitando que fizesse ferramentas que o auxiliavam em sua sobrevivência. Conciliado com as técnicas de manuseio do fogo e da manutenção da temperatura, foi possível diversificar as formas de utilização alterando as suas propriedades mecânicas, e possibilitando maior dureza, tenacidade, resistência mecânica e dentre outros. Os romanos, no ano de 55 a.C, já utilizavam uma técnica que tornava o ferro mais duro quando aquecido durante longo tempo num leito de carvão vegetal e resfriado, em seguida, em salmoura. Essas técnicas são conhecidas como Tratamentos Térmicos e Termoquímicos^{1,4,5}.

Tratamento Térmico é todo processo de aquecimento de um material a uma dada temperatura e esfriado rapidamente após certo tempo, dando ao material propriedades especiais. Os tratamentos térmicos são os de Alívio de tensões, Normalização, Recozimento, Têmpera, Revenimento, Austêmpera e Martêmpera. Já os Tratamento Termoquímicos são processos de endurecimento superficial que consiste na modificação da composição química através de elementos aplicados na superfície do aço. Esses tipos de tratamentos são conhecidos como Cementação, Nitretação, Cianetação, Carbonitretação, Nitrocarbonetação, Boretção e Tratamentos Termorreativos^{1,2,4}.

Este trabalho teve como objetivo o estudo do tempo de permanência a temperatura para realização do tratamento térmico de têmpera do aço SAE 1045.

Referencial Teórico

TRATAMENTO TÉRMICO

É o conjunto de operações de aquecimento em que são submetidos os aços e ligas, sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de esfriamento, com o objetivo de alterar as suas propriedades ou conferi-lhes características determinadas^{2,4,5}.

Os tratamentos térmicos dos aços e ligas especiais englobam uma das mais amplas faixas de temperaturas

dentre os processos industriais, variando desde o tratamento a temperaturas abaixo de 0° C, para estabilização, até a austenitização de alguns tipos de aços rápidos a 1280°C. Além disso, diversas taxas de resfriamento são empregadas, visando permitir a obtenção da exata estrutura desejada^{2,3}.

A importância do tratamento térmico é evidenciada pela simples enumeração de alguns dos objetivos visados: remoção de tensões, aumento ou diminuição da dureza, aumento da resistência mecânica, melhora de ductilidade, melhora da usinabilidade, melhora da resistência ao desgaste, melhora das propriedades de corte, melhora da resistência à corrosão, melhora da resistência ao calor, modificação das propriedades elétricas e magnética⁴.

Fatores que influenciam nos tratamentos térmicos

Diversos fatores devem ser levados em conta na realização do tratamento térmico. Os fatores a serem inicialmente considerados são: aquecimento, tempo de permanência a temperatura e resfriamento. Além desses, outros de grande importância é a atmosfera do recinto de aquecimento, visto que sua qualidade tem grande influência sobre os resultados finais dos tratamentos térmicos².

O gráfico da Figura 1 é um exemplo aproximado para um aço eutetoide, considerado inicialmente em temperatura na região da austenita (acima de 727°C, linha A) e posteriormente resfriado.

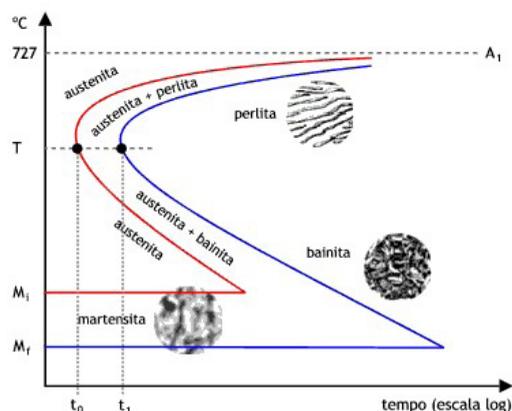


Figura 1. Gráfico TTT (tempo, temperatura e transformação)⁴.

Diagrama tempo-temperatura-transformação que apresenta curvas de início e término de transformação austenítica para uma determinada temperatura e tempo. Alguns fatores têm influência direta na posição das linhas de início e fim de transformação das curvas TTT. Um deles é o teor de carbono. Homogeneidade da austenita também pode influenciar no diagrama⁴.

AQUECIMENTO

O aquecimento é geralmente utilizado a uma temperatura crítica, porque então se tem completa austenitização do aço, ou seja, total dissolução do carboneto de ferro no ferro gama: essa austenitização do aço é o ponto de partida para transformações posteriores desejadas, as quais se processarão em função da velocidade de resfriamento adotada. Na fase de aquecimento, devem ser apropriadamente consideradas as velocidades de aquecimento e a temperatura máxima de aquecimento².

A velocidade de aquecimento apresenta certa importância, principalmente quando os aços estão em estado de tensão interna ou possuem tensões residuais devidas a encruamento prévio ou ao estado inteiramente martensítico porque, nessas condições, um aquecimento muito rápido pode provocar empenamento ou mesmo aparecimento de fissuras. Já temperatura máxima de aquecimento é um fator fixo determinado pela natureza do processo e dependendo das propriedades e das estruturas finais desejadas, assim como da composição química do aço, principalmente do seu teor de carbono. Quanto mais alta essa temperatura, acima da zona crítica, maior segurança se tem da completa dissolução das fases no ferro gama; por outro lado, maior será o tamanho de grão da austenita².

Tempo de Permanência a Temperatura de Aquecimento

A influência do tempo de permanência do aço à temperatura escolhida de aquecimento, é mais ou menos idêntica à de máxima temperatura de aquecimento, isto é, quanto mais longo o tempo à temperatura considerada de austenitização, tanto mais completa a dissolução do carboneto de ferro ou outras fases presentes no ferro gama, entretanto maior o tamanho de grão resultante. Se o tempo de permanência for muito longo, pode também aumentar a oxidação ou descarbonetação do material. Sob o ponto de vista de modificação estrutural, admite-se que uma temperatura ligeiramente mais elevada seja

mais vantajosa que um tempo de permanência mais longo em uma temperatura inferior^{2,4}. Fator e variável que são objetos de estudos desse trabalho.

RESFRIAMENTO

Este é o fator mais importante, pois ele que determinará efetivamente a estrutura e, em consequência, as propriedades finais dos aços. Os meios de resfriamento mais usuais são: ambiente do forno, ar e meios líquidos. O resfriamento que menos se tem uma mudança drástica é o realizado no interior do forno e ele se torna mais severo à medida que se passa para o ar ou para um meio líquido, em que a extrema agitação dá origem aos meios de resfriamento mais drásticos ou violentos. Para a escolha de um desses meios de resfriamento, os fatores a serem considerados são os tipos de estruturas finais desejadas a uma determinada profundidade, a seção e a forma da peça².

AÇOS CARBONO

A maior quantidade de aço consumida pertence à categoria dos aços carbono. Isto se deve ao baixo custo, em relação aos aços ligados e à ampla gama de propriedades que pode ser obtida mediante variação do teor de carbono e do estado de fornecimento (encruado, temperado, etc.)³.

Pode-se estabelecer a seguinte subdivisão dos aços carbono para fins de aplicação:

Aços de baixo teor de carbono, esses aços contêm geralmente menos do que aproximadamente 0,25%p C e não respondem a tratamentos térmicos, um aumento da resistência é obtido através de trabalho a frio. Possuem uma ductilidade e uma tenacidade excepcionais, e dentre todos os tipos de aços, são os mais baratos. São utilizados em carcaças de automóveis e chapas que são usadas em tubulações[...] Aços de médio carbono possuem concentrações de carbono entre aproximadamente 0,25 e 0,60%p. Essas ligas podem ser tratadas termicamente por austenitização, têmpera e então revenido para melhorar suas propriedades mecânicas. São aplicadas em rodas e trilhos de trem, engrenagens, virabrequins dentre outras aplicações[...] Aços de alto teor de Carbono possuem normalmente teores de carbono entre 0,60 e 1,4%p, são os mais duros e os aços resistentes, porém

são os menos dúcteis dentre todos os aços. São utilizados como ferramentas de corte e como matrizes para modelação de materiais. (CALLISTER 5, 2005, p.397/400).

PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AÇOS-CARBONO

As propriedades mecânicas dos aços-carbono são afetadas pelos dois fatores seguintes: composição química e microestrutura. No que se refere à composição química, nos aços esfriados normalmente o elemento predominante é o carbono que, como se viu, à medida que aumenta, melhora as propriedades relativas à resistência mecânica, isto é, o limite de escoamento, o limite da resistência à tração e a dureza e pioram as propriedades relativas à ductilidade e à tenacidade, isto é, o alongamento, a estrição e a resistência ao choque^{3,4}.

A microestrutura é inicialmente afetada pela composição química, pois sabe-se que os constituintes presentes são ferrita, perlita ou cementita ou somente perlita, conforme se trate de aço hipoeutetoide ou eutetoide. Por outro lado, a microestrutura dos aços depende do estado ou condição no ponto de vista de fabricação, que são elas: “fundido - o aço apresenta granulação grosseira, do tipo dentrítico, visto que a austenita se forma a altas temperaturas e o esfriamento do interior dos moldes é muito lento; Trabalhando a quente ou trabalhando a frio”. (CHIAVERINI 2, 2008, p. 183).

IMPORTÂNCIA E LIMITAÇÕES DOS AÇOS-CARBONO

Os aços-carbono constituem o mais importante grupo de materiais utilizados na engenharia e na indústria. De fato, as propriedades mecânicas desses aços simplesmente ao carbono, sem qualquer elemento de liga, e na maioria dos casos também sem qualquer tratamento térmico, são suficientes para atender à maioria das aplicações da prática. As peças fundidas geralmente requerem um tratamento térmico de recozimento ou normalização para alívio das tensões originadas na solidificação e para homogeneização da microestrutura. O aço trabalhado por forjamento, laminação, estiramento, trefilação, etc., é utilizado diretamente na forma de perfis obtidos através desses processos, sem necessidade de tratamentos térmicos complexos, a não ser nos casos de trabalho final a frio,

quando é necessário eliminar o efeito do encruamento⁵.

AÇO ABNT 1045

O aço ABNT 1045, segundo a NBR 172/2000, é classificado como aço para construção mecânica, ao carbono e especial. E, de acordo com a norma NBR NM 87/2000, que estabelece as composições químicas dos aços para construção mecânica, o aço ABNT 1045 deve apresentar a composição química descrita na Tabela 1.

Os aços de construção ao carbono quase sempre são utilizados no estado de fornecimento sem qualquer tratamento térmico. Com a intenção de se obterem melhores características para a peça, no entanto, recorre-se a tratamentos térmicos convencionais, como, normalização,

Tabela 1. Composição química do aço ABNT 10456.

C	Mn	Pmáx	Smáx	Si
0,43-0,50	0,60-0,90	0,040	0,050	0,010-0,60

recozimento, têmpera e revenimento⁶.

TÊMPERA

A têmpera do aço é uma operação de tratamento térmico aplicada principalmente nas ligas ferrosas e têm por objetivo produzir uma estrutura que permite ao material, submetido a essa operação, adquirir dureza. É através da têmpera que se obtêm estruturas e as propriedades que permitem o emprego do aço em peças de maior responsabilidade e em aplicações mais críticas, como as que se encontram na indústria mecânica, na indústria de transporte e em outros segmentos industriais^{3,4}.

Para que a operação de têmpera seja bem-sucedida, vários fatores devem ser levados em conta. Inicialmente, a velocidade de resfriamento deve ser tal que impeça a transformação da austenita nas temperaturas mais elevadas, em qualquer parte da peça que se deseja endurecer^{2,4}.

A operação de têmpera visa à obtenção do constituinte “martensítica”, em sua estrutura. A martensita é uma fase metaestável que aparece com o resfriamento brusco da austenita, acontecendo, assim, uma transformação por

cisalhamento da estrutura sem difusão⁹.

DUREZA DOS MATERIAIS

No início do século XX, houve muitos progressos no campo da determinação da dureza. Em 1922, o norte-americano, Stanley P. Rockwell, desenvolveu um método de ensaio de dureza que utilizava um sistema de pré-carga. Esse método apresenta algumas vantagens em relação ao ensaio Brinell, pois permite avaliar a dureza de metais diversos, desde os mais moles até os mais duros. Entretanto, também tem limitações^{5,7}.

O ensaio Rockwell, que leva o nome do seu criador, é hoje o processo mais utilizados no mundo inteiro, pois apresenta vantagens, como rapidez e facilidade de execução, possibilidade de medição automática, isenção de erros humanos, facilidade em detectar pequenas diferenças de dureza e pequeno tamanho da impressão⁷.

O durômetro, conforme apresentado na Figura 2, é um instrumento utilizado para medir a dureza de endentação de borrachas, plásticos, metais e materiais com comportamento



Figura 2. Durômetro - Laboratório de Ensaios de Materiais do SENAI-RM

similar.

ENSAIO ROCKWELL

Nesse método, a carga do ensaio é aplicada em etapas, ou seja, submete-se a amostra à uma pré-carga e acerta-se o medidor em “0”, para garantir um contato firme entre o penetrador e o material ensaiado. Depois, aplica-se à carga que, somada à pré-carga, resulta a carga nominal do ensaio até o ponteiro do indicador ficar parado e, retirando a carga suplementar, faz-se a leitura em um mostrador acoplado à máquina de ensaio, de acordo com uma escala predeterminada, adequada à faixa de dureza do material⁷.

Os penetradores utilizados na máquina de ensaio de dureza rockwell são do tipo esférico, que têm em sua ponta uma esfera de aço temperado, ou cônico, cone de diamante

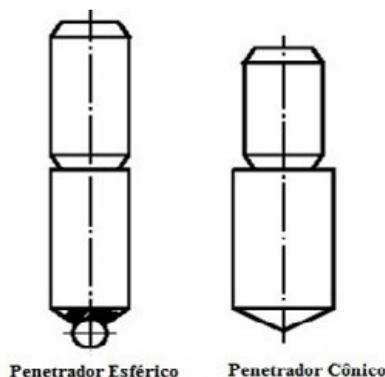


Figura 3. Penetradores para ensaio de Dureza Rockwell⁶

com 120° de conicidade, mostrados na Figura 3.

METALOGRAFIA

Um dos problemas mais interessantes da avaliação de micro e macroestruturas de metais é o fato de que, na maioria das vezes, as técnicas analíticas disponíveis permitem a observação de seções bidimensionais de estruturas que têm características tridimensionais. Esta transformação, aparentemente simples, requer cuidados especiais na aplicação da técnica metalográfica, estes cuidados vão desde a seleção das seções a estudar até a avaliação criteriosa dos resultados obtidos na avaliação destas seções. Embora técnicas

de reconstrução tridimensional já venham sendo aplicadas ao estudo da estrutura metalográfica, este tipo de análise ainda requer um investimento considerável de recursos materiais e tempo. As primeiras técnicas empregavam seccionamento e preparação de planos sucessivos de amostragem, mas já existem diversas outras técnicas que possibilitam recomposição tomográfica automática⁸.

Dentre as diversas técnicas de observação da microestrutura dos aços e ferros fundidos, a mais comum é a microscopia ótica. Neste caso, emprega-se luz visível que incide sobre a amostra e é refletida até os observadores⁸.

De acordo com COLPAERT⁸, A técnica de preparação de amostras para a realização de um ensaio micrográfico em microscópio ótico pode ser dividida nas seguintes fases: escolha e localização da seção a ser estudada; obtenção de uma superfície plana e obtida e polida no local escolhido para estudo; exame ao microscópio para a observação das ocorrências visíveis sem ataque; ataque da superfície por um reagente químico adequado; exame ao microscópio para a observação da microestrutura; registro do aspecto observado (fotografia). (2008, p. 69).

Materiais e Métodos

PROCEDIMENTO DE EXECUÇÃO

Para avaliar a importância da manutenção da temperatura no tratamento térmico de têmpera do aço 1045, nas características microestruturais e na dureza do aço, foram utilizados 25 corpos de provas do aço 1045, com massas equivalentes, conforme apresentado na Figura 4.

Os corpos de prova foram separados em cinco grupos, e cada grupo foi composto por peças. Todos os 5 grupos de peças foram colocadas no forno elétrico destinado à realização de tratamentos térmicos e termoquímicos, distribuídas uniformemente de forma que os grupos pudessem ser identificados. O forno inicialmente estava aquecido a 850°C que é a temperatura indicada de autenitização recomendada para o aço 1045, quando se



Figura 4. Dimensões do corpo de prova utilizado (imagens em 2 e 3D)

deseja fazer o tratamento térmico de têmpera.

O experimento durou 6 horas, e a cada intervalo de 1 hora, um grupo de amostras era retirado do forno e resfriado em água para realizar a têmpera, conforme divisão Grupo 1 (1 hora), Grupo 2 (2 horas), Grupo 3 (3 horas), Grupo 4 (4 horas) e Grupo 5 (5 horas). O forno inicialmente permaneceu ligado por 1 hora até que a temperatura permanece constante em toda área de carga.

MATERIAIS

Foram preparados 25 corpos de prova de aço 1045, cada um deles com 15 mm de espessura e diâmetro de 37 mm como mostra Figura 5.

O aço ABNT 1045, cuja composição química representada pela Tabela 2, foi utilizado no experimento devido ser classificado como aço comum e de bastante aplicação na indústria devido a facilidade de ser alterada sua estrutura cristalina por meio dos processos de tratamentos



Figura 5. Lixadora/polidora PANTEC – Poliplan 2D

Tabela 2. Composição Química Média do Aço 1045 (%)⁵.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
0,43	0,15	0,6	0,03	0,05	-	-	-

términos e termoquímicos.

Equipamentos utilizados para ensaios metalográficos:

- Serra fita da RONEMAK, modelo SR-250VF muito utilizada em manutenção e linhas de produção compactas – usada para cortar os corpos de prova;
- Torno Mecânico da marca NARDINI e modelo MASCOTE MS 205, com motor de potência de 6,3/4HP e rotação com 18 velocidades variando de 31,5 a 2500rpm – usado para usinar a face dos corpos de prova;
- Lixadeira Rotativa PANTEC – Poliplan 2D;
- Lixas d'água DEERFOS e NORTON – foram usadas lixas de granulação 240, 320, 400, 600, 1200 e 2500.
- Microscópio Eletrônico da marca PANTEC, modelo MK-1000 tipo ereta, tubo trinocular, com revolver quádruplo, aumento total até 600x – usado para fazer a micrografia;
- Leitor óptico digital da marca OPTON, câmera colorida de 1.3 Mega Pixel, padrão C-Moun e lente de redução 0,5X – utilizado juntamente com o microscópio Eletrônico para a captura das micrografias.

Equipamento para ensaios Mecânicos

- Durômetro de Bancada Rockwell MITUTOYO, apresentado na Figura 2, – utilizado para medir a dureza antes e depois da têmpera.

Equipamento para realizar a Têmpera

- Forno Elétrico tipo câmara da marca JUNG e modelo TB9613, com capacidade de 96 litros e potência de 14KW, podendo atingir uma temperatura de 1300°C – utilizado para aquecer os corpos de prova;
- Reservatório de água para realizar a têmpera – dimensões: comprimento = 650 mm, largura = 333

mm, altura = 227 mm, com uma capacidade total para armazenamento de líquido de 49,8 litros. Se usado pouco líquido para resfriar a peça, o líquido irá se aquecer mais rápido, podendo interferir na têmpera da peça.

Métodos

Obtiveram-se os corpos de prova através de uma barra cilíndrica de aço 1045, de três metros de comprimento, cortada na serra fita e faceadas no torno mecânico para ter uma superfície mais uniforme. Após o corte das amostras, o processo foi dividido em três etapas que são: (a) a preparação das amostras para análise metalográfica (b) teste de dureza antes da têmpera (c) aquecimento das amostras no forno a uma temperatura de 850°C.

A preparação dos corpos de prova para análise metalográfica foi feita seguindo a norma ABNT NBR 15454:2007, que estabelece os termos empregados em metalografia das ligas ferro-carbono. O objetivo dessa etapa foi polir 5 corpos de prova, um de cada grupo de teste, para a obtenção da sua determinada microestrutura. Nesse processo, foram utilizadas uma lixadeira rotativa PANTEC – Poliplan 2D, conforme apresentada na Figura 5, lixas d'água de sílica de granulação 240, 320, 400, 600, 1200 e 2500. Após o lixamento, foi feito o polimento com um pano de polimento, próprio para esse processo, juntamente com a aplicação do abrasivo a base de alumina (óxido de alumínio) azul de 0,05 e 0,03 μm (microns), para se obter uma superfície completamente livre dos riscos e marcas que o processo de lixamento tenha deixado na peça em estudo que poderia causar uma má visualização da microestrutura do aço.

Com as peças polidas, foi feito o ataque químico com NITAL 3%. Nesse processo, as peças ficaram submersas na solução por 20 segundos, retiradas e lavadas em álcool, a fim de tornar visíveis os contrastes ópticos entre os vários componentes estruturais do material. Pode-se, então, fazer a análise da microestrutura das amostras utilizando o microscópio eletrônico PANTEC e nele acoplado o leitor óptico digital OPTON, conforme apresentada na Figura 6. Obtiveram-se as primeiras análises estruturais que serão



Figura 6. Microscópio Eletrônico PANTEC

abordadas e comparadas com o resultado final no próximo tópico.

Ainda, pode-se também fazer a medição das durezas de todos os corpos de prova. Para tanto, utilizou-se o ensaio não destrutivo de dureza Rockwell, seguindo a norma ABNT NBR NM 146-1 de 1998. Foi utilizado o Durômetro analógico da Mitutoyo e um penetrador cônico de diamante de 120° , semelhantes aos apresentados nas Figuras 2 e 3. Os testes de dureza foram realizados em escala Rockwell C.

Foi possível a realização dos testes de dureza, devido à parceria feita com a FATEC (Faculdade de Tecnologia) SENAI Roberto Mange, onde utilizou-se do Durômetro MITUTOYO no laboratório de Ensaio de Materiais, Figura 2.

Resultados

Ao realizar os ensaios metalográficos e os testes de durezas, feitos antes da realização da têmpera, constatou-se que a dureza obtida nos testes era a especificada pelo fabricante do aço ABNT 1045 e apresentando uma

microestrutura contendo uma matriz Perlítica e Ferrítica, microestrutura típica de um aço médio carbono.

A Figuras 7 (a) e 7 (b) apresentam os comparativos das microestruturas do aço ABNT 1045. A Figura 7 (a) são as microestruturas do aço antes de ser temperado, já Figura 7 (b) a apresentam a imagem como da microestrutura depois do aço ter sido realizado a têmpera. Ao analisar as micrografias, comparando-as com literatura ⁸, pode-se afirmar que realmente o aço adquirido para os ensaios tinha como composição química do SAE 1045, que apresenta matriz ferrítica (granulados mais de cor mais clara), e os grãos de perlita (granulados mais de cor mais escura). A ferrita constituinte do aço que é praticamente isenta de

Figura 7 (a)

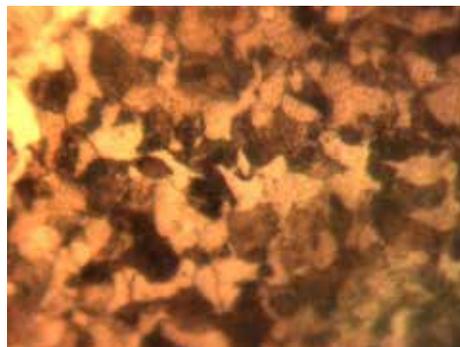


Figura 7 (b)



Figura 7. Análise Micrográfica do corpo de prova do Grupo 1, 2 e 5 antes de depois da Têmpera.

carbono, e por isso, muito dúctil, já a perlita é uma fase rica em carbono, por isso é bem mais dura que a ferrita.

Ainda, as figuras 7 (a) e 7 (b) apresentam o comparativo das micrografias dos grupos 1, 2 e 5 antes de ser feita a têmpera, e logo após a sua realização. As peças do Grupo 1 foram mantidas por 1 hora, após a temperatura da área de carga ter sido estabilizada a 850°C (temperatura de indicada para a austenitização do o aço 1045 4), já o grupo 2 permaneceu por 2 horas, e o grupo 5, por 5 horas ou seja, intervalo adicionado de uma hora para cada grupo de amostras. Foi observado que o processo de têmpera alterou a estrutura do aço alcançando a martensítica, característica de um aço de médio carbono após a realização da têmpera.

Ainda pode-se observar nas micrografias, indiferente do tempo de permanência das amostras no forno, que as análises micrografadas obtiveram a mesma estrutura. A estrutura martensítica foi alcançada devido ao aquecimento até a temperatura de austenitização do material, e logo após tê-lo resfriado bruscamente em água a 23°C. A rápida queda da temperatura prende os átomos de carbono dentro da estrutura cristalina dos átomos de ferro, sem que antes possam se dissipar para fora resultando em uma ligeira distorção da forma destas estruturas aumento a dureza do material^{3,4,5}.

A estrutura em forma de agulha é a martensita, uma estrutura Tetragonal de Corpo Centrado (TCC) que dá ao material uma elevada dureza, como constatado através dos testes de dureza ROCKWELL.

Já nas análises micrográficas das amostras peças do grupo 3, que ficou por 3 horas dentro do forno, e do grupo 4, que ficou por 4 horas dentro do forno Figuras 8 (a) e 8 (b). Após o tratamento térmico, notou-se que não se obteve uma mudança na microestrutura do aço, resultante da deficiência na agitação do material na hora do resfriamento, permanecendo uma estrutura ferrítica com grãos de perlita, isso explica o porquê da dureza das amostras desses grupos não tiveram um aumento.

Na Tabela 3, estão apresentados os resultados das durezas alcançadas antes e após a realização da têmpera: Os ensaios de dureza foram realizados em um durômetro da Mitutoyo utilizando a escala Rockwell C (HRC), sendo

Figura 8 (a)

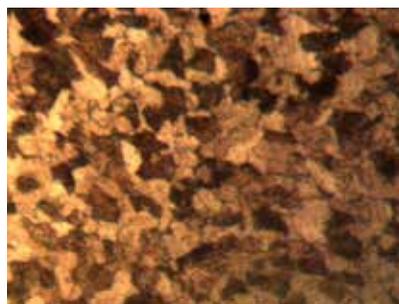


Figura 8 (b)

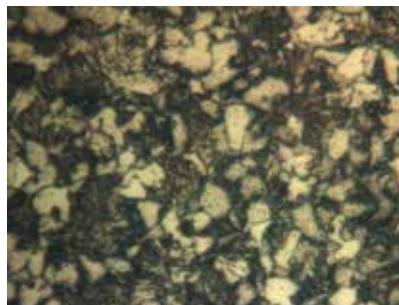


Figura 8. Análise Micrográfica do corpo de prova do Grupo 3 e 4 antes de depois da Têmpera

os resultados, para cada grupo de amostras, uma média de 3 medidas realizadas em cada amostra.

Ao analisar os resultados obtidos, pode-se observar que houve um aumento de dureza em todas as peças. As peças do Grupo 1 (expostas por 1 hora) passaram de 16,1 HRC para 47,8 HRC, as peças do Grupo 2 (expostas por 2 horas) passaram de 16,3 HRC para 50,8 HRC, as peças do Grupo 3 (expostas por 3 horas) passaram de 16,4 HRC para 34,8 HRC, as peças do

Tabela 3. Resultados das durezas alcançadas antes e após a realização da têmpera

	Antes da Têmpera					Depois da Têmpera						
	Peça 1	Peça 2	Peça 3	Peça 4	Peça 5	Média	Peça 1	Peça 2	Peça 3	Peça 4	Peça 5	Média
Grupo 1	17	16,5	16,4	15,5	15	16,1	55	54,5	54,5	37	38	47,8
Grupo 2	16,5	16,5	16	16,5	16	16,3	51,5	51	29,5	60,5	58,5	50,8
Grupo 3	16	16,5	16,5	17	16	16,4	48	25,5	25,5	47,5	27,5	34,8
Grupo 4	16,5	16,5	17	14	16,5	16,1	41,5	29,5	34,5	25,5	23	30,4
Grupo 5	16,5	16,5	16	16,5	15	16,1	53	55,5	57	57,5	59	56,4

Unidade de medida: HRC

Grupo 4 (expostas por 4 horas) passaram de 16,1 HRC para 30,4 HRC e as peças do Grupo 5 (expostas por 5 horas) passaram de 16,1 HRC para 56,4 HRC.

Ainda pode ser observado que as amostras do grupo 3 e 4, apesar de ter aumentado a dureza, obtiveram resultados insatisfatórios visto que, suas médias são inferiores aos dos grupos 1 e 2. As justificativas se devem ao fato de ter havido deficiência no processo de resfriamento das peças. Tais resultados também podem ser visualizados na Figuras 8 (a) e 8 (b) em que não houve alteração da microestrutura do aço temperado. Já os resultados das têmperas das peças dos grupos 1, 2 e 5 tiveram um aumento significativo de sua dureza, corroborando com a literatura 2,4. Os autores afirmam que diversos fatores devem ser levados em conta na realização do tratamento térmico. Os fatores a serem inicialmente considerados são: aquecimento, tempo de permanência a temperatura e resfriamento.

Conclusão

Com base nos resultados experimentais obtidos por meio deste trabalho, foi possível observar que a estrutura cristalina no aço comum SAE 1045 é facilmente alterada, tornando sua aplicação mais vasta nos processos de produção. A manutenção da temperatura aumenta a dureza do aço em até 346%. Ademais, os aços, após realização da têmpera, tornam-se resistentes à penetração, no entanto, frágeis e quebradiços. Para que sejam corrigidas essas imperfeições, é preciso que seja realizada o tratamento de normalização.

Referências Bibliográficas

1. NDT Resource Center. Thermal Treatments (Heat-Treating). Disponível em: <<https://www.ndeed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/thermal.htm>>. Acesso em: 10 de maio de 2016.
2. Chiaverini, Vicente. Aços e Ferros Fundidos. 7. Ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008. 599 p. ISBN: 85-86778-48-6.
3. Silva, André Luiz V. da C.; MEI, Paulo Roberto. Aços e Ligas Especiais. 3. Ed. São Paulo: Blucher, 2010. 646 p. ISBN: 978-85-212-0518-0.
4. Chiaverini, Vicente. Tratamento Térmico das Ligas Metálicas. 1. Ed.

São Paulo: ABM (Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais), 2008. 272 p. ISBN: 85-86778-62-1.

5. Callister, William D. Jr. Fundamento da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada. 2. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 702 p. ISBN: 978-85-216-1515-6.
6. Gerdau – Aços Finos Piratini. Manual de Aços. Porto Alegre – RS. Disponível em: <http://www.feis.unesp.br/Home/departamentos/engenhariamecanica/maprotec/catalogo_acos_gerdau.pdf>. Acesso em: 15 de abril de 2016.
7. Cozaciuc, Ivan. Telecurso: Profissionalizante de Mecânica: Ensaios de Materiais. 1. Ed. Rio de Janeiro: Fundação Roberto Marinho, 2009. 248 p. ISBN: 978-85-7484-480-0.
8. Colpaert, Hubertus. Metalografia dos produtos Siderúrgicos Comuns. 4. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2008. 652 p. ISBN: 978-85-212-0449-7.
9. Van Vlack, Lawrence H. Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais. 4. Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1984. 567 p. ISBN: 978-85-700-1480-1.
10. Geologia E Metalurgia. São Paulo: Centro Moraes Rego da USP, ano 10, n. 11, out. 1955. 196 p.
11. Smith, William F; HASHEMI, Javad. Fundamentos de engenharia e Ciências dos Materiais. 5. Ed. Porto Alegre: AMGH Editora, 2012. 707 p. ISBN: 978-85-8255-114-3.
12. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Aços carbono e Ligados para Construção Mecânica NBR NM 87. Rio de Janeiro: ABNT, 2000.
13. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Materiais metálicos - Ensaio de Dureza Rockwell. Parte 1: método de ensaio NBR NM 6506-2. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.
14. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Tratamentos Térmicos de aço – Terminologia e definições NBR NM 136:2000. Rio de Janeiro: ABNT, 2000

Denisson R. Trindade; Paulo H. Q. Santos; Rosemberg F. N. Rodrigues; Márcio J. Dias^{*}; Eduardo C. M. Faria & Adailton N. de Castro

¹ Departamento de Engenharias, Cursos de Engenharia Mecânica e Elétrica, Centro Universitário de Anápolis – UniEVANGÉLICA, Av. Universitária, km 3,5, Cidade Universitária, CEP 75083-515, Anápolis GO.

² Ciências Exatas & Tecnológicas, UEG. BR 153, Km 98, 75133-050, Anápolis, GO.

*e-mail: marcio.dias@unievangelica.edu.br;

Descoloração de Corantes Alimentícios, Amarelo Crepúsculo e Azul Brilhante, Utilizando Radiação Ultravioleta

Fernando P. de Sá & Liliane M. Nunes

Amarelo crepúsculo e azul brilhante são corantes sintéticos utilizados nas indústrias de alimentos e também fontes importantes de poluição da água, pois podem conter grandes concentrações de matéria orgânica e intensa coloração. Neste trabalho, foi estudada a cinética de descoloração das soluções por radiação ultravioleta. Os resultados mostraram a possibilidade de tratamento desses corantes, usando apenas ultravioleta. O processo fotoquímico apresentou resultados satisfatórios, com redução da DQO de 77,4% e 81,3% para o amarelo crepúsculo e azul brilhante, respectivamente. Os estudos cinéticos revelaram que a descoloração segue cinética de primeira ordem em relação à concentração de corantes.

Palavras-chave: *Descoloração, Corantes Alimentícios, Ultravioleta.*

Sunset Yellow and Brilliant Blue are synthetic dyes used in food industries and also important sources of water pollution because they can contain large concentrations of organic matter and have intense color. In this study, the discoloration kinetics of dyes was investigated by ultraviolet radiation. The results showed the possibility of treatment of these dyes, using only ultraviolet. The photochemical process presented satisfactory results, with reduction of DQO of 77,4% and 81,3% for the Sunset Yellow FCF and Brilliant Blue FCF, respectively. Kinetic investigations revealed that the discoloration follows first order kinetic with respect to the dyes concentration.

Keywords: *discoloration; food colors; ultraviolet.*

Introdução

Economizar água para salvar o planeta e tornar o futuro da humanidade seguro é o slogan que vem sendo adotado no mundo todo como consequência das mudanças ambientais decorrentes da ação humana. O problema da poluição ambiental passou a ser um assunto de interesse público, visto que este tem se agravado ao longo dos anos, colocando em risco a saúde da comunidade, comprometendo as gerações futuras¹. Assim, a poluição ambiental é identificada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. A disponibilidade de água doce na natureza é limitada pelo alto custo de obtenção nas formas menos convencionais, como é o caso das águas subterrâneas. Portanto, é preciso dar maior prioridade à preservação, ao controle e à utilização racional das águas doces superficiais.

O colorido é o indicador mais inequívoco da poluição da água. Corantes sintéticos representam um grupo relativamente grande de produtos químicos orgânicos que são encontrados em praticamente todas as esferas da nossa vida diária. Estima-se que mais de 700.000 toneladas de 10.000 diferentes tipos de corantes são produzidas anualmente no mundo, sendo que aproximadamente 70.000 ton/ano são descartadas pelas indústrias^{1,2}.

As indústrias alimentícias e de bebidas utilizam grande quantidade de corantes com a finalidade de reter a aparência do material original e tornar os produtos mais atrativos^{3,4,5}. Os efluentes descartados por essas indústrias são uma importante fonte de poluição dos corpos d'água. Quando descarregado em córregos, estes efluentes reduzem a transmissão da luz solar e podem provocar alterações na biota aquática (particularmente perto do ponto de lançamento)^{6,7}.

O problema da remoção da cor em efluentes coloridos tem encorajado a busca de várias formas de tratamento, tais como adsorção, coagulação/floculação, biológico, etc^{8,9,10}. Embora, em vários destes processos, o que ocorre é apenas a transferência de fase do poluente, necessitando de pós-tratamento dos resíduos sólidos gerados ou regeneração do material adsorvente. Conseqüentemente, existe uma necessidade imediata de desenvolvimento e

utilização de processos que realmente possam degradar, ou preferencialmente mineralizar (conversão dos poluentes orgânicos em CO₂, H₂O e outros minerais) as espécies poluentes e, assim, garantir a qualidade de nossos recursos hídricos¹¹.

A aplicação dos processos oxidativos avançados (POAs) no tratamento de compostos poluentes vem sendo apresentado como um dos mais eficazes na degradação e mineralização de corantes na degradação de compostos orgânicos e medicamentos^{6, 12, 13}. Os POAs podem ser divididos em dois grupos principais: aqueles que envolvem reações homogêneas - utilizando H₂O₂, O₃ e/ou radiação ultravioleta (UV) e outros que envolvem reações heterogêneas - utilizando óxidos ou metais foto-ativos¹⁴. Na fotólise direta com radiação ultravioleta, a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. Este trabalho visa avaliar a eficiência da radiação UV, na ausência de catalisadores, na descoloração de corantes alimentícios amarelo crepúsculo FCF (CI 15985) e azul brilhante FCF (CI 42090).

Experimental

MATERIAIS

Os corantes alimentícios amarelo crepúsculo e azul brilhante, Figura 1, foram gentilmente cedidos por Importadora Brastóquio, sendo utilizados sem tratamento prévio.

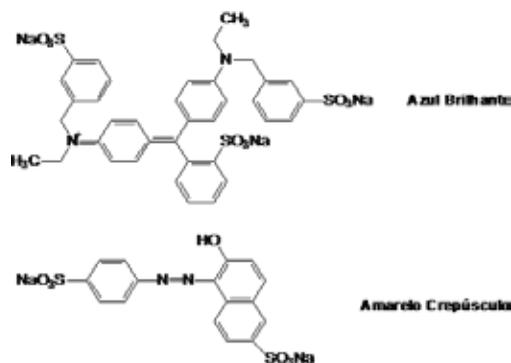


Figura 1. Estrutura molecular dos corantes Amarelo Crepúsculo e Azul Brilhante.

EXPERIMENTOS DE FOTODESCOLORAÇÃO

A avaliação da descoloração das soluções foi realizada num aparato construído pelos autores deste trabalho, sendo constituído por uma célula cilíndrica de vidro (capaz de processar 400 mL de solução), um tubo de quartzo, no interior do qual foi colocado o filamento de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (cuja cobertura de vidro foi previamente removida) e cilindro metálico para revestimento do reator, Figura 2. Para evitar um maior aquecimento, foi introduzido banho de gelo no interior do cilindro metálico, além de colocar todo este aparato no interior de uma capela, de modo a minimizar os efeitos da temperatura interna.

Os experimentos foram realizados em função do tempo de irradiação, utilizando-se 400 mL das soluções aquosas nas concentrações de 20 e 50 mg/L, sem controle de pH, sob agitação magnética. Em intervalos de tempo pré-estabelecidos, alíquotas da solução foram coletadas para posterior análise da concentração por espectroscopia UV-Vis.

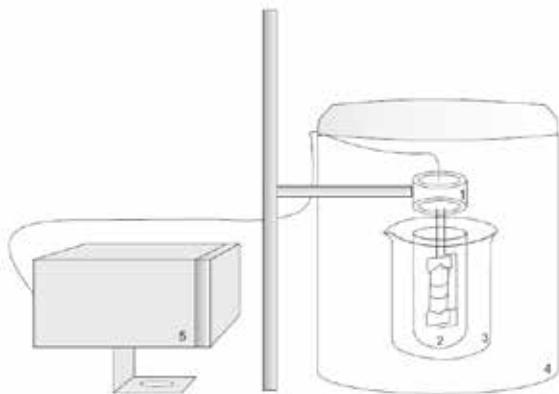


Figura 2: Aparato utilizado nos experimentos de fotodegradação com UV. (1) lâmpada vapor de mercúrio, (2) tubo de

Para uma análise quantitativa da velocidade de descoloração das soluções, sendo que alguns processos ocorrem de maneira mais rápida do que outros, foi feito um estudo da cinética das reações. A cinética de redução de compostos orgânicos em soluções aquosas pode ser de

primeira ordem ou ordem zero, dependendo apenas de sua concentração¹⁵. A cinética será de ordem zero, se houver linearidade do gráfico da concentração em função do tempo e de primeira ordem se o logaritmo natural da concentração dos reagentes diminuir linearmente com o tempo, conforme Equação 1.

$$\ln C/C_0 = k_1 t \quad (01)$$

em que: C denota a concentração de corante em um tempo qualquer de amostragem; C_0 é a concentração inicial de corante; k_1 é a constante cinética de velocidade de primeira ordem para o processo estudado.

CARACTERIZAÇÃO

O acompanhamento da descoloração das soluções foi realizado por espectroscopia UV-VIS com espectrofotômetro digital (modelo SP-220, marca Biospectro), utilizando cubetas de quartzo de 5 cm³ (caminho óptico de 1 cm), com o monitoramento das bandas 482 e 628 nm para amarelo crepúsculo e azul brilhante, respectivamente.

Resultados e Discussão

O comportamento da descoloração (tratamento fotolítico) dos corantes alimentícios, nas concentrações de 20 e 50 mg/L, pode ser visto nas Figuras 3 e 4. Observa-se perfil semelhante, independentemente da concentração ou do corante, havendo considerável diminuição da coloração das soluções no decorrer do tempo de irradiação, sendo que este processo ocorre mais rapidamente para o amarelo crepúsculo. Resultados diferentes foram observados por Marmitti, Pirotta e Stulp (2010)¹¹ nos estudos de fotólise direta dos corantes amarelo crepúsculo, azul brilhante, amarelo tartrazina, azul indigotina, eritrosina e amaranço, em que os pesquisadores observaram alterações na coloração das soluções, somente, quando a irradiação ocorreu na presença de catalisadores.

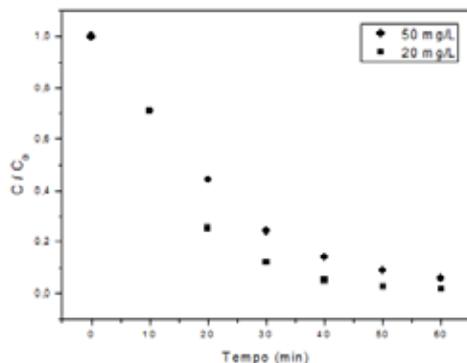


Figura 3: Descoloração das soluções (50 e 20 mg/L) do corante amarelo crepúsculo versus tempo de irradiação.

Em 60 minutos de irradiação, a coloração da solução do amarelo crepúsculo 20 mg/L foi reduzida em 98%, enquanto que a solução 50 mg/L reduziu 89%. Por outro lado, para o corante azul brilhante, percentuais de 97% para 20 mg/L e 92% para 50 mg/L, só são alcançados em 210 minutos. No entanto, nos primeiros 60 minutos, é observada uma redução de, apenas, 60%. Este fato pode ser explicado pela diferença nas estruturas moleculares dos dois corantes, tendo em vista que a quebra das ligações no corante azul brilhante acontece mais lentamente por possuir uma estrutura molecular mais complexa, Figura 1. De acordo com Khataee et al. (2010)¹⁶, o grupo azo, é susceptível à fotodegradação, o que faz com que o corante amarelo crepúsculo, seja mais facilmente degradado.

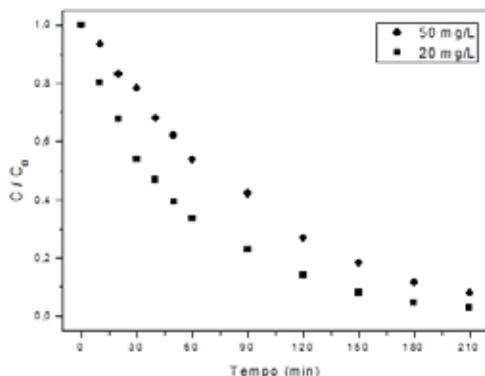


Figura 4: Descoloração das soluções (50 e 20 mg/L) do corante azul brilhante versus tempo de irradiação.

O perfil das curvas ilustrado pelas Figuras 5 e 6, obtidas a partir da regressão linear das curvas experimentais da descoloração, sugerem uma cinética de primeira ordem, pois a diminuição no logaritmo da concentração ocorre linearmente com o tempo. Estes resultados são semelhantes aos apresentados na literatura para os estudos de fotodegradação de diversos corantes.^{1,19}

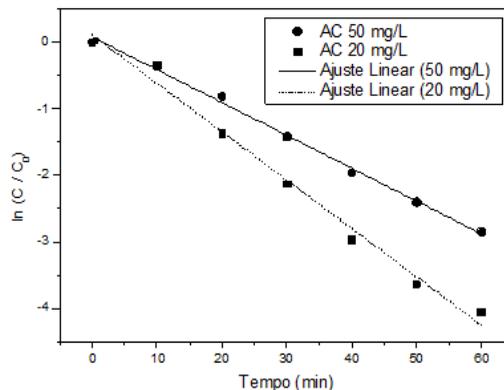


Figura 5: Curva de primeira ordem para a descoloração das soluções (50 e 20 mg/L) do corante amarelo crepúsculo versus tempo de irradiação.

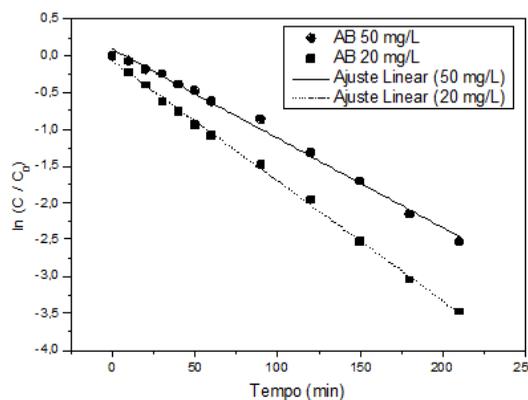


Figura 6: Curva de primeira ordem para descoloração das soluções (50 e 20 mg/L) do corante azul brilhante versus tempo de irradiação.

Os parâmetros cinéticos, calculados a partir das Figuras 5 e 6, estão apresentados na Tabela 1. Os valores de k1 comprovam quantitativamente o que é observado nas Figuras 3 e 4, ou seja, a descoloração das soluções acontece mais

favoravelmente nas concentrações menores, independente do tipo de corante. Sendo estes valores de k_1 compatíveis aos obtidos por Catanho et al. (2006)⁶ no estudo de degradação de corantes têxteis com tratamento fotoeletroquímico.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos calculados para os corantes

Corante	Concentração (mg/L)	k_1 (min ⁻¹)	R2
Amarelo crepúsculo	20	0,032	0,987
Azul brilhante	20	0,016	0,998
Amarelo crepúsculo	50	0,021	0,995
Azul brilhante	50	0,012	0,994

As Figuras 7 e 8 ilustram os espectros de absorvância para as amostras dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante, respectivamente, durante o processo de descoloração. Observa-se um decréscimo das bandas de absorção, características destes corantes ($\lambda = 482$ nm e 628 nm) no decorrer do tempo de irradiação. Segundo a literatura, este comportamento está associado ao rompimento das ligações (-N=N- e C=N-), resultando na descoloração das soluções^{16, 17, 18}. Durante todo o processo, não houve o surgimento de nenhuma nova banda de absorção na região do visível ou mesmo na ultravioleta, resultado semelhante ao observado por Khataee et al. (2009)¹⁹ no estudo de fotodegradação do corante azul brilhante, com uso de TiO₂ como catalisador, o que mostra que o processo de descoloração aconteceu sem a formação de subprodutos.

Por outro lado, de acordo com Salgado et al. (2009)²⁰, na região de comprimento de onda ($\lambda = 210$ nm) é esperada a absorção da maioria dos subprodutos formados na degradação dos compostos contendo grupos cromóforos tipo azo e índigo. Portanto, como é mostrado na Figura 7, não houve absorção nesta região durante todo o processo, indicando que a descoloração do corante amarelo crepúsculo, também, aconteceu sem a formação indesejada de subprodutos.

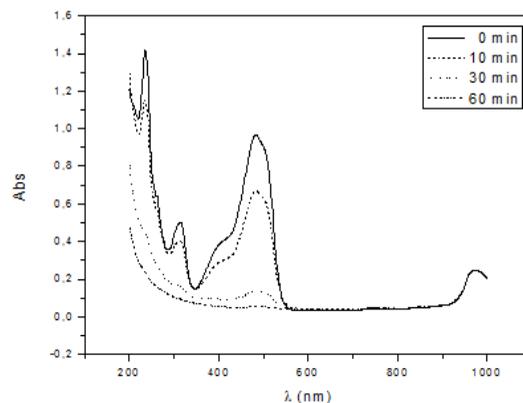


Figura 7: Espectro UV/Vis do corante amarelo crepúsculo (20 mg/L), em diferentes tempos de irradiação.

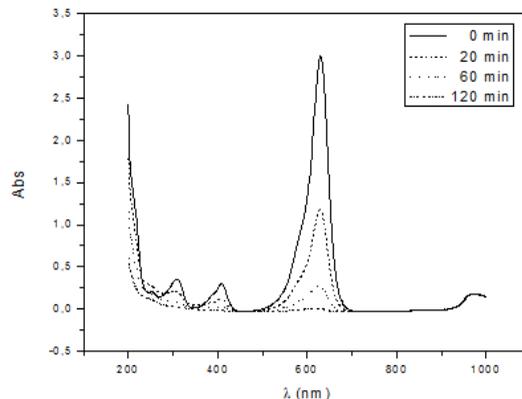


Figura 8: Espectro UV/Vis do corante azul brilhante (20 mg/L), em diferentes tempos de irradiação.

Conclusões

Os resultados mostraram que existe a possibilidade de tratamento dos corantes alimentícios utilizando apenas radiação ultravioleta (tratamento fotolítico), não sendo necessária a adição de agente oxidante para o processo de descoloração. A eficiência, ao final deste processo, alcançou percentuais de 98 % para o corante amarelo crepúsculo e 97 % para azul brilhante, sendo a velocidade de descoloração muito maior para o corante amarelo crepúsculo. O estudo cinético mostrou que o clareamento das soluções segue um comportamento de primeira ordem, corroborando com os dados experimentais.

Os espectros de absorvância para as amostras dos dois corantes mostraram uma diminuição das bandas de absorção características destes materiais no decorrer do tempo de irradiação. Também não foram observadas bandas de absorção relacionadas com a formação de subprodutos intermediários, comprovando que não apenas acontece a descoloração das soluções, como há indícios de uma degradação por completo dos compostos.

Referências

1. Gupta, V.; Suhas. J. Environ. Manage. **2009**, 90, 2313.
2. Essawy, A. A.; Ali, A. E.-H.; Abdel-Mottaleb, M. J. Hazard. Mater. **2008**, 157, 547.
3. Barros, F. A. R.; Stringheta, P. C.; Biotecnologia cienc. desenvolv. **2006**, 36, 18.
4. Vidotti, E. C.; Rollemberg, M. C.; Quim. Nova. **2006**, 29, 230
5. Abrantes, S. et al. Analytica. **2007**, 27, 30.
6. Catanho, M.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. de J. Quím. Nova. **2006**, 29(5), 983.
7. Srinivasan, A.; Viraraghavan, T. J. Environ. Manage. **2010**, 91, 1915.
8. Purkait, M. et al. J. Hazard. Mater. **2007**, 145, 287.
9. Santos, S. C.; Boaventura, R. A. Appl. Clay Sci. **2008**, 42, 137.
10. Bhattacharyya, K. G.; Sarma, A. Dyes Pigm. **2003**, 57, 211.
11. Marmitt, S.; Pirota, L. V.; Stulp, S. Quim. Nova. **2010**, 33(2), 384.
12. Cervantes, T. N. M.; Zaia, D. A. M.; Santana, H, Quim. Nova. **2009**, 32 (9), 2423.
13. Souza, D. R. de et al. J. Photochem. Photobiol., A. **2006**, 179, 269.
14. Wang, S. Dyes Pigm. **2008**, 76, 714.
15. Silva, C. P. et al. Eng. Sanit. Ambiental. **2008**, 13 (1), 73.
16. Khataee, A.; Kasiri, M. J. Mol. Catal. A: Chem. **2010**, 328, 8.
17. Araujo, F. V. Da F.; Yokoyama, L.; Teixeira, L. A. C. Quim. Nova. **2006**, 29(1), 11.
18. Peralta-Hernández, J. et al. Dyes Pigm. **2008**, 76, 656.
19. Khataee, A.; Vatanpour, V.; Ghadim, A. A. J. Hazard. Mater. **2009**, 161, 1225.
20. Salgado, B. C. B. et al. Eng. Sanit. Ambiental. **2009**, 14 (1),

Fernando P. de Sá^{1,*} & Liliane M. Nunes²

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG
Avenida Universitária, s/n, Vale das Goiabeiras, CEP: 75400-000,
Inhumas-GO, Brasil

²Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 74001-970,
Goiânia-GO, Brasil

* E-mail: fernandofpsa@gmail.com

Degradação de Fármacos e Impacto Ambiental

Euzani S. Duarte, Gislene C. S. de Aquino & Rogério G. Lima

O consumo de medicamentos tem aumentado nos últimos tempos e, com isso, as indústrias têm investido cada vez mais em tecnologias, resultando no acréscimo da geração de resíduos farmacológicos, devido à sua degradação, ocasionando várias consequências ao meio ambiente, devido ao descarte incorreto pela população e pelas indústrias. Uma das preocupações das indústrias é com a questão da estabilidade farmacológica, mas os resíduos produzidos por eles são pouco estudados e estes quando lançados no ambiente contaminam os corpos hídricos, o solo e causam alterações aos seres vivos. Este trabalho busca abordar os aspectos socioeconômicos e ambientais relacionados ao descarte de medicamentos, estabelecendo quais os principais problemas ocasionados pelo descarte incorreto, bem como a legislação acerca da destinação dos resíduos farmacêuticos, para isso serão realizados uma revisão bibliográfica no Science American. Muitos medicamentos são descartados de maneira errônea pela população e indústrias, causando, por exemplo, uma disfunção hormonal em peixes, uma resistência em bactérias. A legislação a respeito do tema é extensa, mas há falhas na sua execução e fiscalização, bem como na criação de uma legislação para a coleta de fármacos vencidos ou inutilizados pela população.

Palavras- Chave: *Resíduos farmacológico, degradação, meio ambiente, legislação.*

The medicine consumption has been largely increased over last years. It has taken the industry to invest in new technologies which bring in a increasement in the pharmacological waste production due to its degradation which brings a lot of consequences to the environment occasioned by the wrong discard both from population and from industries. The highest concern of the industries is related to the pharmological stability however the questiono fwaste which is produced is not larged argued. When these wastes are wrongly discarded in the environment they can contaminate the hydric resourses, the land and drive many changes to the living beings. This work aims to approach both the socio-economic and environmental aspects that are related to the drug discard attempting to establish what are the main problems occasioned by the wrong discard it is also aimed to discuss the current legislation about this issue. Seeking it, a bibliographical review has been done on the Science American. Lots of medicine are wrongly discarded by the population and industry causing, for instance, the fish hormonal disfunction and bacterias resistance. There is a long legislation about this issue however should be highlighted that there are some fails both in its application and at its supervision and in which is related to the a new legislation that rules the discard of expired or non-used drugs from the population

Key-words: *pharmacological waste, degradation, environment, legislation.*

Introdução

O aumento populacional está associado ao aumento do nível de vida que tem contribuído com o elevado consumo de medicamentos e conseqüentemente com o aumento na diversidade de produtos com componentes e materiais de difícil degradação e maior toxicidade. O Brasil está entre os maiores consumidores de medicamentos do mundo. Contudo, essa produção de medicamentos, muitas vezes, provoca um grande acúmulo de resíduos sólidos no ambiente. A baixa volatilidade desses compostos indica que sua distribuição no meio ambiente acontecerá principalmente por meio de transporte aquoso, mas também através da cadeia alimentar e dispersão (Tambosi, 2008).

Esses resíduos apresentam várias rotas de entrada no meio ambiente, por exemplo, através da eliminação por excreção após a ingestão, injeção ou infusão de medicamentos, a quantidade excretada depende do tipo de medicamento e do indivíduo; da remoção de medicação tópica durante o banho; e da disposição de medicamentos vencidos ou não mais desejados no esgoto ou no lixo comum (Glassmeyer ST, et al. 2009), chegam às estações de tratamento de esgoto na sua forma original, ativa, sem sofrer alterações do metabolismo no corpo humano. Por mais eficaz que seja a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE), pois a completa eliminação dos resíduos irá depender do medicamento que o deu origem e também da tecnologia do tratamento de esgoto, assim colaboram de forma mais eficaz para a contaminação ambiental, agindo em organismos vivos. (Américo et al., 2012). Outro fator de contaminação é a indústria farmacêutica aparece como uma das maiores geradoras de efluentes líquidos, tendo em vista o largo consumo de água para limpeza e manutenção de seus equipamentos. (Napoleão et al. 2011) e o descarte de produtos químicos acabados e inacabados, gerando a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento que garantam uma boa eficiência na remoção desses poluentes emergentes.

O descarte inadequado de produtos químicos tem capacidade de colocar em risco e comprometer os recursos naturais e a qualidade de vida das atuais e futuras gerações (Brasil, 2006).

As características químicas dos medicamentos apresentam um risco potencial à saúde pública e ao meio ambiente. Seus resíduos possuem componentes resistentes, de difícil decomposição, que podem contaminar o solo e a água, os quais,

muitas vezes, são utilizados para abastecimento, muitos desses contaminantes não são removidos pelos sistemas de tratamento de água convencionais e podem, assim, causar danos irreversíveis à saúde da população.

Atualmente, a população tem adquirido uma maior conscientização em relação aos problemas ambientais e seus efeitos na qualidade de vida, quando verificam algum erro, denunciam para as autoridades para que estas tomem as cabíveis providências, mas, esta é ainda uma pequena parcela da população. Antibióticos, hormônios, antipênicos, anti-inflamatórios, analgésicos são os fármacos mais comuns no meio ambiente, sendo detectados em esgoto doméstico, águas superficiais e subterrâneas. A Ciprofloxacina, um dos antibióticos mais utilizados, foi encontrado em efluentes de ETE na Suíça, uma concentração 0,37 µg L⁻¹; o diclofenaco, um anti-inflamatório em efluente de ETE na Itália 2,47 µg L⁻¹; o hormônio contraceptivo 17α-Etinilestradiol em efluente de ETE no Brasil 5,0 µg L⁻¹ (Melo, et al. 2008).

Objetivo: Abordar os aspectos socioeconômicos e ambientais, relacionados ao descarte de medicamentos, estabelecendo quais os principais problemas ocasionados pelo descarte incorreto, bem como a legislação acerca da destinação dos resíduos farmacêuticos.

Material e Método

Estudo qualitativo a partir de uma revisão bibliográfica no Science American utilizando os seguintes termos: degradação de fármacos; legislação para descarte de fármacos; descarte de fármacos e meio ambiente.

ANÁLISE DOS FÁRMACOS

Por muitos anos, o homem extraiu de forma extensiva os recursos naturais acarretando o descarte de todo o material inutilizado para a aquisição do produto final, contribuindo com a geração de resíduos. Nas áreas da medicina e farmacêutica, a atuação dos profissionais não seria diferente, todos os anos, o volume de medicamentos descartados é enorme devido a prescrições erradas, abandono de tratamento, automedicação, doações de medicamentos e etc, sendo que “nesses fármacos,

entre 50 e 90% de sua dosagem permanece inalterada quando excretada e persiste no meio ambiente” (Balbino, 2011).

Pesquisas apontam que a população mundial atinge cerca de 7 bilhões de habitantes, e de acordo com o Programa da ONU para o Meio Ambiente (PNUMA), gera 1,3 bilhão de toneladas de lixo por ano. Os maiores geradores são: Estados Unidos, China, União Europeia, Japão e Brasil. A redução da produção de lixo é tratada com prioridade pela lei federal no Brasil, porém, a realidade é outra. Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), referente a 2010, a produção de lixo no país cresceu seis vezes mais do que a população. E mais: a quantidade de resíduos com destinação inadequada aumentou quase dois milhões de toneladas, em relação a 2009.

Dentre esses resíduos, os gerados pela saúde, os químicos, são de grande risco para o meio ambiente, devido à sua dificuldade de tratamento e destruição. Esses resíduos são classificados pela ANVISA como “Grupo B”, ou seja, resíduos que contêm substâncias prejudiciais à saúde pública ou ao meio ambiente, independentemente de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade.” (Brasil, 2003). Além disso, esses resíduos químicos são divididos em 8 categorias: “B1- resíduos dos medicamentos ou dos insumos farmacêuticos quando vencidos, contaminados, apreendidos para descarte, parcialmente utilizados, e demais medicamentos impróprios para consumo, que oferecem risco; B2- se diferencia do B1- por não oferecer risco devido a seu princípio ativo e forma farmacêutica; B3- resíduos e insumos farmacêuticos dos medicamentos controlados pela Portaria MS 344/98 e suas atualizações; B4- saneantes e desinfetantes; B5- substâncias para revelação de filmes usados em Raio X; B6- resíduos contendo metais pesados; B7- reagentes para laboratório, isolados ou em conjunto; B8- outros resíduos contaminados com substâncias químicas perigosas.”

Esses fármacos devido a sua dificuldade de tratamento e destruição, e sua ação sobre o meio ambiente têm recebido uma atenção especial. Vários países, a saber: Alemanha, Reino Unido, Itália desenvolveram pesquisas com o objetivo de detectar seus resíduos no meio ambiente. Foram identificados 36 fármacos diferentes em diversos rios, dentre eles: antilipidêmicos, hidroclorotiazida, carbamazepina, ibuprofeno, benzaflibrato,

eritromicina, lincomicinas e claritromicina, anagésico-antipiréticos, anti-inflamatório e anti-hipertensivo, em algumas Estações de Tratamento de Esgoto também tem sido detectada a presença de fármacos, como: ofloxacino, furosemida, atenolol.

No Brasil, pesquisas referentes à qualidade da água potável na região de Campinas, São Paulo, foram identificadas, na água distribuída para consumo para a população, substâncias como dietilftalato, dibutilftalato, cafeína, bisfenol A, estradiol, etinilestradiol e progesterona, compostos que não deveriam ser encontradas na água consumida por seres humanos (Ghiselli, 2010).

Os fármacos empregados com um propósito terapêutico, após atuarem no organismo e serem metabolizados, podem ser excretados como metabólitos, hidrolisados, ou na forma original. O metabolismo elimina moléculas de droga em excesso, assim como outros compostos tóxicos que não pertencem ao organismo e que sofrem uma série de biotransformações enzimáticas e os converte em compostos mais polares e hidrofílicos (Ikehata et al., 2006). Podem ainda estar conjugados com moléculas polares como glicuronídeos, no entanto, esses conjugados são facilmente clivados, disponibilizando substâncias farmacêuticamente ativas nos esgotos domésticos. Por isso, são de difíceis eliminação pelas ETEs nestas, podem ser degradados, adsorvidos ou ainda reativados, como resultado da atividade microbiana (Silva, 2012).

O metabolismo da droga começa com várias reações bioquímicas incluindo hidroxilação, epoxidação, redução e hidrólise, nas quais grupos funcionais são introduzidos ou transformados (fase I). Logo depois, moléculas endógenas, altamente polares, tais como ácido glucurônico, sulfato, e aminoácidos são unidos a drogas ou metabólitos da transformação fase I, para gerar conjugados (fase II), que são solúveis em água e podem ser prontamente excretados na urina ou bile. Certas drogas, agentes médicos não-terapêuticos e xenobióticos não são metabolizados porque são substâncias pobres para a metabolização de enzimas (como citocromo P450) e podem ser eliminados lentamente do corpo sem biotransformação (Tambosi 2008).

A grande preocupação das indústrias, no momento de criação de um fármaco, é com a questão da estabilidade farmacológica, no entanto, quando esses são degradados e liberados no meio ambiente, combinam com outros compostos e originam moléculas

instáveis que são tóxicas para o meio biótico e abiótico. Vários estudos demonstraram que diversos fármacos são persistentes no meio ambiente e não são completamente removidos pelas estações de tratamento de esgotos (Sodré et al. 2010), permanecendo por longos períodos, acarretando sérios riscos socioeconômicos e ambientais, representando um risco para a saúde pública e para o meio ambiente, (Balbino, 2011). A produção industrial normalmente orienta-se pela minimização de custos.

Há vários princípios ativos que possuem características de estabilidade e resistência a vários fatores externos como o pH, temperatura, umidade que são importantes para que os medicamentos possam exercer a sua função no organismo e o mantem ativo também no meio ambiente (Lages, 2011).

A presença dos resíduos de fármacos no meio ambiente é resultante das quantidades produzidas e usadas, da frequência de administração, da taxa de excreção dos fármacos ou metabólitos, da propensão da substância em ser adsorvida em solos e da capacidade de degradação do meio em que o resíduo se encontra. Outro fator a ser considerado é que a facilidade de dispersão destes resíduos, através do transporte aquoso, está associada à natureza polar e à baixa volatilidade destes compostos. Isto dificulta o escape do meio aquático, como presumivelmente ocorre com os compostos orgânicos voláteis (Vieira, 2011).

Entre os impactos ambientais mais preocupantes associados a resíduos de fármacos está a genotoxicidade (Gil e Mathias, 2005), que pode ser definida como a capacidade que algumas substâncias químicas apresentam em produzir alterações genéticas em organismos a elas expostos.

As propriedades fisicoquímicas que os fármacos apresentam como sua característica lipofílica, bioacumulativos e baixa pressão de vapor, contribui para a sua dispersão (Torres et al., 2012). Além disso, apresentam facilidade em atravessar a membrana plasmática das células dos animais, já que essas são lipoproteicas. Portanto, têm sido detectados em diversas matrizes ambientais, por meio de técnicas analíticas, as quais se tornaram mais sensíveis e mais abrangentes. Para determinação de compostos farmacológicos em amostras ambientais os métodos mais utilizados, baseiam-se na extração em fase sólida seguida por cromatografia líquida que é um método de separação, no qual os constituintes da amostra

a serem separados são particionados entre duas fases, uma estacionária, geralmente de grande área, e outra um fluido que flui através da primeira. (Torres et al., 2012), cromatografia análises de carbono orgânico total caracteriza pela determinação da taxa de mineralização (transformação dos produtos em CO₂ e H₂O) de um processo de degradação aplicado em moléculas orgânicas (Vieira, 2011), espectrofotometria de absorção molecular UV-visível e espectrometria de massas.

A deposição de fármacos diretamente no lixo comum é mais prejudicial ao meio ambiente do que a excreção pelo organismo, pois fármacos descartados encontram-se na sua forma ativa. Mesmo as drogas que possuem meia vida curta, são passíveis de causar exposições crônicas, uma vez que sua introdução contínua no meio ambiente leva à bioacumulação (Andreozzi e Rafaelli, 2003). Além disso, mesmo que a concentração de alguns fármacos encontrados no meio ambiente seja baixa, a combinação deles pode ter efeitos pronunciados devido os mecanismos de ação sinérgicas (Reis Filho e Barreto, 2007).

A fluoxetina, por exemplo, é um antidepressivo mais usado comum de ser encontrado nos recursos hídricos é um pó cristalino branco solúvel em água com meia vida de eliminação de 4 a 6 dias, é metabolizada no fígado originando a norfluoxetina, meia vida de 4 a 16 dias, entre outros que são excretados na urina (Merck, 2013 apud Silva 2014). Apresenta baixa biodegradabilidade e alto poder de bioacumulação. Pode ser detectada pela cromatografia líquida de alta eficiência, em que uma mistura de compostos é injetada na coluna e são separadas e em seguida detectados eletronicamente

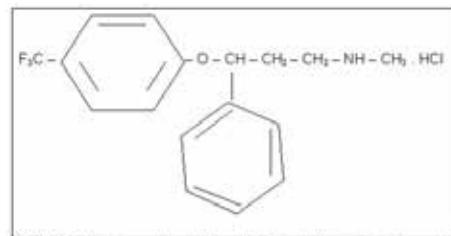


Figura 1. Estrutura molecular do cloridrato de fluoxetina (Silva, 2014).

(Silva, 2014).

A trimetoprima é um dos antibióticos mais resistentes em relação aos processos de degradação principalmente fotocatalise,

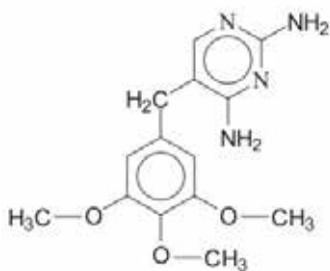


Figura 2. Estrutura molecular da trimetoprima

precisando de tempos de tratamento significativamente maiores.

Devido à incapacidade de remoção de alguns fármacos pelo sistema de tratamento de esgoto, faz-se necessário o uso de técnicas mais sofisticadas, como os processos oxidativos avançados com o uso da irradiação com acelerador de feixes de elétrons (Silva, 2014). Para a eliminação dos resíduos farmacológicos do ambiente, há os processos de adsorção (biótico) em sólidos suspensos (lodo de esgoto) ou com carvão ativado, biodegradação (biótico) em que bactérias que agem mais no meio aquático, e fungos atuam mais no solo, degradam os compostos orgânicos, fotodegradação (abiótico) devido à exposição solar e à hidrólise (abiótico). A adsorção depende das características do fármaco como a hidrofobicidade e interações eletrostáticas, assim, o fármaco irá se agregar com partículas ou microrganismos. Fármacos com caráter ácido, como alguns AINEs (Ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, fenoprofeno, cetoprofeno, naproxeno, diclofenaco, indometacina), o ácido clofibrato, bezafibrato e gemfibrozila ocorrem como íons em pH neutro) e têm pouca tendência de adsorção no lodo. Uma diminuição no pH aumenta razoavelmente a adsorção. Em pH neutro, esses compostos farmacêuticos possuem carga negativa, por isso, ocorrem principalmente na fase dissolvida no efluente (Buser et al., 1998 apud Tambosi, 2008). Carvões ativados podem eliminar vários compostos farmacêuticos poluentes, uma vez que a existência de anéis benzênicos ou grupos amino na estrutura da maioria desses compostos possibilita serem adsorvidos por carvões ativados (Mestre et al., 2007). Estes processos de tratamento podem eliminar completamente tais poluentes por meio da mineralização ou convertê-los para produtos que são menos prejudiciais à saúde

humana e ao ambiente aquático (Tambosi, 2008).

Na via urbana, Gil & Mathias (2005) dizem que os resíduos associados a medicamentos de uso humano podem decorrer principalmente: excreção urinária ou fecal, com consequente contaminação de esgotos por fármacos e/ou seus metabólitos; ou do descarte de medicamentos vencidos em lixos domésticos e na zona rural está associado a medicamentos de uso veterinário, os quais podem ser utilizados para fins diversos. Como exemplo, destaca-se o uso de antibióticos para promoção do crescimento, a adição de hormônios em rações e agentes antiparasitários.

Os fármacos apresentam capacidade de estabelecerem relações fortes com o solo, deixando-o por muito tempo no ambiente podendo acumular ao longo da cadeia alimentar, provocando um desequilíbrio na fauna e flora, os resíduos formados pelos fármacos depositados no meio ambiente principalmente por efluentes urbanos e industriais no início não são detectáveis (Daughton e Temes, 1999). Pequenas concentrações de alguns compostos farmacêuticos podem ser responsáveis por diversas alterações sendo, portanto, um perigo para a saúde pública (Silva 2012). Portanto, são considerados potenciais contaminantes ambientais pois, sendo compostos biologicamente ativos, são capazes de induzir os mais diversos efeitos sobre os organismos (Jorgensen et al 2000). Deve-se considerar o fato de que esses produtos fazem uma seleção dos microrganismos, deixando vivos apenas os mais resistentes (Balbino, 2011). Assim, as bactérias poderão sofrer mutações no seu material genético, tornando-as mais resistentes a várias classes de medicamentos.

Os fármacos, mesmo quando projetados para atuarem em seres humanos, afetam organismos aquáticos devido à semelhança nos receptores para determinados medicamentos, afetando a hierarquia biológica (célula, órgão, organismo, população e ecossistema) (Suchara, 2007). A presença de alguns grupos de fármacos no meio ambiente merece atenção especial, dentre eles estão os antibióticos e os estrogênios. Os primeiros, devido ao desenvolvimento de bactérias resistentes (Boletim Informativo, 2011). O aumento populacional de bactérias devido ao aumento de nutrientes disponíveis a elas, gera uma competição pelo oxigênio entre os seres aquáticos causando um desequilíbrio ecológico (Miranda, 2013). Os estrogênios, pela potencialidade de afetar adversamente o sistema reprodutivo de organismos aquáticos, causando efeito de “feminização” nos peixes machos,

podem afetar negativamente o sistema endócrino de diversos organismos aquáticos são solúveis em gordura, assim, altos níveis podem estar presentes em carne, peixe, ovos e derivados do leite. O aumento crescente das concentrações dos metabólitos destes compostos, como o 17α etinilestradiol, mestranol e o diestilbestrol, tem sido causado pela descarga de uma grande quantidade de medicamentos expirados (não utilizados) advindos de domicílios, resíduo de hospitais e indústrias farmacêuticas (Torres 2012). Os estrogênios em seres humanos podem causar câncer em testículo, na tireoide, na mama em mulheres jovens, diminuição do número de esperma em homens férteis, e isso tem chamado a atenção da Organização Mundial de Saúde – OMS, embora não seja possível ainda identificar como os contaminantes emergentes afetam o equilíbrio do sistema hormonal dos seres vivos, o crescimento também não pode ser explicado apenas pela genética.

Os resíduos da fluoxetina, por exemplo, causam efeitos nos sistemas reprodutivo dos animais, peixes, reptéis e aves, reduz a produção de esperma no homem. A análise das águas brutas, realizada na mesma pesquisa, também resultou em dados preocupantes. No Rio Atibaia, por exemplo, as amostras revelam concentrações significativas do fármaco diclofenaco e dos hormônios estradiol, etinilestradiol e progesterona (Ghiselli, 2010).

Apesar da classificação dos resíduos químicos, dos estudos realizados acerca das substâncias geradas por eles e seus efeitos sobre o meio ambiente, existe um descaso e despreparo na questão do manejo de tais substâncias em muitos lugares do mundo. Nos países desenvolvidos, existe gerenciamento de resíduos. Na Inglaterra e Alemanha, usa-se a incineração do lixo para produzir energia, nos EUA, o lixo é destinado a aterros sanitários adequados, incineração, reciclagem e compostagem.

Mas especificamente com fármacos, o que fazer após expirar o prazo de validade. Na maioria das vezes, por falta de orientação e alternativa, o usuário tem descartado forma inadequada o medicamento no meio ambiente, ocorrendo geralmente nos vasos sanitários e no lixo doméstico.

O regime diferenciado de contratações, RDC, nº 33 (Brasil, 2003) preconiza que o gerenciamento dos resíduos sólidos em saúde constitui-se um conjunto de procedimentos de gestão, planejados e implementados a partir de bases científicas e técnicas, normativas e legais. Assim, deve ser aplicado para reduzir a produção de resíduos e proporcionar aos resíduos gerados, um

encaminhamento seguro, de forma eficiente, visando à proteção dos trabalhadores, à preservação da saúde pública, dos recursos naturais e do meio ambiente. Duas normas em exercício no país também tratam da questão de descarte dos resíduos gerados na área da saúde. São elas a RDC no. 306 da ANVISA (Brasil, 2004), que dispõe sobre o gerenciamento dos resíduos de saúde, e a resolução no. 358 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (Brasil, 2005), que dispõe sobre o tratamento e disposição final dos resíduos de saúde por eles gerados.

A posição desenfreada do Brasil em relação à produção de lixo requer uma atenção especial. Programas de educação ambiental são essenciais na contenção e no descarte correto do medicamento. Todas as instituições, família, escola, igreja, empregatícia, podem abraçar essa causa, assumindo responsabilidades socioeducativa em sua comunidade. Em relação à legislação, a criação de pontos para coleta dos remédios é uma forma de assegurar o gerenciamento desses resíduos, para serem encaminhados ao descarte adequado, passando, assim, a ser responsabilidade das farmácias e drogarias a destinação final desses medicamentos. As farmácias e drogarias poderão reutilizar esses medicamentos ou destiná-los a aterros sanitários próprios para a deposição e destruição de resíduos sólidos. Porém, somente com a elaboração de uma legislação eficiente e coercitiva, as presentes alternativas concretas para esse problema que o descarte correto de medicamentos poderão ser uma realidade.

Legislação

A Constituição Federal, em seu artigo 196, dispõe que “A saúde é direito de todos e dever do Estado, garantido mediante políticas sociais e econômicas que visem à redução do risco de doença e de outros agravos e ao acesso universal e igualitário às ações e serviços para sua promoção, proteção e recuperação”.

Após nossa Carta Magna, o assunto foi abordado pela Lei n.º 8.080/90, que dispôs sobre as condições para a promoção, proteção e recuperação da saúde, a organização e o funcionamento dos serviços correspondentes, determinando em seu artigo 13, inciso III a necessidade de articulação de políticas públicas que tratem das atividades farmacêuticas.

Em seguida, surgiram diversas legislações no intuito de regulamentar o gerenciamento final de medicamentos. A

associação Brasileira de Normas e Técnicas (ABNT), por meio da NBR 12.808, em 1993, classificou os Resíduos de Serviços de Saúde (RSS) em classe A (resíduo infectante – agulha e gaze); classe B (resíduo especial – químico, farmacêutico e radioativo); classe C (resíduo comum – papel e restos de comida), mas não se tratou sobre a questão do descarte.

Quase uma década após, a Lei n. 9.966/2000 Instituiu a Taxa de Serviços Administrativos - TSA, em favor da Superintendência da Zona Franca de Manaus - Suframa, estabeleceu preços a serem cobrados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - Ibama, criou a Taxa de Fiscalização Ambiental – TFA. A Lei n. 9.974/2000 dispôs sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. Houve ainda normas estabelecidas pelos órgãos do Sistema Nacional do Meio Ambiente (Sisnama); do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS); do Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária (Suasa); do Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Sinmetro).

Em 7 de dezembro de 2004, surge a Resolução da Diretoria Colegiada da Agência Nacional do Meio Ambiente - RDC n.º 306, que dispõe sobre o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde, classificando os em: grupo A – resíduos com risco biológico; grupo B – resíduos com risco químico; grupo C – rejeitos radioativos; grupo D – resíduos comuns e grupo E – resíduos perfuro cortantes. Em seguida, vem a Resolução n.º 358/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA que dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências. Aplica-se ainda à questão dos resíduos sólidos a Lei n.º 11.445/2007 que estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico.

Apesar da colaboração de todos os dispositivos citados, a legislação mais abrangente estava por vir. No ano de 2010, foi promulgada a Lei n.º 12.305/10, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispondo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos.

Como se pode observar, existe legislação acerca do tema, **o problema está fato desta atribuir obrigações** apenas aos responsáveis pela fabricação e distribuição à destinação final correta dos produtos existentes dentro do seu estabelecimento. Estes, por sua vez, não possuem obrigação legal de recolher os fármacos que sobram dos produtos que vendem, gerando um enorme problema, o descarte incorreto de medicamentos pela população.

Conclusão

Existe hoje a necessidade do desenvolvimento e utilização de novos processos de tratamento de efluentes, devido à ineficiência dos tratamentos convencionais, que garantam uma boa remoção empregando técnicas capazes de identificar e quantificar estes compostos, bem como buscar e utilizar processos capazes de degradar esse tipo de poluente. Parte dos resíduos farmacológicos encontrados no meio ambiente, principalmente, no meio aquático, são lançados pelos esgotos residenciais. Portanto, há a necessidade de conscientizar a população com implantação de projetos municipais em relação à forma adequada de descarte de medicamento, ao uso racional desses e ao não abandono dos tratamentos ou a auto medicação, definição de locais para a coleta e, conseqüentemente, o descarte adequado. Estas são as principais causas dos descartes residenciais.

Referências Bibliográficas

1. Lei n.º 8.080 de 19 de setembro de 1990. Dispõe sobre as condições para a promoção, proteção e recuperação da saúde, a organização e o funcionamento dos serviços correspondentes e dá outras providências. Planalto. **2015**.
2. Resolução n.º 358, de 29 de abril de 2005. Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente. **2015**.
3. Lei n.º 12.305, 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. Brasília: DOU, 3 ago. 2010. **2015**.
4. Américo, J. H. P.; Isique, W. D.; Minillo, A.; Carvalho, S. L.: TORRES, N. H. Fármacos em uma estação de tratamento de esgoto na região Centro-oeste do Brasil e os riscos aos recursos hídricos. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, Porto Alegre, v.17, n.3, p.61-67, **2012**
5. Andreozzi, R.; Rafaele M. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere. v.50, n.10, p.1319-1330, **2003**.

6. ANVISA. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 306, de 07 de dezembro de 2004. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde. DOU, 10 dez. **2004**.
7. ANVISA. Medicamentos: Conceitos Técnicos. **2015**
8. Baibino, Michele Lucas Cardoso; Balbino Estefane Cardoso. O descarte de medicamentos no Brasil: Um olhar socioeconômico e ambiental do lixo farmacêutico, SP, **2010**.
9. Balbino, Estefane Cardoso; Balbino, Michele Lucas Cardoso. O descarte de medicamentos no Brasil: Um olhar socioeconômico e ambiental do lixo farmacêutico. In: Âmbito Jurídico, Rio Grande, XIV, n. 86, mar **2011**.
10. Buser H.r., Poiger T., Müller M.d. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. Environ. Sci. Technol., v.32, p.3449-3456, **1998**.
11. Boletim Informativo Do Cim-Rs. Prática profissional: Descarte de medicamentos Maio **2011**. Disponível em: www.ufrgs.br/boletimcimrs
12. Bound J.p.; Voulvoulis N. Pharmaceuticals in the aquatic environment-a comparison of risk assessment strategies. Chemosphere, v.56,p.1143-1155, **2004**.
13. Brasil. Constituição (1988). Constituição da República Federativa do Brasil. In: Vade Mecum: Profissional e Acadêmico. Organização dos textos Antonio Luiz Toledo Pinto, Márcia Cristina Vaz dos Santos Windt e Livia Céspedes. 4. ed. São Paulo: Saraiva. **2007**.
14. Conama. Resolução nº 316, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. DOU 20 nov. **2002**.
15. Doughton, C.g.; Ternes, T.a. pharmaceutical and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? Environmental Health Perspectives 107. **1999**.
16. Ferreira, J.a. Resíduos Sólidos e Lixo Hospitalar: uma discussão ética. Caderno de Saúde Pública, v.11, n.2, **1995**.
17. Gil, E. De S.; Mathias, R.o. Classificação e riscos associados aos resíduos químicos Farmacêuticos. Revista Eletrônica de Farmácia, v.02, **2005**.
18. Glassmeyer St, Hinchey Ek, Boehme Se, et al. Disposal practices for unwanted residential medications in the United States. Environ Internat. 566-72. **2009**.
19. Hoppe Taise Raquel Grings, Araujo Luiz Ernani Bonesso. Contaminação do Meio Ambiente pelo Descarte Inadequado de Medicamentos Vencidos ou não Utilizados. v 6, P.1248-1262. **2012**.
20. Ikehata K., Naghashkar N.j., El-Din M.g. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. Ozone: Sci. Technol., v.28, p.353-414, **2006**.
21. Jorgensen, S. E.; Halling-Sorensens, B. Drugs in the environment, Chemosphere, 40 (7) p. 691-699. **2000**.
22. Lages, Andreina da Silva. Presença ambiental de resíduos fármacos: fontes, concentrações, efeitos potenciais e formas de tratamento. Faculdade Fernando Pessoa Porto, **2011**.
23. Melo, Silene Alessandra Santos; Trovó, Alam Gustavo; Bautitz, Ivonete Rossi; Fernandes, Raquel. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química de Araraquara, SP. **2008**.
24. Merck, Cloridrato de fluoxetina. **2015**
25. Miranda, Amanda Carvalho. Desenvolvimento de um método para monitoramento da contaminação do solo pelo fármaco azitromicina uma abordagem sustentável. Dissertação mestrado–UNINOVE, São Paulo, **2013**.
26. Mestre A.s., Pires J., Nogueira J.m.f., Carvalho A.p. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. Carbon, v.45, p.1979-1988, **2007**.
27. Napoleao, D. C; Silva, R.f.; Silva, P.t.s.; Benachour, M; SILVA, V.L.: Degradação de contaminante emergente (ácidoacetilsalicílico) utilizando processo foto-fenton. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Pe.
28. Reis Filho, R.w; Barreiro J.C. Fármacos ETEs e Corpos Hídricos. RevistaAmbi-Água, Taubaté, v.2, p.54-61, **2007**.
29. Silva, Pedro Filipe Ramos. Resíduos de medicamento nos RSU: Riscos e consequências. Universidade Fernando Pessoa. Porto **2012**
30. Silva, Vanessa Honda Ogihara. Avaliação da toxicidade e da degradação do fármaco cloridrato de fluoxetina, em solução aquosa e em mistura com esgoto doméstico, empregando irradiação com feixe de elétrons. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, SP. **2014**.
31. Sodré, F. F.; Pescara, I. C.; Montagner, C. C.; Jardim, W. F. Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. MicrochemicalJournal, New York, v. 96, p. 92-98, 2010.
32. Suchara, E.A. Desenvolvimento de Metodologias Analíticas para determinação de fármacos em fluidos biológicos e amostras ambientais por cromatografia líquida e gasosa. Florianópolis, **2007**.
33. Tambosi, José Luiz. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, **2008**.
34. Torres, N.h.; Romanholo Ferreira, L.f.; Americo, J. H. P.; Freguglia, R. M. O.; Moura-Andrade, G. C. R.; Tomisielo, V. L. Analysis and occurrence of residues of the hormones estriol, 17alpha-ethinylestradiol and 17beta-estradiol in urban water supply by HPLCAD. IOSRJEN JournalofEngineering, v. 2, p. 984-989, **2012**.
35. Vieira, Karla Moreira, Aplicação dos processos oxidativos, redutivos e (foto) eletroquímicos na degradação de fármacos em meio aquoso. MG, 2011.

Euzani S. Duarte; Gislene C. S. de Aquino* & Rogério G. Lima

Centro Universitário De Anápolis - UniEVANGÉLICA - Av. Universitária Km. 3, 5 - Cidade Universitária, Anápolis - GO, 75083-515

*E-mail: gislene_sousa2@yahoo.com.br

Qual é o Papel da Cristalografia no Emergente Cenário Científico e Tecnológico Mundial?

O conhecimento estrutural de substâncias constitui importante papel no trabalho científico, uma vez que tal elucidação permite a compreensão de propriedades químicas, físicas e biológicas dos compostos. Diversas técnicas são usadas para esse objetivo, porém, visto a necessidade de conhecimento do arranjo tridimensional dos átomos, Almeida et al.¹ citam a Difração de Raios-X por Monocristais, Difração de Nêutrons, Ressonância Magnética Nuclear, Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo, Microscopia Eletrônica e Modelagem Teórica. Assim, a Difração de Raios-X é a mais adequada, uma vez que possui alta resolução para descrição da densidade eletrônica por meio da obtenção indireta da correspondente imagem².

Devido ao possível conhecimento das propriedades das substâncias, as análises cristalográficas são frequentes em campos de pesquisa, como Ciência de Materiais³, Química Orgânica⁴, Química Ambiental⁵ e Farmacologia⁶. Além dos campos supracitados, a cristalografia se mostra imprescindível na determinação de fármacos obtidos por vias sintéticas e/ou produtos naturais, isto é, os campos da Farmacologia e Farmacognosia⁷.

Mais especificamente na farmacologia, a análise estrutural tem importante papel na descrição de possíveis atividades farmacológicas. Por exemplo, na farmacodinâmica, um fármaco estruturalmente inespecífico depende única e exclusivamente das propriedades físico-químicas da molécula analisada, sendo sua complexação junto a macromoléculas ocorrida predominantemente através de interações de van der Waals, como os anticonvulsivantes. Por outro lado, o reconhecimento molecular de um fármaco

estruturalmente específico na biomacromolécula se dá em função do arranjo tridimensional dos grupamentos funcionais e suas propriedades moleculares, ilustrado pelo modelo ajuste-induzido⁸.

Somado a isso, a cristalografia tem importante papel também na otimização da atividade biológica de fármacos, como os citados anteriormente. Dentre as modificações cristalinas que podem ser responsáveis por essa otimização, destacam-se os cocristais de fármacos por conterem um ingrediente farmacêutico ativo (IFA) e uma molécula sem toxicidade (ou outro IFA), denominado coformador⁹⁻¹¹. Uma vez que a baixa solubilidade de fármacos ainda é uma limitação, os cocristais têm ganhado espaço na literatura pois, mesmo que sem alteração da estrutura molecular, apresentam uma solubilidade até cem vezes maior quando comparado ao fármaco isolado, influenciando em sua biodisponibilidade¹²⁻¹⁴.

Estudos mostram a Microscopia Eletrônica de Transmissão – um tipo de cristalografia – sendo usada na elucidação estrutural de zeólitas e materiais mesoporosos¹⁵⁻¹⁷. Tais materiais têm recebido atenção ultimamente devido ao seu interesse industrial em catálise, separação e troca iônica. Assim como nos fármacos, a caracterização estrutural de materiais porosos é imprescindível para o entendimento e otimização de suas propriedades físico-químicas, assim como para a aplicação no desenvolvimento de novos materiais¹⁸.

Finalmente, todos os exemplos supracitados somados a uma ampla gama de aplicações da metodologia cristalográfica são suficientes para explicar o aumento da produção científica relacionada a tais análises. Isso pode ser

mensurado tanto a partir da ciencimetria quanto a partir do Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). O CCDC é um banco de dados de estruturas cristalinas com pouco mais de cinquenta anos de criação e que já possui quase 900 mil estruturas depositadas. Concluímos essa breve apresentação destacando que o campo de pesquisa em cristalografia tem futuro promissor uma vez que a International Union Of Crystallography tem unido forças com a UNESCO desde 2014 (o ano internacional da cristalografia) no sentido de encorajar a criação de centros regionais e sub-regionais para o oferecimento de treinamento e experimentação na área, além da criação de um jornal científico de livre acesso, IUCrJ.

Referência

1. L. R. Almeida, J. J. Silva, V. S. Duarte, T. N. S. Santos and H. B. Napolitano, *Rev. Process. Quim.*, **2014**, 8, 75–86.
2. M. V. Kovalchuk, *Crystallogr. Reports*, **2011**, 56, 539–552.
3. L. B. De Paiva, a. R. Morales and F. R. V. Díaz, *Cerâmica*, **2008**, 54, 213–226.
4. M. S. Sader, M. Ferreira and M. L. Dias, *Polímeros*, **2006**, 16, 12–18.
5. D. a. Fungaro, J. C. Izidoro and R. S. Almeida, *Eclét. Quim.*, **2005**, 30, 31–35.
6. M. W. Biavatti, P. C. Vieira, M. F. D. G. F. Da Silva, J. B. Fernandes, S. R. Victor, F. C. Pagnoccab, S. Albuquerque, I. Caracelli and J. Zukerman-Schpector, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2002**, 13, 66–70.
7. V. Cortez-gallardo, J. P. Macedo-ceja and G. Arteaga-aureoles, **2004**, 15, 123–136.
8. E. J. Barreiro and C. A. M. Fraga, *Química Medicinal: As bases moleculares da ação dos fármacos*, Artmed Editora, Porto Alegre, 3rd edn., **2015**.
9. A. B. O. Rocha, G. Kuminek, T. C. Machado, J. Rosa, G. S. Rauber, P. A. Borba, S. Siedler, H. K. Stulzer, S. L. Cuffini, N. Rodriguez-Hornedo and S. G. Cardoso, *Quim. Nova*, **2016**, 39, 1112–1125.
10. D. J. Good and N. Rodríguez-Hornedo, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 2252–2264.
11. E. Grothe, H. Meekes, E. Vlieg, J. H. Ter Horst and R. De Gelder, *Cryst. Growth Des.*, **2016**, 16, 3237–3243.
12. D. P. McNamara, S. L. Childs, J. Giordano, A. Iarriccio, J. Cassidy, M. S. Shet, R. Mannion, E. O'Donnell and A. Park, *Pharm. Res.*, **2006**, 23, 1888–1897.
13. M. B. Hickey, M. L. Peterson, L. A. Scoppettuolo, S. L. Morrisette, A. Vetter, H. Guzmán, J. F. Remenar, Z. Zhang, M. D. Tawa and S. Haley, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **2007**, 67, 112–119.
14. J. F. Remenar, S. L. Morissette, M. L. Peterson, B. Moulton, J. M. MacPhee, H. R. Guzmán and Ö. Almarsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8456–8457.
15. A. Taguchi and F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, 77, 1–45.
16. X. Zhao, X. Bu, T. Wu, S.-T. Zheng, L. Wang and P. Feng, *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 2344.
17. A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keefe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 58–67.
18. J. Sun and X. Zou, *Dalt. Trans.*, **2010**, 39, 8355.

Jean M. F. Custodio^{a*} &
Fernando H. O. Alves^b

^aInstituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 75132-400, Goiânia – GO, Brasil

^bCiências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, 87020-900, Anápolis – GO, Brasil

*e-mail: jeanmfcustodio@gmail.com

Indústria, Desenvolvimento e Sustentabilidade: um Olhar Sobre a Questão dos Selos Ambientais.

Em tempos atuais, a interação entre a sociedade e o espaço ambiental está ganhando novas formatações, novas dimensões, e a concepção de desenvolvimento sustentável vem passando a se configurar nas discussões dos espaços industriais brasileiro. Que as indústrias são poluidoras em potencial, isso não se discute. Não existe meio de produção que não gere algum tipo de resíduos, sendo assim, é necessário estabelecer regras que visem à preservação ambiental à ecoeficiência .

A ABETRE (2003) aponta que o controle dos resíduos industriais depende ainda: de políticas públicas em relação à geração de resíduos industriais ou ao impacto ambiental; da pressão do mercado e da opinião pública sobre o desempenho ambiental do setor produtivo, fato que no Brasil está se realizando. Sendo assim, com as fortes pressões da sociedade, as empresas passaram a ter que apresentar novas alternativas, dentre elas, estabelecer suas políticas internas em função do atendimento à política ambiental. Haja vista que diante da consciência ambiental que a sociedade vem assumindo, as questões que tangem à sustentabilidade do planeta não só passam a ser valorizadas, como também passam a definir como diferenciais competitivos e até mesmo como condição de permanência no mercado. Fato é que, ainda que de forma muito lenta, já está se tornando possível identificar uma nova classe de consumidores que estão caminhando rumo a uma nova consciência social, cultural, política e ambiental, estes consumidores estão criando novos paradigmas, dentre eles, o do desenvolvimento sustentável e por essa razão, de certa forma, surgem como sociedade de controle, a cada dia, estão surgindo os cognominados consumidores verdes. Esses consumidores portam-se mais atentos às ações conservacionistas ambientais, adotadas pelas empresas, buscam produtos que foram elaborados com a concepção

da menor degradação ambiental, do reaproveitamento, do não desperdício, procuram conhecer as políticas ambientais e as ações socioambientais, efetivamente desenvolvidas pelas empresas, para Layrargues (2000, p. 85) apud Pereira & Guimarães(2009), o consumidor verde é:

[...] alguém que faz suas escolhas de compra, levando em consideração não somente qualidade e preço, mas o fato de ser ambientalmente correto, ou seja, para este consumidor o produto não pode ser prejudicial ao ambiente em nenhuma etapa do seu ciclo de vida, pois se acredita que o simples ato da compra determina uma atitude de depreação ou preservação. Assim, transfere-se o ônus da responsabilidade ambiental também para a sociedade.

O consumidor verde é o indivíduo que se propõe a conhecer não só o que consome, mas também como o bem a ser consumido fora produzido, tempo de vida útil do produto e reintegração desse produto ao meio ambiente e, até mesmo, as reais necessidades ou não da compra de um novo produto. São consumidores que antes de simplesmente comprar, observam a conduta da empresa e as certificações do produto e da empresa. Porém, para esses consumidores, ainda existem muitas barreiras a serem transpassadas, suscitam muitas dúvidas quanto à reputação e qualidade dos produtos e serviços, tidos como ambientalmente corretos. Os critérios que caracterizam os produtos não são claros, poucas são as informações, no que tange às questões ambientais e ainda aparece um elemento complicador, algumas empresas usam apelos, fazem marketing ambiental para produtos que na realidade não resguardam as características de qualidade e responsabilidade conservacionista ambiental.

Sendo assim, as empresas precisam fiarem-se em algo que estabeleça os critérios, as exigências, proponham a diferenciação e a fácil identificação dos produtos por parte

dos consumidores. Nesse contexto, como estabelecadores de uma identidade ambiental para os produtos, surgem os selos ambientais, que são uma forma de atestados de garantia de que o produto foi processado e passou por critérios estabelecidos em normas nacionais e internacionais e que, portanto, resguardam relações com a qualidade ambiental. Para atender a essa demanda, os selos ambientais ou rotulagem ambiental, configuram práticas muito recentes à realidade brasileira e a terminologia adotada para caracterizá-los é vasta. Passamos a indicar alguns dos termos de rotulagem que estão sendo empregados, são eles: Ecorótulos ou ecorrótulos, Rótulo ambiental, Rótulo ecológico, Selo verde, Eco-selos, Etiqueta ecológica, ecoetiquetas, Selo ambiental, dentre outros.

Todavia, não se chegam a uma definição única a ser dada aos selos, nota-se que a utilização desses selos está numa crescente e, de certa forma, são dispositivos que podem contribuir na tomada de decisão e implementação de missão e políticas empresariais, assim como, serem definidores na hora da escolha da compra dos produtos pelos clientes. Quanto a essa temática, a Revista Vida Simples-09/2008

apontou que já são mais de 30 certificadoras “verdes” existentes no Brasil. Com referência à matéria publicada na revista citada acima, apresentamos no Quadro 9, a seguir, alguns selos ambientais do mercado adotados por certificadoras terceirizadas.

O Quadro 1 apresentado tem o intento de ilustrar ao leitor alguns dos vários selos existentes e expor um pouco sobre seus objetivos. Todavia, não se pode afirmar que todos os selos existentes foram apresentados, mesmo porque até o término desse trabalho, muitos outros selos deverão surgir no mercado.

Referências

1. Layrargues, P.P. Educação para a gestão ambiental: a cidadania no enfrentamento político dos conflitos socioambientais. In: Loureiro, C.F.B. (Org.). Sociedade e meio ambiente: a educação ambiental em debate. São Paulo: Cortez, 2000, p.85-155.

Wilson de Paula e Silva

E-mail: wsilva.senai@sistemafieg.org.br

Quadro 1. Selos ambientais amplamente aceitos pelo mercado



FSC (Forest Stewardship Council)

O que certifica: áreas e produtos florestais, como toras de madeira, móveis, lenha, papel, nozes e sementes.

Como é: atesta que o produto vem de um processo produtivo ecologicamente adequado, socialmente justo e economicamente viável. Dez princípios devem ser atendidos, entre eles a obediência às leis ambientais, o respeito aos direitos dos povos indígenas e a regularização fundiária.

Outro selo dessa categoria: Ceflor



ISO 14001

O que certifica: sistema de gestão ambiental de empresas e empreendimentos de qualquer setor.

Como é: em sua operação, a empresa deve levar em conta o uso racional de recursos naturais, a proteção de florestas e a preservação da biodiversidade, entre outros quesitos. No Brasil, quem confere essa certificação é a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Ao contrário das demais certificações, não há um selo visível em produtos. Para saber se uma empresa tem o ISO 14001, deve-se consultar seu site ou centro de atendimento ao cliente.

Quadro 1. Selos ambientais amplamente aceitos pelo mercado - CONTINUAÇÃO.

**LEED (Liderança em Energia e Design Ambiental)**

O que certifica: prédios e outras edificações.

Como é: concedido a edificações que minimizam impactos ambientais tanto na fase de construção quanto na de uso. Materiais renováveis, implantação de sistemas que economizem energia elétrica, água e gás e controle da poluição durante a construção são alguns dos critérios.

**Rainforest Alliance Certified**

O que certifica: produtos agrícolas, como frutas, café, cacau e chás.

Como é: trata-se de uma certificação socioambiental. Comprova que os produtores respeitam a biodiversidade e os trabalhadores rurais envolvidos no processo. Com grande aceitação na Europa e nos EUA, é auditado no Brasil pelo Instituto de Manejo e Certificação Florestal e Agrícola (Imaflora).

Outros selos dessa categoria: UTZ Kapeh e Max Havelaar.

**ECOCERT**

O que certifica: alimentos orgânicos e cosméticos naturais ou orgânicos.

Como é: os alimentos processados devem conter um mínimo de 95% de ingredientes orgânicos para serem certificados. Para ganhar um selo de cosmético orgânico, um produto deve ter, ao menos, 95% de ingredientes vegetais e 95% destes ingredientes devem ser orgânicos certificados - no caso de cosméticos naturais, 50% dos insumos vegetais devem ser orgânicos. O selo Ecocert é um só (este ao lado). Mas, por contrato com a certificadora, o fabricante é obrigado a identificar no rótulo se o produto é orgânico ou natural.

**IBD (Instituto Biodinâmico)**

O que certifica: alimentos, cosméticos e algodão orgânicos.

Como é: além de cumprir os requisitos básicos para a produção orgânica (como fazer rotação de culturas e não usar agrotóxicos), garante que a fabricação daquele produto obedeça ao Código Florestal Brasileiro e às leis trabalhistas. Os produtos industrializados devem ter, ao menos, 95% de ingredientes orgânicos certificados - a água e o sal são desconsiderados nesse cálculo tanto para cosméticos quanto para alimentos.

Outros selos dessa categoria: Ecocert, Demeter, CMO (Certificadora Mokiti Okada) e IMO (Institute for Marketecology).

**Procel**

O que certifica: equipamentos eletrônicos e eletrodomésticos.

Como é: o selo do Programa Nacional de Conservação de Energia Elétrica indica os produtos que apresentam os melhores níveis de eficiência energética dentro de cada categoria. Os equipamentos passam por rigorosos testes feitos em laboratórios credenciados no programa.

Quadro 1. Selos ambientais amplamente aceitos pelo mercado - CONTINUAÇÃO.



FSC – Conselho Brasileiro de Manejo Florestal

Certifica as áreas e produtos de manejo florestal. Existem, no Brasil, cinco certificadoras credenciadas pelo FSC. São, pelo menos, 10 critérios básicos para a obtenção, entre eles, manutenção das florestas e direitos das comunidades tradicionais e/ou rurais.



IBD – Instituto Biodinâmica

Certifica alimentos de origem orgânica. Na verdade, são dez selos diferentes que têm objetivos e finalidades diferentes. Desde o selo Demeter, originário da Alemanha, até o Ecosocial, que analisa o comprometimento social na produção.



As certificadoras orientam os produtores interessados para que tomem conhecimento das “normas” de produção orgânica.

Seus inspetores visitam regularmente as propriedades agrícolas, verificando o cumprimento dessas normas e se constatarem que elas foram realmente cumpridas, autorizam aos produtores que utilizem na embalagem do seu produto o “selo de qualidade” da certificadora. A única certeza do consumidor são os selos das certificadoras, cujos inspetores de fato, acompanharam todo o processo produtivo daquela banana, alface, palmito, cacau, açúcar, café, geléia etc.



Fairtrade

É o selo do comércio justo. O respeito ao meio ambiente faz parte dos valores, mas a principal intenção desse selo é criar uma relação justa, solidária e sem atravessadores entre os pequenos produtores. Cria um sistema de commodities para produtos orgânicos ou não, desenvolvidos por pequenos proprietários.



Os selos de advertência

Além dos selos, digamos, “positivos”, existe uma série de determinações para avisar o consumidor do perigo ou suposto dano que esse produto pode causar. É o caso da obrigatoriedade de avisar se o produto tem glúten ou é transgênico, por exemplo. Esse último, aliás, só agora começa a ser adotado, após muita pressão, pelas empresas.

Instruções para Envio de Artigos para a Revista Processos Químicos

Prezado(a) autor(a),

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

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

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

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

- ▶ As referências bibliográficas deverão ser numeradas e todas citadas ao final do artigo. Será utilizada a abreviatura da revista como definida no *Chemical Abstracts Service Source Index* (ver <http://www.cas.org/sent.html>). Caso a abreviatura autorizada de uma determinada revista não possa ser localizada e não for óbvio como o título deve ser abreviado, deve-se citar o título completo. Exemplos de citações:
 1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; J. Indian Chem. Soc. **1990**, *67*, 518.
 2. Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol. **1976**, *19*, 708.
 3. Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; J. Braz. Chem. Soc. **1996**, *7*, 123;
 4. Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; Quim. Nova **2001**, *24*, 473.
 5. Regitz, M. Em *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1990**, cap. 2.
 6. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, **1988**.

- ▶ Espaço duplo entre linhas;

- ▶ Fonte: *Times New Roman* 12;

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

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

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

SOLUÇÕES TECNOLÓGICAS QUE SE ENCAIXAM NA INDÚSTRIA

